

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

N° d'ordre : UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
Série : FACULTE DES SCIENCES EXACTES
 DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE

OPTION : *CHIMIE ANALYTIQUE PHYSIQUE ET ENVIRONNEMENT*

**DEGRADATION DES DIMETHYLPHENOLS (XYLENOLS)
PAR DES CHROMOPHORES PHOTOINDUCTEURS EN
SOLUTION AQUEUSE**

M^{elle} BELAIDI Sihem

Devant Le Jury :

Président	K. DJEBBAR	Pr.	Université des frères Mentouri-Constantine
Rapporteur	T. SEHILI	Pr.	Université des frères Mentouri-Constantine
Examineur	R. DELIMI	Pr.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur	M. F. GHORAB	Pr.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur	M. S. MEDJRAM	Pr.	Université 20 Aout 1955-Skikda
Examineur	N. DEBBACHE	Pr.	Université des frères Mentouri-Constantine

Soutenue le 12 Mars 2015

Remerciements

Je commence par remercier **Mon DIEU** de m'avoir donné la force de mettre à terme cette thèse et d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été effectués au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Constantine des frères Mentouri, sous la direction de Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université de Constantine.

Je saisis cette occasion pour remercier vivement le Pr. T. SEHILI pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir bien voulu diriger ma thèse. Je tiens à lui adresser toute ma gratitude pour m'avoir poussé à conduire ce travail jusqu'à son terme surtout en phase de rédaction. Je le remercie aussi pour sa disponibilité à mon égard ainsi que pour la confiance qu'il m'a témoigné en me donnant la liberté d'action dans la réalisation de ce travail de recherche. J'ai pu apprécier tout au long de mon magister et de mon doctorat ses grandes qualités scientifiques, humaines et culturelles.

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

Monsieur R. DELIMI, Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba m'a fait l'immense plaisir d'accepter d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Que Monsieur M.F. GHORAB, professeur à l'université de Badji Mokhtar de Annaba veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur M. S. MEDJRAM, Professeur à l'université de Skikda pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Il m'est particulièrement agréable d'adresser mes plus vifs remerciements à Madame N. DEBBACHE, Professeur à l'université des frères Mentouri Constantine qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail et pour sa disponibilité et ses conseils durant la réalisation de ma thèse.

Je tiens à remercier ma collègue et amie Madame H. BOUCHELOUKH, Maitre de Conférences à l'université de Jijel pour avoir assuré l'analyse par spectrométrie de masse, qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance.

C'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma sympathie à mes collègues du laboratoire LSTE, pour leur bonne humeur et leur collaboration. Je ne saurai terminer sans souligner le soutien amical et chaleureux de mes amies de tous les jours qui m'ont soutenue durant ce parcours doctoral en particulier Nassira, Lamia et Wassila.

Enfin, je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-1- LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE.....	5
I-1-1- Réactivité des radicaux hydroxyle (OH).....	6
I-1-2- Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyle.....	7
I-1-2-1- Arrachement d'un atome d'hydrogène.....	7
I-1-2-2- Addition électrophile sur une liaison non saturée.....	7
I-1-2-3- Transfert électronique.....	7
I-1-3- Constantes cinétiques de réactions entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques... ..	8
I-1-4- Les radicaux hydroperoxyde et superoxyde.....	11
I-1-5- Réactions parasites infectant l'efficacité des $\cdot\text{OH}$	11
I-1-6- Production des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$).....	12
I-2- LA PHOTOLYSE UV $_{254\text{ nm}}$.....	13
I-2-1- Les rayonnements ultraviolets.....	13
I-2-2- Oxydation des composés organiques par UV $_{254}$	13
I-2-3- Energie transportée par les photons (Relation de Planck).....	13
I-2-4- Etats électroniquement excités et processus de désactivation.....	14
I-2-5- Paramètres fondamentaux influençant la photolyse.....	15
I-3- PROCEDE H$_2$O$_2$/UV.....	15
I-3-1- Influence de certains paramètres sur la dégradation des composés organiques par le couplage H $_2$ O $_2$ /UV	16
I-4- PROCEDE FENTON.....	17
I-4-1- Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	18
I-4-1-1- Effet de la concentration des réactifs – rapport [H $_2$ O $_2$] / [Fe $^{2+}$].....	18
I-4-1-2- Effet de pH.....	18
I-4-1-3- Effet de la température.....	19
I-4-2- Inconvénients du système Fenton.....	19
I-5- PROCEDE PHOTO-FENTON.....	19
I-5-1- Avantages.....	21

I-5-2- Inconvénients.....	21
I-5-3- Oxydation des polluants organiques par le procédé de Fenton et de photo-Fenton	21
I-6- LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE EN PRESENCE DES OXYDES DE FER...	24
I-6-1- Les oxydes de fer.....	24
I-6-2- Classification des oxydes de fer.....	25
I-6-3- Méthodes de caractérisation des oxydes de fer.....	27
I-6-3-1- L'origine de la couleur des oxydes de fer.....	27
I-6-3-2- La Diffraction des Rayons X (DRX)	27
I-6-3-3- La Microscopie électronique.....	28
I-6-3-4- La surface spécifique, la porosité et les dimensions fractales.....	28
I-6-3-5- La Spectroscopie Infrarouge (IR)	28
I-6-4- Propriétés de surfaces des oxydes de fer.....	29
I-6-5- Formation des différents oxydes de fer.....	32
I-6-6- L'hématite (oxyde de fer (III) phase).....	33
I-6-6-1- Propriétés d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible.....	34
I-6-6-2- Spectre d'absorption UV-visible de l'hématite	35
I-6-6-3- Influence des particules de l'hématite sur leurs propriétés optiques.....	36
I-6-6-4- Morphologie de l'hématite.....	37
I-6-7- Dissolution des oxydes de fer.....	38
I-6-8- Mécanisme de dissolution des oxydes de fer dans les acides organiques.....	38
I-6-8-1- Adsorption de ligands organiques à l'interface du système.....	39
I-6-8-2- Dissolution non-réductrice.....	39
I-6-8-3- Dissolution réductrice.....	40
I-6-8-4- Facteurs affectant la voie réductrice.....	41
I-6-9- Facteurs affectant le mécanisme de dissolution.....	42
I-6-9-1- pH de la solution aqueuse initiale.....	42
I-6-9-2- La température.....	43
I-6-9-3- La capacité de chélation des acides polycarboxyliques.....	43
I-6-9-4- Effets photochimiques.....	43
I-6-10- Résultats antérieurs relatifs à la dissolution des oxydes de fer	43
I-6-11- Photoréactivité des oxydes de fer.....	44
I-6-12- Photoréactivité des oxydes de fer en présence des acides (poly)carboxyliques.....	46
I-6-13- Procédé oxyde de fer – oxalate- UV.....	48

I-7- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	50
----------------------------------------------	-----------

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

II-1- PRODUITS ET REACTIFS	67
II-1-1- Oxyde de fer.....	67
II-1-2- Réactifs et solvants.....	67
II-2- PREPARATION DES SOLUTIONS.....	68
II-3- DISPOSITIFS D'IRRADIATION.....	69
II-3-1- Irradiation monochromatiques à 254 nm.....	69
II-3-2- Irradiation polychromatique (300 nm < } _{irr} < 450 nm).....	70
II-4- DEMARCHE EXPERIMENTALE.....	71
II-4-1- En milieu homogène.....	71
II-4-2- En milieu hétérogène.....	71
II-5- METHODES DE DOSAGE CHIMIQUE.....	71
II-5-1- Dosage du Fe(II).....	71
II-5-2- Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	72
II-5-3- Demande chimique en oxygène (DCO).....	73
II-6- TECHNIQUES ANALYTIQUES.....	74
II-6-1- Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	74
II-6-2- Chromatographie liquide à haute performance HPLC.....	75
II-6-3- Spectrométrie de masse	75
II-7-IRRADIATION EN LUMIERE NATURELLE.....	76

CHAPITRE 3 : PHOTOTRANSFORMATION DES XYLENOLS EN PHASE

HOMOGENE

III-1- ETUDE DES DIMETHYLPHENOLS EN SOLUTION AQUEUSE.....	77
III-1-1- Propriétés physico-chimiques des diméthylphénols.....	77
III-1-2- Caractéristiques spectrales des diméthylphénols.....	78
III-1-2-1- Spectre UV-Visible des diméthylphénols.....	78
III-1-2-2- Spectre de masse des diméthylphénols.....	79
III-2- PHOTOLYSE UV₂₅₄ ET COUPLAGE UV₂₅₄ /H₂O₂.....	80
III-2-1- Photolyse des diméthylphénols par irradiation UV à 254 nm.....	80

III-2-2- Evolution du pH en cours d'irradiation à 254 nm.....	81
III-2-3- Influence du pH sur la dégradation du 3,5-DMP à 254 nm	82
III-2-4- Conclusion.....	84
III-3- PHOTOLYSE DU 3,5-DMP PAR COUPLAGE UV₂₅₄ /H₂O₂.....	84
III-3-1- Oxydation du 3,5-DMP par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité.....	84
III-3-2- Oxydation du 3,5-DMP par couplage H ₂ O ₂ / UV.....	85
III-3-3- Optimisation de la dose du H ₂ O ₂	86
III-3-4- Conclusion.....	87
III-4- OXYDATION DU 3,5-DMP PAR LE PROCEDE DE FENTON	88
III-4-1- Expériences préliminaires.....	88
III-4-2- Effet de la concentration initiale de H ₂ O ₂	89
III-4-3- Effet de la concentration initiale de Fe ²⁺	91
III-4-4- Effet du pH initial	92
III-5- OXYDATION DU 3,5-DMP PAR LE PROCEDE DE PHOTO-FENTON.....	94
III-6- ETUDE DE LA MINERALISATION.....	95
III-7- COMPARAISON DES PERFORMANCES DES PROCÉDÉS ETUDIÉS.....	97
III-8- CONCLUSION.....	99
III-9- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	100

CHAPITRE 4 : PHOTOTRANSFORMATION DES XYLENOLS EN PHASE HETEROGENE

IV-1- CARACTERISATION DE L'OXYDE DE FER NATUREL.....	103
IV-1-1- Situation du gite.....	103
IV-1-2- Nature minéralogique.....	104
IV-1-3- Préparation de l'oxyde de fer.....	104
IV-1-4- Diffraction des rayons X (DRX).....	105
IV-1-5- Analyse par Fluorescence X.....	106
IV-1-6- Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	107
IV-1-7- Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR).....	108
IV-1-8- Mesure de la surface spécifique (BET).....	109
IV-1-9- Détermination du point de charge nulle pH _{PZC}	109
IV-2- COMPORTEMENT DE L'HEMATITE NATURELLE EN SOLUTION AQUEUSE.....	110

IV-2-1- Dissolution de l'oxyde de fer naturel en solution aqueuse.....	110
IV-2-2- Dissolution de l'oxyde de fer naturel par l'acide chlorhydrique.....	111
IV-2-3- Dissolution de l'oxyde de fer naturel par l'acide oxalique.....	113
IV-2-4- Photodissolution de l'oxyde de fer naturel par l'acide oxalique.....	114
IV-2-4-1- Effet de la concentration de l'acide oxalique	115
IV-2-4-2- Effet du pH.....	116
IV-2-4-3- Effet de la température	117
IV-2-4-4- Effet de la présence du 2,6-DMP	118
IV-2-5- Conclusion.....	120
IV-3- ETUDE PHOTOCHEMIE DU SYSTEME 2,6-DMP – OXYDE DE FER...	121
IV-3-1- Etude thermique du système 2,6-DMP – oxyde de fer naturel	121
IV-3-2- Cinétique de dégradation photocatalytique du 2,6-DMP.....	122
IV-3-3- Influence du pH	123
IV-3-4- Conclusion.....	124
IV-3-5- Activation du système hématite /2,6-DMP /UV par les acides carboxyliques.....	125
IV-3-5-1- Photodégradation du 2,6-DMP dans le système Hématite – carboxylate.....	125
IV-3-5-2- Formation du fer (II).....	126
IV-3-6- Dégradation du 2,6-DMP sous irradiation solaire en présence de l'oxyde de fer	127
IV-3-6-1- Mécanisme de la photodégradation du 2,6-DMP.....	128
IV-3-7- Etude photochimie du 2,6-DMP dans le système hématite naturelle -TiO ₂ en lumière solaire.....	129
IV-3-8- Conclusion.....	130
IV-4- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	131

CHAPITRE 5 : PHOTODEGRADATION DU 2,6-DMP EN PRESENCE DE L'OXYDE DE FER NATUREL ET L'ACIDE OXALIQUE

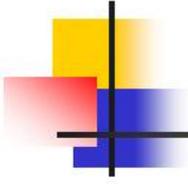
V-1- DEGRADATION DU 2,6-DMP EN PRESENCE DE L'ACIDE OXALIQUE ET L'OXYDE DE FER NATUREL SOUS IRRADIATION ARTIFICIELLE.....	135
V-1-1- L'effet de la concentration de l'acide oxalique.....	135
V-1-1-1- Formation du Fe(II).....	137
V-1-1-2- Formation de peroxyde d'hydrogène.....	138
V-1-2- Effet de la dose de l'oxyde de fer naturel.....	139
V-1-3- Effet de la concentration du 2,6-DMP.....	140

V-1-4- Effet de l'isopropanol.....	141
V-1-5- Effet de la valeur initiale du pH	142
V-1-6- Variation du pH dans le système (2,6-DMP – oxalate – oxyde de fer).....	143
V-1-7- Effet de la variation du pH sur la dégradation du 2,6-DMP	145
V-1-8- Effet de l'oxygène.....	146
V-1-9- Effet de différents anions inorganiques.....	147
V-1-9-1- Effet des ions chlorures et sulfates.....	147
V-1-9-2- Effet des ions carbonate/bicarbonates.....	150
V-1-9-3- Effet de des ions inorganiques présents dans l'eau de la ville.....	152
V-1-10- Effet de la température.....	154
V-1-11- Effet du peroxyde d'hydrogène.....	156
V-1-12- Photoégradation des xylénols dans le système (oxyde de fer- oxalate).....	157
V-1-13- Influence du type d'oxydes de fer sur la photodégradation du 2,6-DMP en présence d'oxalate.....	159
V-2- PHOTODEGRADATION DU 2,6-DMP DANS LE SYSTEME OXYDE DE FER NATUREL – OXALATE – LUMIERE SOLAIRE.....	161
V-3- DEGRADATION DU 2,6-DMP DANS LE SYSTEME OXYDE DE FER – OXALATE DANS L'EAU DE LA VILLE SOUS IRRADIATION SOLAIRE.....	163
V-4- ETUDE DE LA MINERALISATION.....	165
V-5- COMPARAISON DE L'EFFICACITE DES PROCEDES EN PHASE HETEROGENE.....	165
V-6- ETUDE ANALYTIQUE DU 2,6-DMP DANS LE SYSTEME OXYDE DE FER – OXALATE – UV_{365 nm}.....	166
V-6-1- Identification des sous-produits par GC-MS.....	168
V-6-2- Interprétation des spectres de masses.....	170
V-6-3- Proposition du mécanisme de dégradation.....	176
V-6-3-1- Hydroxylation du cycle aromatique.....	177
V-6-3-2- Dimérisation.....	178
V-6-3-3- Ouverture du cycle aromatique.....	179
V-7- CONCLUSION.....	180
V-8- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	182
CONCLUSION GENERALE	187

Liste des abréviations

POA	Procédés d'oxydation avancée
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
3,5-DMP	3,5-diméthylphénol
2,6-DMP	2,6-diméthylphénol
2,4-DMP	2,4-diméthylphénol
2,5-DMP	2,5-diméthylphénol
GC-MS	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
pK _a	Constante d'acidité
ns	nanoseconde
V	Volt
E°	Potentiel standard d'oxydo-réduction
ESH*	Electrode Standard à Hydrogène
k	Constante de vitesse
M ⁻¹ .s ⁻¹	Litre/Mole seconde
	Longueur d'onde
UV	Ultra-violet
	Rendement quantique
K _s	Constante de stabilité
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
BET	Brunauer-Emmet-Teller
IR	Spectroscopie Infrarouge
ATD	Analyse Thermique Différentielle
PZC	Point de Charge Zéro
L	Ligant
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
e ⁻	électron
h ⁺	trou positif

EDTA	Acide éthylènediaminotétraacétique
DL ₅₀	Dose Létale 50
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
m/z	Masse/charge
I ₀	Flux incident
C _{ox}	Concentration en acide oxalique
R	Facteur de corrélation
k _{app}	Constante de vitesse apparente
Eq.	Equation
t _{1/2}	Temps de demi-vie
DCO	Demande chimique en oxygène
T	Température
MeOH	Méthanol



CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1- LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération des techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale des polluants en CO₂, H₂O et composés inorganiques.

Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent [40] que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques.

Toutes les POA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$, pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyle sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyle avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre 10^6 et 10^{10} mol.L⁻¹.s⁻¹ [40].

L'inconvénient de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés. Pour des concentrations en carbone organique supérieures à 5 g/L, il devient peu intéressant d'utiliser des POA. On pourra alors privilégier l'oxydation par voie humide, voire pour une charge organique très importante, l'incinération de l'effluent. Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyle, l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le Tableau I-1 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I-1 : Différents procédés d'oxydation avancée

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

I-1-1- Réactivité des radicaux hydroxyles (OH)

Le radical hydroxyle est parmi les oxydants connus le plus puissant avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu alcalin fort, les radicaux HO[•] existent sous leur forme basique conjuguée : le radical O^{•-} (pK_a = 11,9) réagissant plus lentement par attaque nucléophile [41]. Aux pH plus acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile (Eq. I-1).



Le temps de demi-vie des radicaux HO[•] est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [42]. Les vitesses de réaction entre les radicaux HO[•] et les composés organiques sont très rapides, de l'ordre de 10⁶-10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹ [43].

Tableau I-2 : Potentiel standard d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide (T= 25°C) [44] *ESH : Electrode Standard à Hydrogène.

Réaction	E° (V/ESH*)	N°
XeF + e ⁻ → Xe + F ⁻	3,4	(I-2)
2OF ₂ (g) + 4H ⁺ + 4e ⁻ → O ₂ (g) + 4HF	3,29	(I-3)
OH + H⁺ + e⁻ → H₂O	2,70	(I-4)
OH + e⁻ → OH⁻	2,33	(I-5)
O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2,07	(I-6)
H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2 H ₂ O	1,77	(I-7)
HClO ₂ + 3H ⁺ + 4e ⁻ → Cl ⁻ + H ₂ O	1,57	(I-8)
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51	(I-9)
HO ₂ + H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂	1,44	(I-10)
Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	1,36	(I-11)
O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	1,23	(I-12)

D'autres oxydants tels que XeF et OF₂ ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous formes réduites et de leur propension à former des trihalométhane cancérogènes [45]. Par contre, les oxydants non halogénés et non métalliques (HO•, O₃, H₂O₂), sont attractifs pour les traitements de l'eau.

I-1-2- Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyle

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle •OH est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques et organométalliques essentiellement par 3 mécanismes différents :

I-1-2-1- Arrachement d'un atome d'hydrogène

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H,



Le radical libre R• réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO•, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant organique [41]:



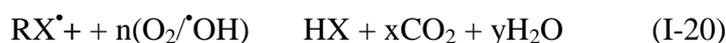
I-1-2-2- Addition électrophile sur une liaison non saturée

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.



I-1-2-3- Transfert électronique

Ce mode d'action des •OH conduit à l'ionisation de la molécule. Contrairement aux composés inorganiques le transfert d'électron ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.



Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes (attaque *ipso*), conduisant à la génération des phénols correspondants. Atkinson et al. [46] ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est 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.

I-1-3- Constantes cinétiques de réactions entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques

La connaissance des constantes cinétiques de réaction est essentielle pour prévoir les taux d'oxydation et l'efficacité des différents POA. Si beaucoup de données cinétiques sont disponibles pour les réactions entre les $\cdot\text{OH}$ et les substrats organiques dans l'eau, il y a néanmoins une pénurie en ce qui concerne les constantes cinétiques d'oxydation des polluants environnementaux. La cinétique de la réaction des radicaux hydroxyle sur les composés organiques (réaction d'initiation) est régie par une loi cinétique d'ordre 2 selon la réaction I-21, S étant le substrat organique.



La constante de vitesse de cette réaction peut être déterminée par la méthode de cinétique compétitive en mettant en compétition le substrat de constante k_S à déterminer avec un composé de référence dont la constante cinétique est connue. Dans le cas où l'on admet que la dégradation des deux composés S (substrat) et S' (composé de référence) ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les équations I-22 et I-23.

$$-d[\text{S}]/dt = k_S [\cdot\text{OH}][\text{S}] \quad (\text{I-22})$$

$$-d[\text{S}']/dt = k_{S'} [\cdot\text{OH}][\text{S}'] \quad (\text{I-23})$$

L'intégration et le rapport des équations (I-22) et (I-23) donnent l'équation (I-24) :

$$\ln([\text{S}]_0 / [\text{S}]_t) = k_S / k_{S'} \times \ln([\text{S}']_0 / [\text{S}']_t) \quad (\text{I-24})$$

La constante $k_{S'}$ étant connue, la pente du graphe $\ln([\text{S}]_0 / [\text{S}]_t)$ en fonction de $\ln([\text{S}']_0 / [\text{S}']_t)$ permet la détermination de k_S .

Avec les composés aromatiques ou oléfiniques, les radicaux hydroxyle ont un comportement électrophile et réagissent facilement sur des liaisons insaturées. Ils peuvent aussi réagir avec les composés inorganiques présents dans les eaux ou avec les réactifs utilisés dans le traitement des eaux (Tableau I-3) par différents mode d'action.

Tableau I-3 : Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de $\cdot\text{OH}$ avec des composés minéraux et organiques. [47-49].

Composé	k (M ⁻¹ .s ⁻¹)
CO ²⁺	8 × 10 ⁵
HSO ₄ ⁻	3,5 - 17 × 10 ⁵
H ₂ O ₂	2,7 × 10 ⁷
Fe ²⁺	3,2 × 10 ⁸
Cu ²⁺	3,5 × 10 ⁸
Ag ⁺	1,2 × 10 ¹⁰
ClO ⁻	8,8 × 10 ⁹
Cl ⁻	4,3 × 10 ⁹
Benzene	7,8 × 10 ⁹
Chlorobenzene	4 × 10 ⁹
Trichloroéthylène	4 × 10 ⁹
Aromatique	10 ⁸ – 10 ¹⁰
Phénols	10 ⁹ – 10 ¹⁰
Acide oxalique	0,014 × 10 ⁸
Acide formique	1,3 × 10 ⁸
Acide acétique	0,2 × 10 ⁸

Le mécanisme d'addition des radicaux hydroxyle sur les composés aromatiques aboutit à la formation de radicaux cyclohexadiényles. Les positions en *ortho* et *para* d'un substituant électro-donneur sont attaquées de préférence. Les cinétiques de dégradation définies dans une gamme très variable dépendent essentiellement de la nature du composé mis en jeu. En général, l'oxydation des composés minéraux présente des valeurs de constantes cinétiques faibles comparées à celles des composés organiques.

En présence d'oxydants comme O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , les dérivés aromatiques hydroxylés vont subir des réactions d'oxydation conduisant finalement à la formation des composés aliphatiques suite à l'ouverture du squelette aromatique. Glaze et al. [50] estiment que la concentration des radicaux hydroxyle lors de la dégradation de la matière organique reste très faible. Elle varie entre 10^{-10} et 10^{-12} mol L⁻¹.

Le mode d'action du radical hydroxyle le plus dominant sur les alcools aliphatiques est l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le carbone lié au groupement alcool. Ceci est lié à l'effet inductif donneur du groupement alkyle qui stabilise le radical formé [50]. Il faut aussi noter que les radicaux hydroxyle ne réagissent pas sur les composés dépourvus d'atomes d'hydrogène et d'insaturation. La figure I-1 résume la dégradation de la matière organique par les radicaux hydroxyles selon deux cas :

- ❖ en absence d'oxygène, on assiste à des réactions de propagation, de terminaison et d'oxydo-réduction après oxydation de la matière organique par les radicaux $\cdot OH$
- ❖ en présence d'oxygène, des radicaux peroxy se forment par réaction entre les radicaux $R\cdot$ et O_2 . Ils réagissent soit avec les radicaux hydroperoxyde et superoxyde pour donner des chaînes sans rupture des liaisons carbone-carbone, soit entre eux-mêmes par réaction terminale ou par un mécanisme redox pouvant libérer de l'oxygène.

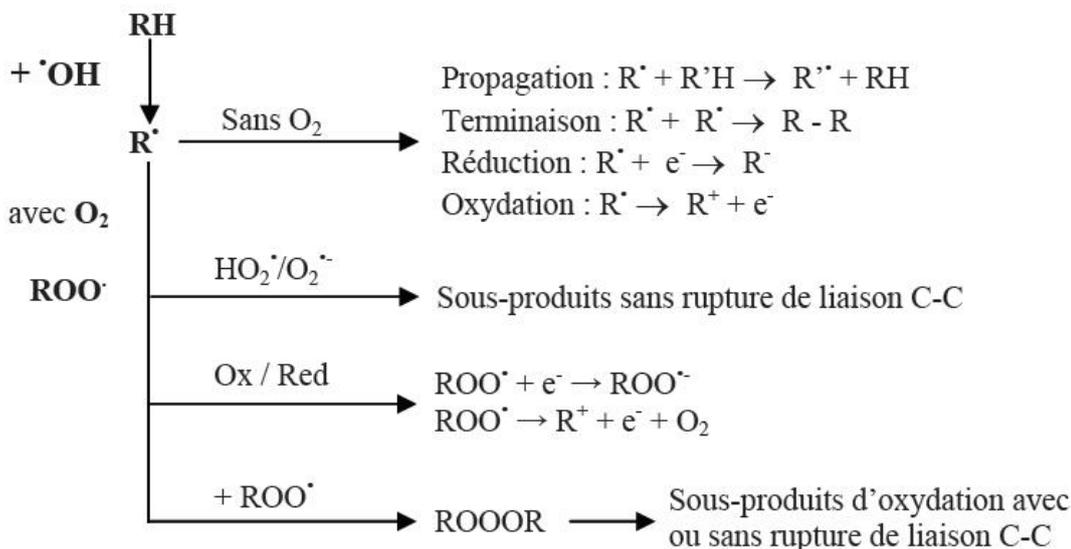
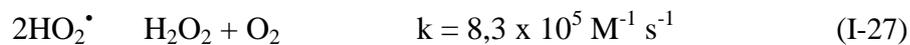
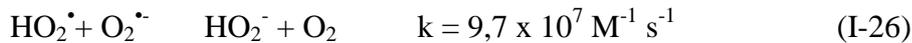


Figure I-1 : Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle [51].

I-1-4- Les radicaux hydroperoxyde et superoxyde

Les radicaux hydroperoxyde HO_2^\bullet et superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ constituent un couple acido-basique (Eq. I-25). Ils sont formés, entre autres, lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau, de la décomposition de ROO^\bullet , de la réduction électrochimique du dioxygène (électro-Fenton) ou encore par réaction de HO^\bullet avec H_2O_2 .

Dans l'eau, la recombinaison des radicaux HO_2^\bullet conduit à la formation de H_2O_2 et de l'oxygène (Eq. I-27) [52]. La réaction de HO_2^\bullet avec sa base conjuguée (Eq. I-26) est encore plus efficace.



A l'instar des radicaux peroxyde, les radicaux hydroperoxyde et superoxyde sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des composés organiques que le radical HO^\bullet . L'ion superoxyde n'est pas un bon oxydant en raison de l'instabilité de l'anion peroxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) résultant. Cependant, ils peuvent réduire ROO^\bullet en ROOH et l'ion superoxyde possède un pouvoir réducteur suffisamment fort ($E^\circ(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0.16 \text{ V/NHE}$) pour permettre la réduction de quinones [53].

I-1-5- Réactions parasites infectant l'efficacité des $\bullet\text{OH}$

Les réactions des radicaux $\bullet\text{OH}$ avec les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, [47]), ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de formation des $\bullet\text{OH}$ et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques présents dans la matrice ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, Fe^{II}) et /ou les réactifs eux-mêmes (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques (Tableau I-4).

Tableau I-4 : Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire [47,54-58].

Réactions	k (M ⁻¹ .s ⁻¹)	N°
$\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3\cdot$	$8,5 \times 10^6$	(I-28)
$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2\cdot}$	$3,9 \times 10^8$	(I-29)
$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2\cdot} + \text{H}^+$	1×10^{12} (pK _a =10,33)	(I-30)
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	1×10^{12} (pK _a =6,35)	(I-31)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4\cdot + \text{HO}^-$	2×10^4	(I-32)
$\cdot\text{OH} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{PO}_4^{2\cdot}$	1×10^7	(I-33)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$	(I-34)
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{HO}^-$	$7,5 \times 10^9$	(I-35)
$\cdot\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{Fe}^{3+}$	$3,2 \times 10^8$	(I-36)
$\cdot\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9$	(I-37)
$\cdot\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{OH}^-$	$4,3 \times 10^9$	(I-38)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7$	(I-39)

I-1-6- Production des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)

Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyle sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits *in situ* de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons plus en détail les différents types de POA qui ont fait la base de ce travail:

- ❖ En phase homogène, le procédé H₂O₂/UV et les POA à base de fer (Fenton et photo-Fenton);
- ❖ la photocatalyse hétérogène à base d'un oxyde de fer naturel et en présence d'acide oxalique.

Avant d'entamer nos expériences avec les procédés d'oxydation avancée utilisés dans ce travail, une étude sur la photolyse directe à 254 nm de nos substrats a été réalisée et de ce fait nous présentons brièvement les notions de principe d'irradiation par le rayonnement UV-254 nm utilisé dans la chimie photolytique.

I-2- LA PHOTOLYSE UV ₂₅₄ nm

I-2-1- Les rayonnements ultraviolets

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

La figure I-2 montre la classification des rayonnements UV en fonction de longueur d'onde [59]. Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm), UV-C (280-200 nm) et UV vacuum (200-100 nm).

A partir d'une longueur d'onde inférieure à 380 nm (dans la zone UV-A), le rayonnement UV peut activer les réactions photocatalytiques (par exemple avec TiO₂). Les UV-B et UV-C peuvent être utilisés dans le domaine de la désinfection de l'eau et de l'air.

Rayons X		UV-C	UV-B	UV-A	Visible
	Formation d'ozone	Destruction des bactéries	Antirachitique	Brunissant	
	100 nm	200 nm	280 nm	315 nm	400 nm

Figure I-2 : Spectre des rayons Ultraviolet et leurs effets.

I-2-2- Oxydation des composés organiques par UV₂₅₄

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés.

I-2-3- Energie transportée par les photons (Relation de Planck)

La valeur de l'énergie transportée par un photon (ou par un quantum de radiation) est donnée par la relation de Planck [60]:

$$E = h \nu = hc / \lambda = h c \nu' \text{ (Joule.photon}^{-1}\text{)} \quad \text{(I-40)}$$

h : Constante de Planck = 6,6256 10⁻³⁴ (J.s.photon⁻¹)

c : Vitesse de la lumière = 2,9979 10⁸ (m.s⁻¹)

ν: Fréquence de la radiation (s⁻¹)

ν' : Nombre d'onde (m^{-1})

λ : Longueur d'onde de la radiation (m).

La valeur de l'énergie transportée par N photons ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$) est alors égale à

$E = N hc / \lambda$ en Joule.Einstein⁻¹ (1 Einstein = 1 mole de photons)

En remplaçant h, C et N par leurs valeurs respectives, l'énergie transportée par N photons est égale à $E = 1,197 \cdot 10^{-4} / \lambda$ (kJ.Einstein⁻¹).

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

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

I-2-4- Etats électroniquement excités et processus de désactivation

A l'état fondamental, les électrons dans une molécule sont répartis dans des orbitales moléculaires de plus basse énergie. Chaque orbitale moléculaire, contient au plus deux électrons dont les spins sont appariés, c'est-à-dire antiparallèles (règle d'exclusion de Pauli, état de spin : +1/2 et -1/2).

Lors de l'absorption d'un photon, un électron est transféré de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO) à la plus basse orbitale moléculaire vacante (BV). Pour cela, l'énergie du photon doit au moins être égale à : $E = h \nu = E_{(BV)} - E_{(HO)}$

Dans une même molécule, plusieurs transitions électroniques sont possibles avec des probabilités variables (multiplicité de spin, transitions électroniques) et l'énergie acquise par une molécule électroniquement excitée peut être dissipée par diverses voies (processus photophysiques des désactivations non radiatives ou radiatives, transformation photochimique avec formation de sous-produits primaires).

Le premier principe de la photochimie indique que pour provoquer une réaction photochimique d'un composé irradié à la longueur d'onde, il faut que la molécule absorbe à cette longueur d'onde (on va ainsi provoquer une transition électronique).

La molécule dans son premier état excité va se désactiver pour évacuer l'excès d'énergie apportée par l'absorption de la lumière. Les différents modes de désactivation sont résumés dans le diagramme classique de Jablonski.

I-2-5- Paramètres fondamentaux influençant la photolyse

Les paramètres fondamentaux impliqués dans les processus de photolyse sont le coefficient d'absorption molaire du composé étudié et le flux photonique utilisé.

Le coefficient d'absorption molaire ϵ , est exprimé par la loi de Beer Lambert pour une longueur d'onde donnée, $D = \epsilon l [C]$ (I-41)

Où :

D : Absorbance (ou Densité optique) à une longueur d'onde ;

[C] : concentration de l'espèce qui absorbe (en mol.L⁻¹) ;

l : trajet optique de la solution traversée par la lumière (en cm) ;

ϵ : coefficient d'absorption molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Le flux photonique incident caractérise la puissance de la lampe. Il est mesuré par actinométrie. Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie du flux incident (I_0) est absorbée (I_a), une partie est réfléchi (I_r) et une partie est transmise (I_t) :

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (I-42)$$

Le rapport du flux absorbé au flux incident est appelé facteur d'absorption (α) :

$$\alpha = I_a / I_0 = 1 - 10^{-D} \quad (I-43)$$

L'efficacité d'une réaction photochimique, c'est-à-dire la capacité des photons à provoquer une modification physique ou chimique du composé, est déterminée par le rendement quantique (ϕ). Celui-ci est défini comme le rapport du nombre de moles de réactif consommé ou de produit formé (n), pendant un temps d'irradiation t à la longueur d'irradiation, au nombre de moles de photons absorbés (N_a) pendant le même temps.

$$\phi = n / N_a \quad (I-44)$$

A une longueur d'onde donnée, il est possible de relier la vitesse de photolyse du composé C au flux photonique absorbé par la solution et au rendement quantique selon la relation suivante [60] :

$$d[C] / dt = \phi I_a = \phi I_0 (1 - 10^{-D}) \quad (I-45)$$

Différents cas de figure peuvent alors être distingués en fonction de la valeur de l'absorbance.

I-3- PROCEDE H₂O₂/UV

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC (254nm) [61] ou de l'UVA (365 nm) [62,63]. Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C [64].

Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule de H₂O₂ selon la réaction (I-46) :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en conditions basiques [65] mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé aussi que la décomposition pouvait être plus rapide en conditions acides [66]. Le procédé est donc très dépendant du pH. Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de H₂O₂ en deux radicaux OH.

I-3-1- Influence de certains paramètres sur la dégradation des composés organiques par le couplage H₂O₂/UV

Le procédé H₂O₂/UV est intéressant car relativement peu coûteux comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H₂O₂ reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV. De plus, ce système offre l'avantage d'une grande mobilité, ce qui permet de l'installer pour une courte période sur un site donné. Cependant plusieurs paramètres influent sur l'efficacité de ce procédé :

- Le pH joue un rôle important et complexe dans le système de couplage H₂O₂ /UV [67,68]. En effet, le pK_a de H₂O₂ est de 11,7 et à partir de pH 8,5-8,7, l'effet de la présence de HO₂⁻ est significatif. Il y a donc deux effets antagonistes:
 - l'augmentation de la vitesse d'oxydation du composé organique due à l'accélération de la réaction de photolyse de HO₂⁻ (k(HO₂⁻) = 240 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et k(H₂O₂) = 18,6 L.mol⁻¹.cm⁻¹), donc à l'augmentation de la production de radicaux OH ;
 - la diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique compte tenu de la compétition plus élevée de la réaction des radicaux OH avec HO₂⁻, puisque la constante de vitesse du radical OH avec l'ion HO₂⁻ est 100 fois plus grande qu'avec la molécule de peroxyde d'hydrogène.
- La concentration en peroxyde d'hydrogène est évidemment importante. Par exemple, pour un pH et une concentration en composé organique donnés, la vitesse d'oxydation du 4-chlorophénol augmente avec les concentrations initiales en H₂O₂ [69-70].

- L'oxygène dissous joue également un rôle essentiel dans le mécanisme. Les travaux de Leiner et al. [71] sur la photolyse de quatre acides organiques aliphatiques en présence du peroxyde d'hydrogène montrent ce rôle essentiel de l'oxygène dissous.
- La présence de carbone minéral (couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) est connue comme ayant un effet inhibiteur de l'efficacité de dégradation des composés organiques. Par exemple, les travaux de [Daneshvar et al. [72] montrent que la présence de sels minéraux (NaCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3) diminue la vitesse de dégradation du 4-nitrophénol. Ces mêmes auteurs mentionnent que l'ajout d'ion Cl^- conduit également à une légère diminution de la vitesse de l'abattement du 4-nitrophénol.
- la configuration des réacteurs (I_0 , L , V , ...) peut jouer également un rôle important, notamment la puissance de la lampe.

I-4- PROCEDE FENTON

Fenton décrit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [55]. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [56-58, 73]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [74] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- les radicaux hydroxyle produits dans l'équation (I-47) réagissent très rapidement;
- les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement;
- les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Les radicaux hydroxyle réagissent très rapidement sur les composés organiques pour conduire à leur minéralisation. Mais ce procédé, comme il sera expliqué au paragraphe suivant, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène et peut augmenter les coûts de traitement.

I-4-1- Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

I-4-1-1- Effet de la concentration des réactifs – rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [76]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

I-4-1-2- Effet de pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,8 et 3,2 (Figure I-3) [77]. En effet, en dessous du pH 2,8 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

- la formation de complexe ferreux;
- l'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 (réaction de fenton) [78];
- l'accroissement à faible pH du rôle de piège à radicaux du peroxyde d'hydrogène.

Pour des valeurs de pH plus élevées (>4), les ions ferriques précipitent sous forme de hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux $\cdot OH$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

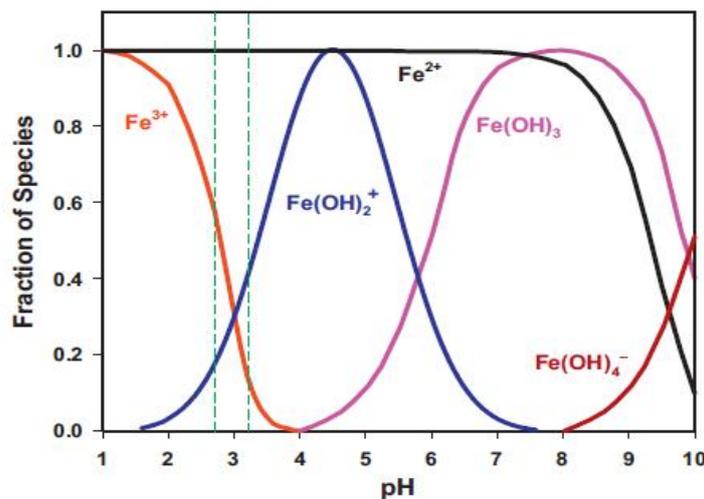


Figure I-3 : Espèces du fer en solution aqueuse en fonction du pH, Les lignes pointillées indiquent un intervalle de pH optimal (2,8 à 3,2) pour la réaction de Fenton [77].

I-4-1-3- Effet de la température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [79].

I-4-2- Inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients :

- l'absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par la réaction : $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$) d'où son ajout continu en cours de traitement;
- la nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH;
- l'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés ;
- la production de boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

I-5- PROCEDE PHOTO-FENTON

Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation [80-85]. 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. Dans les conditions optimales de pH (pH : 3-4), l'ion fer(III) se trouve en grande partie sous forme $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400$ nm nettement mieux que l'ion Fe^{3+} . La réduction photochimique de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ en solution aqueuse permet de produire des $\bullet\text{OH}$ supplémentaires d'une part, et de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part :



La vitesse de photoréduction de Fe(III) ainsi que la vitesse de production des radicaux $\bullet\text{OH}$ dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH car les diverses espèces de fer ferrique ne présentent pas la même photo-réactivité. Les valeurs de rendement quantiques pour les différentes spéciations du fer ferriques sont présentées dans le tableau I-5.

Tableau I-5 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyle par irradiation UV-visible de solution de Fe(III) [86,87].

(nm)	Espèces	(Rendement quantique de production de $\cdot\text{OH}$)
254	Fe^{3+}	0,065
313	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	0,100 – 0,200
360	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	0,017

Il convient également de signaler que la plupart de ces données sont issues de travaux réalisés par irradiation visible et ayant pour objectif de mieux comprendre la chimie des milieux aquatiques. Par rapport au réactif de Fenton, l'irradiation UV réalisée dans le procédé photo-Fenton permet d'obtenir une régénération plus rapide de Fe(II). Les ions ferreux formés par photoréduction du Fe(III) (Equation I-49) participent ensuite à la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ via la réaction de Fenton (Equation I-50). Le peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm pour induire la formation du radical hydroxyle. Le rendement quantique de photolyse de H_2O_2 est égal à 1 à 254 nm. Ces valeurs ne sont pas fonction du pH. Bien que le rendement quantique de formation de $\cdot\text{OH}$ par photolyse de H_2O_2 ($\phi = 1$) soit beaucoup plus élevé que par photoréduction de Fe(III) ($\phi = 0,07$ à 254 nm), la vitesse de production du radical hydroxyle est beaucoup plus rapide par photoréduction de Fe(III) car le fer ferrique absorbe beaucoup plus les photons que H_2O_2 à 254 nm ($\epsilon(\text{Fe(III)}) : 1500 \text{ à } 3500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 : 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Lors de la mise en œuvre du procédé photo-Fenton, nous pouvons considérer que les principales voies de production de $\cdot\text{OH}$ seront (Figure I-4) :

- photoréduction directe du Fe(III);
- photolyse de H_2O_2 (cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de l'absorption des photons par le fer ferrique et d'autre part de sa faible vitesse de photolyse);
- réaction de Fenton : réaction entre H_2O_2 et les ions Fe(II) formés par photoréduction du Fe(III).

Où A est le micropolluant à dégrader.

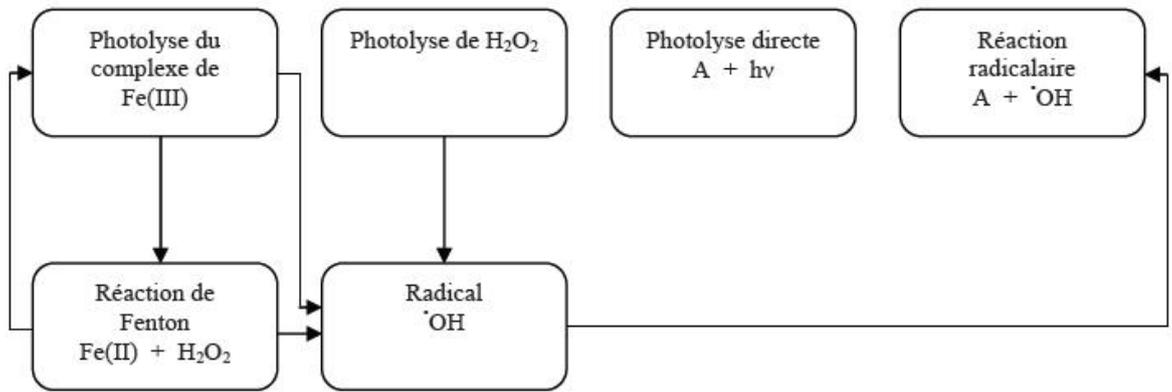


Figure I-4 : Schéma des réactions chimiques lors de la réaction de Photo-Fenton [88].

I-5-1- Avantages

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivants :

- un apport supplémentaire de radicaux $\cdot\text{OH}$ par la photoréduction du Fe^{3+} (complexe ferrique $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$);
- une production *in situ* d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton;
- une minimisation de la réduction des $\cdot\text{OH}$ par le Fe^{2+} puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré *in situ* [89];

I-5-2- Inconvénients

Un des inconvénients de cette technique est l'apport continu d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie et l'énergie électrique consommée est à prendre en compte.

I-5-3- Oxydation des polluants organiques par le procédé de Fenton et de photo-Fenton

L'oxydation par le réactif de Fenton ou photo-Fenton a été largement appliquée au traitement des eaux usées des divers industries, l'industrie de l'huile d'olive [90], les industries textiles [91], les usines de pâte à papier [92], les installations de transformation de liège [93], les déchets des boues [94], le lixiviat des décharges [95,96] et des sols contaminés [97-99].

Le tableau I-6 représente les travaux les plus récents utilisant le procédé Fenton/photo-Fenton pour la dégradation de quelques polluants organiques. Nous présentons les conditions expérimentales ainsi que les résultats importants observés dans le travail bibliographique.

Tableau I-6 : Travaux les plus récents utilisant le procédé de Fenton et de photo-Fenton pour la dégradation de quelques polluants organiques.

Composés/procédé/Ref	Conditions expérimentales	Résultats
Phénol 2-chlorophenol (2-CP) 2-nitrophenol (2-NP) Procédé : Fenton Ref : Siedlecka et al. (2005) [100]	<ul style="list-style-type: none"> - Volume du réacteur : 2 L - T° ambiante - [Phénol] = 2,66 mM, [2-CP] = 1,95 mM, [2-NP] = 1,8 mM, - [H₂O₂]/[composés phénoliques] = 0,2-3,5 - [Fe²⁺]/[composés phénoliques] = 0,01/1 - Temps de réaction : 24 heures 	La Présence des anions chlorures et sulfates influence la dégradation du phénol, 2-CP et 2-NP. Une plus grande résistance des intermédiaires formés a été observée. La biodégradabilité du phénol a été améliorée par la présence de chlorures.
2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP) Procédé : Fenton Ref : Ranjit et al. (2008) [101]	<ul style="list-style-type: none"> - Volume du réacteur : 600 ml, - T° ambiante - [2,4-DCP] = 200 mg/L - [H₂O₂] = 300-580 mg/L - [Fe²⁺] = 10-20 mg/L - Gamme de pH = 2,5-7 - Temps de réaction : 2 heures 	La concentration optimale des réactifs de Fenton sont de 20 mg/L pour le Fe ²⁺ et 580 mg / L pour le H ₂ O ₂ à un pH de 2,5. Environ 70% de la dégradation du 2,4-DCP a été observée. Les études cinétiques ont montré que la dégradation de 2,4-DCP suit une cinétique du pseudo premier ordre.
Catéchol Procédé : Fenton Ref : Lofrano et al. (2009) [102]	<ul style="list-style-type: none"> - Volume du réacteur : 500 ml, - T° ambiante - [Catéchol] = 110 mg/L - [H₂O₂] = 75-700 mg/L - [Fe²⁺] = 75- 600 mg/L - le pH a été ajusté à 3 - Temps de réaction : 30 min 	Une élimination de la DCO de 83% a été obtenu après 30 minutes de réaction avec un rapport H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ égale à 600/500 (w/w). La DCO est réduite à forte concentration de Fe ²⁺ et H ₂ O ₂ . L'analyse par GC / MS a montré que l'élimination complète de la catéchol est obtenu avec un rapport de H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ de 2000/500 (w/w) après 30 minutes de réaction.
Phénol Procédé : Fenton Ref : Jiang et al. (2010) [103]	<ul style="list-style-type: none"> - Volume du réacteur : 1 L, - En présence de O₂ à T° ambiante - [H₂O₂] = 0 - 5Mm - [Fe²⁺] = 0-1mM - [Fe³⁺] = 0 -1 mM - Gamme de pH : 1-7 	A faible concentration du fer, la réaction de Fenton est plus efficace que la réaction de like-Fenton en termes de dégradation du phénol et de décomposition de H ₂ O ₂ . Pour le procédé Fenton, la gamme de pH la plus efficace est de 2,5 à 6,0, tandis que la réaction de like-Fenton a été limitée à une gamme étroite de pH de 2,8 à 3,8

<p>Orange II Procédé : photo-Fenton Ref : Maezono et al. (2011) [104]</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Volume du réacteur : 300 ml, - T° ambiante - λ (irradiation) = 352 nm - [Orange II] = 30- 120 mg/L - [H₂O₂] = 0– 250 mg/L - [Fe²⁺] = 0 - 8 mg/L - Gamme de pH = 3 - 9 - Temps de réaction : 2 heures 	<p>La coumarine a été appliquée comme piège à radicaux $\cdot\text{OH}$ pour estimer leur concentration. Au stade initial de décoloration de l'Orange II, la concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ augmente rapidement (phase I), puis elle diminue après avoir atteint une concentration maximale (Phase II). La diminution de la concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ commence lorsque la décoloration totale de l'Orange est atteinte, et la concentration de H₂O₂ devient relativement faible.</p>
<p>Ofloxacin (OFX) Triméthoprim (TMP) Procédé : photo-Fenton Ref : Michael et al. (2012) [105]</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Volume du réacteur : 85,4 L - La température ainsi que le flux du rayonnement solaire sont enregistrées en continu. - [OFX]= [TMP] 100 mg /L - [H₂O₂] = 25-100 mg /L - [Fe²⁺] = 5 mg/ L - pH : 2,8 - 2,9 et 7 - 8 	<p>La dégradation de l'OFX et de la TMP avec le procédé photo-Fenton solaire suit une cinétique de pseudo-premier ordre. L'élimination complète des OFX et TMP a été réalisée avec 75 mg/L de H₂O₂ au bout de 180 minutes. La vitesse de dégradation des substrats est beaucoup plus faible à pH =7 qu'à pH acide.</p>
<p>diméthylsulfoxyde (DMSO) Procédé : Fenton, photo-Fenton, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton Ref : De luna et al. (2013) [106]</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Volume du réacteur : 4 L, - T° ambiante - [DMSO] = 5 mM - [H₂O₂] = 5–40 mM - [Fe²⁺] = 1- 3 mM - Gamme de pH = 1 - 3 - Temps de réaction : 2 heures 	<p>Le procédé photoelectro-Fenton est le plus efficace pour la dégradation et la minéralisation du DMSO. Les ions inorganiques inhibent la dégradation du DMSO dans l'ordre suivant PO₄³⁻ > F⁻ > Cl⁻. Une dégradation de 100% a été atteinte sous les conditions suivantes : pH = 2, [Fe²⁺] = 2,14 mM, [H₂O₂] = 27mM et une densité de courant de 1,5A après 120 minutes.</p>
<p>Reactive bleu 181 (RB 181) Procédé : Fenton et sono-Fenton Ref : Basturk et al. (2014 [107])</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Volume du réacteur : 100 ml, - T° ambiante - [RB 181] = 50 mg/L - [H₂O₂] = 10–250 mg/L - [Fe²⁺] = 10-50 mg/L - Gamme de pH = 2 - 6,4 - Temps de réaction : 30 min 	<p>Les conditions optimales sont : [Fe²⁺] = 30 mg /L, [H₂O₂] = 50 mg /L, pH = 3 pour le procédé Fenton et [Fe²⁺] = 10 mg /L, [H₂O₂] = 40 mg /L pH = 3 pour le processus Sono-Fenton. Bien que, les résultats ont montré que le système de Fenton (Fe²⁺ /H₂O₂) seul est efficace pour la décoloration du RB 181, une amélioration considérable a été observée dans le système combinée Sono-Fenton.</p>

I-6- LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE EN PRESENCE DES OXYDES DE FER

Pour surmonter les inconvénients du procédé Fenton en milieu homogène, certaines tentatives ont été faites pour développer des catalyseurs hétérogènes, préparés en incorporant des ions de fer ou des oxydes de fer en des supports poreux [108-111]. Dans de tels cas, l'oxydation peut potentiellement se produire par l'intermédiaire des ions ferreux et ferriques libérés en solution ou par des réactions qui ont lieu entre des solutés et des espèces liés à la surface.

Ainsi, de nombreuses études ont été faites pour trouver des systèmes hétérogènes efficaces, différents types de matières solides peuvent être utilisés en tant que catalyseurs hétérogènes. Parmi ces études, Ravikumar et al. [112] Kong et al. [113], Valentine et al. [114] ont observé que divers contaminants organiques dans l'eau ou dans le sol peuvent être oxydés par le peroxyde d'hydrogène en présence d'oxyde de fer minéral. Ces auteurs ont montré que l'efficacité catalytique pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène et des polluants cibles dépend des caractéristiques spécifiques des oxydes de fer. Une autre alternative utilise les oxydes de fer en présence des acides carboxyliques. Selon la littérature des travaux sur l'élimination des contaminants avec les systèmes UV-A / oxydes de fer / carboxylates ont été étudiés. Ainsi, l'acide oxalique, citrique et tartrique ont été utilisés en présence des oxydes de fer et sous irradiation UV afin d'améliorer l'élimination de contaminants tels que les colorants, les herbicides, le benzène, etc..., à travers la formation et la photodécomposition des complexes fer-carboxylate qui améliorent la génération des radicaux libres oxydants [115-118]. Ces procédés sont d'un grand intérêt car les acides carboxyliques tels que l'acide oxalique, sont généralement des produits intermédiaires ou finaux de l'oxydation des contaminants organiques par les radicaux hydroxyles dans l'eau [119]. En outre, l'utilisation d'oxydes de fer comme photocatalyseurs est recommandée en raison de leur abondance sur la croûte terrestre.

I-6-1- Les oxydes de fer

Appartenant à la famille des oxydes, les oxydes de fer sont des composés chimiques qui associent l'oxygène et le fer. En fonction de leur degré d'oxydation, on peut distinguer trois catégories d'oxydes de fer : l'oxyde ferreux, l'oxyde magnétique et l'oxyde ferrique. La couleur de l'oxyde de fer donne un indice relativement précis sur la qualité du drainage d'un sol. En réalité, les oxydes de fer sont composés soit d'oxydes, des hydroxydes ou des oxy(hydroxy)des, mais dans les paragraphes qui suivent, ils sont désignés collectivement

comme des oxydes de fer. Ils 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 [120,121]. 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 % [122].

La figure I-5 représente la distribution normale des oxydes de fer dans la nature et leurs rôles communs.

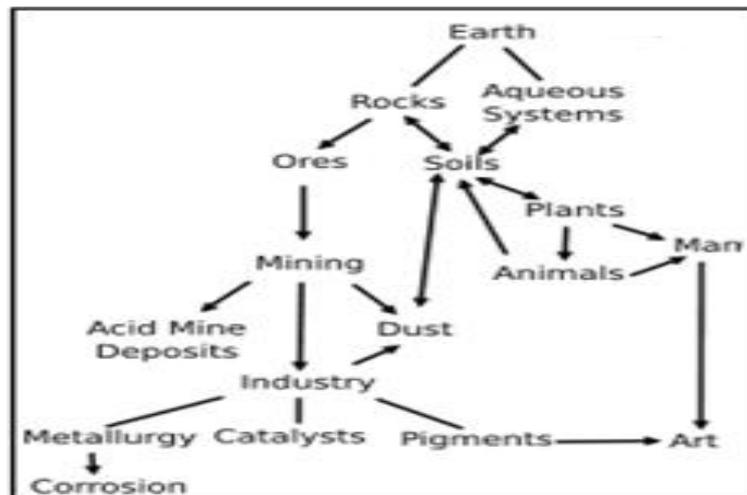


Figure I-5 : La distribution et l'application des oxydes de fer [123]

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 afin de réguler la distribution des nutriments aux plantes (Phosphore, nitrates, sélénium) [124]. 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 et matériaux de base pour la constitution d'aimants permanents. Les pigments contenant de l'oxyde de fer sont employés dans les enduits et comme colorants dans les céramiques, le verre, les plastiques, le caoutchouc.... etc.

I-6-2- Classification des oxydes de fer

Il existe dix-sept types d'oxydes et hydroxydes de fer connus [125]. La classification de ces composés se fait de plusieurs façons, selon le nombre d'oxydation du fer (fer divalent, trivalent ou mixte divalent-trivalent), selon la formule chimique (oxyde, hydroxyde ou

oxy(hydroxy)de) et enfin selon la nature bidimensionnelle ou tridimensionnelle de la structure cristalline. Les seize oxydes de fer classés selon leurs formules chimiques sont présentés dans le Tableau I-7. Les oxydes de fer naturels comprennent une combinaison d'un ou plusieurs oxydes ferreux ou ferriques et des impuretés, telles que du manganèse, de l'argile, ou des matières organiques. Les oxydes de fer synthétiques peuvent être produits de différentes manières, y compris la décomposition thermique des sels de fer; la précipitation pour produire des oxydes jaunes, rouges, bruns et noirs ; et la réduction des composés organiques par le fer pour produire des oxydes jaunes et noirs [126]. Les différents types d'oxydes de fer peuvent se transformer de l'un à l'autre par hydratation /déshydratation et / ou par oxydation/réduction partielle par voie thermique ou sous pression. Comme il est connu l'octaèdre est la structure minéralogique de base des oxydes de fer, dans cette structure, chaque atome de fer est entourée par un atome d'oxygène et / ou des ions hydroxyde [127]. Comme il est indiqué dans le tableau I-7, les oxydes de fer(III) et les oxy(hydroxy)des de fer(III) se distinguent par les différentes lettres grecques : α , β , γ et δ , qui symbolisent les différents polymorphes.

Tableau I-7 : Oxydes de fer d'origine naturelle [128]

Oxydes –hydroxydes et hydroxydes		Oxydes	
Goethite	-FeOOH	Hématite	-Fe ₂ O ₃
Lepidocrocite	-FeOOH	Magnétite	Fe ₃ O ₄ (Fe ^{II} Fe ^{III} O ₄)
Akaganeite	-FeOOH	Maghemite	- Fe ₂ O ₃
Schwertmannite	Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O	-	- Fe ₂ O ₃
-	-FeOOH	-	ϵ - Fe ₂ O ₃
Feroxyhyte	'-FeOOH	Wüstite	FeO
High pressure	FeOOH		
Ferrihydrite	Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O		
Bernalite	Fe(OH) ₃		
-	Fe(OH) ₂		
Rouille verte	Fe _x ^{III} Fe _y ^{II} (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻) _z A ⁻ = Cl ⁻ ; ½ SO ₄ ²⁻		

Généralement, dans la nature, les oxydes de fer sont représentés par une variété de minerais qui s'étendent des cristallins aux amorphes. Des exemples des premiers incluent l'hématite et

la goethite, et les derniers incluent le ferrihydrite, la schwertmannite, le feroxyhyte, et "la rouille verte" [129].

I-6-3- Méthodes de caractérisation des oxydes de fer

Il existe différentes méthodes pour identifier et caractériser les oxydes de fer. La plupart d'entre elles sont non-destructive, i. e. l'oxyde reste inchangé tout en étant examiné. Ces méthodes impliquent la spectroscopie, la diffraction des rayons X, la magnétométrie et la microscopie. D'autres méthodes, telles que la dissolution et l'analyse thermique détruisent l'échantillon en cours d'examen.

I-6-3-1- L'origine de la couleur des oxydes de fer

Une des caractéristiques la plus frappante des oxydes de fer est la couleur. Elle varie du violet, rouge, brun, orange, jaune, noir, et même bleu-vert (de la rouille verte). La couleur est causée par l'absorption de la lumière dans le domaine visible du spectre électromagnétique, c'est à dire entre environ 400 nm (rouge) et environ 700 nm (violet). Les énergies de photons correspondants sont 1,8 à 3,1 eV [130]. Dans cette gamme d'énergie, la lumière peut interagir avec les électrons de valence des oxydes de fer par un transfert de charge oxygène-métal (OMCT) [130]. Excité par l'énergie d'un photon, un électron de valence du ligand (ions O^{2-} ou OH^-) peut occuper temporairement une orbitale vide du cation Fe^{3+} . Un tel transfert est assimilable à une réaction d'oxydo-réduction, mais il n'y a pas alors de puits de potentiel suffisamment profond pour qu'il y ait réaction et il y a rapidement retour de l'électron à l'état fondamental. Cette transition, appelée transfert de charge, n'est soumise à aucune règle de sélection. Elle ne dépend que du recouvrement des orbitales, c'est-à-dire du degré de covalence de la liaison. Elle est donc très intense et explique le fort pouvoir colorant de ces oxydes de fer. Ces transferts de charges correspondent à l'absorption des photons de la lumière visible les plus énergétiques, situés dans le domaine des faibles longueurs d'onde (en dessous de 590 nm). Le violet et le bleu sont ainsi absorbés et les ocres apparaissent donc soit jaune soit rouge selon la longueur d'onde à partir de laquelle les photons ne sont plus absorbés [131].

I-6-3-2- La Diffraction des Rayons X (DRX)

Un minéral est défini par sa structure, c'est à dire par la disposition régulière des atomes dans l'espace. Seules les méthodes, par conséquent, qui reflètent la structure sont capables de fournir une identification non ambiguë d'un oxyde particulier. En général, les méthodes de diffraction satisfont à cette fin et la diffraction des rayons X (XRD), la plus commune de ces

méthodes, est essentielle pour l'identification et le contrôle de la pureté du produit [130]. La taille minimale requise pour qu'un cristal puisse diffracter les rayons X est de l'ordre de quelques cellules unitaires (environ 2-3 nm). En plus de la phase d'identification, la diffraction des rayons X donne des informations sur la taille des cristaux (et donc la zone de surface) et la perfection cristalline, les paramètres structuraux (longueurs des bords de cellule unitaire) et le degré de substitution de Fe par d'autres cations trivalents (substitution isomorphe) [130].

I-6-1-3-3- La Microscopie électronique

La microscopie électronique est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière elle permet d'identifier la taille des cristaux et la morphologie du solide. Il existe plusieurs techniques, la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) qui permet de visualiser les franges du réseau. La microscopie électronique à balayage (MEB) produit des images en trois dimensions avec un grossissement modéré, alors que la microscopie électronique à transmission (TEM), fournit des images des cristaux en deux dimensions d'une taille allant de quelques nm à un ou deux μm [130].

I-6-3-4- La surface spécifique, la porosité et les dimensions fractales

Les caractéristiques essentielles des solides à grains fins, tels que les oxydes de fer, incluent la surface spécifique, la porosité et la structure fractale [130]. La procédure standard de mesure de ces propriétés est la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [132]. Ceci dépend du fait que, si un gaz est mis en contact avec une poudre solide (adsorbant), à une température proche de la température de condensation du gaz, les molécules de gaz peuvent former une monocouche sur la surface à partir de laquelle la surface spécifique peut être calculée si la surface occupée par une molécule de gaz est connue. La méthode BET mesure la surface totale du solide et le volume totale des pores [130].

I-6-3-5- La Spectroscopie Infrarouge (IR)

Pour les oxydes de fer, la spectroscopie (IR) fournit un moyen rapide d'identification. Il permet de détecter des traces de (1-2%) de goethite dans un échantillon d'hématite. En outre, de faibles niveaux d'impuretés résultant d'un lavage insuffisant, par exemple les nitrates dans la ferrihydrite (bande à 1384 cm^{-1}) et du carbonate dans la goethite (bandes vers 1300 et 1500 cm^{-1}) peuvent être détectés [130]. La spectroscopie IR, se base sur l'absorption de l'énergie des photons ($h\nu$) pour l'excitation des vibrations moléculaires. Avec l'absorption d'une faible

énergie dans le domaine de 0,8 à 500 μm , différentes vibrations mécaniques des atomes ou groupes fonctionnels sont excitées dans une molécule.

Les critères diagnostiques majeurs pour les oxydes de fer communs obtenus avec ces méthodes sont assemblés dans le Tableau I-8.

Tableau I-8 : Les critères diagnostiques majeurs des oxydes de fer [130].
Ex : Exothermique ; En : Endothermique

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

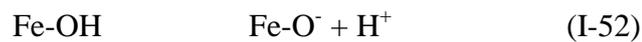
I-6-4- Propriétés de surfaces des oxydes de fer

La chimie structurale des oxydes de fer est très riche et diversifiée. En raison de la grande différence des conditions physico-chimiques de l'environnement (par exemple, l'acidité, les conditions d'oxydo-réduction, l'activité bactérienne, la température, la salinité et la présence

de ligands organiques ou inorganiques), pratiquement toutes les phases d'oxyde de fer peuvent être trouvés dans le milieu naturel.

Les groupes hydroxyle de surface (résultant de l'adsorption de l'eau ou de OH structural), sont les groupes fonctionnels des oxydes de fer. Ils sont des entités chimiquement réactives sur la surface du solide dans un environnement aqueux. Ils possèdent une double paire d'électrons ainsi qu'un atome d'hydrogène dissociable, qui leur permettent de réagir avec les acides et les bases. Les oxydes de fer sont donc amphotères [133].

En général, la surface des particules des oxydes métalliques est électriquement chargée et fortement hydratée [134]. Ces caractéristiques sont à l'origine des propriétés physico-chimiques de ces oxydes. La charge des surfaces des oxydes est établie par la dissociation (ionisation) des groupes hydroxyle de surface. La situation correspond à l'adsorption ou à la désorption des protons, selon le pH des solutions. Ces réactions, peuvent être traitées en tant qu'équilibre acide-base. Les groupes Fe-OH peuvent donner et accepter un proton comme le montrent les réactions de dissociation suivantes [133] :



dénote les groupes de surface.

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.

Les valeurs de pK_a des oxydes de fer varient habituellement de 5 à 10. Des différences considérables sont observées dans les valeurs reportées pour différents échantillons d'un oxyde particulier (Tableau I-9). La figure I-6, représente la distribution des groupes hydroxyles sur la surface d'un oxyde de fer.

Tableau I-9 : Constantes d'acidité des oxydes et oxyhydroxydes de fer [130].

Oxyde	pK_{a1}	pK_{a2}
Hématite	5,8 – 8,86	10,1 – 11,1
Magnetite	5,6	-
Goethite	4,2 – 7,47	9 – 11,11
Lepidocrocite	5,7 – 6,45	7,7 – 8,3
Ferrihydrite	6,6 – 7,29	8,12 – 9,1

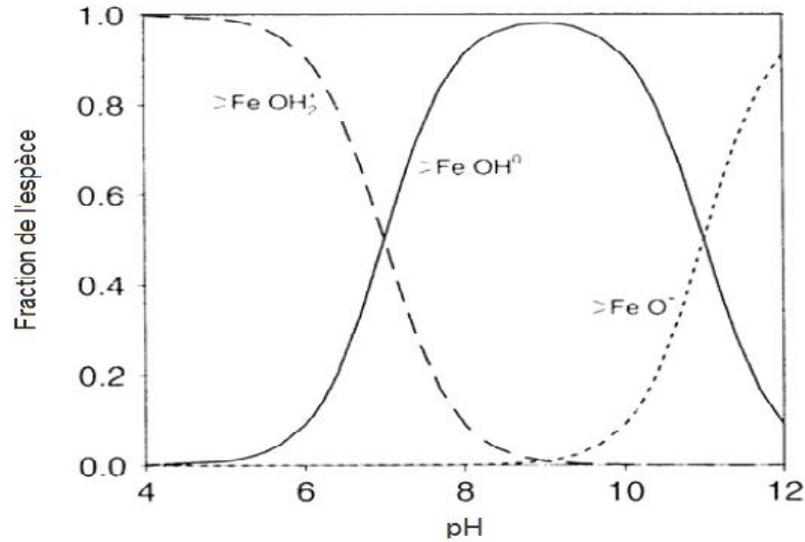


Figure I-6: Distribution des groupes positifs, négatifs et neutres sur la surface d'un oxyde de fer ($pK_{a1} = 7,09$; $pK_{a2} = 11,11$) [133].

Une autre propriété de surface, le point de charge zéro (PZC) qui est une caractéristique importante car il représente une estimation de son acido-basicité [135]. Par définition, le PZC correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique s'annule [136,137].

En d'autre terme, il s'agit du pH pour lequel les espèces $[H^+]$ et $[OH^-]$ 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 ($pH > PZC$), négative ($pH < PZC$) ou nulle lorsque $pH = PZC$. 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. Les valeurs du PZC des oxydes de fer sont influencées par plusieurs facteurs. Les plus importants sont la température et la présence des ions étrangers dans le système. En général, les oxydes de fer ont leurs PZC dans la gamme de pH (6-10) (Tableau I-10).

Tableau I-10 : Valeurs de PZC des oxydes et oxyhydroxydes de fer ([133])

Oxyde	PZC
Goethite	7,5 – 9,38
Lepidocrocite	6,7 – 7,45
Akaganeite	7,2
Ferrihydrite	7,8 – 7,9
Hématite	7,5 – 9,5
Magnetite	6,4 – 7,1

I-6-5- Formation des différents oxydes de fer

Bien que l'on connaisse bien les méthodes de synthèse des oxydes de fer [130], les détails des mécanismes qui régissent une voie de synthèse particulière, sont encore mal compris. Essentiellement, la formation implique deux mécanismes fondamentaux: (i) précipitation directe des solutions contenant du Fe(II) ou du Fe(III), (ii) transformation d'un précurseur d'oxyde de fer, soit par un processus de dissolution/ précipitation ou via une transformation à l'état solide impliquant des réarrangements internes dans la structure du précurseur solide. En général, Les oxydes de fer amorphes agissent en tant que précurseurs des oxydes cristallins.

L'hématite et la goethite sont des phases importantes dans les couches aquifères des sols et des eaux de surface [138]. Ils sont thermodynamiquement les oxydes de fer les plus stables dans des conditions aérobies [130].

Par exemple l'hématite se forme par différentes voies, en maintenant des solutions de sels de Fe(III) à des températures proches de 100°C (hydrolyse forcée) [139], à partir de la ferrihydrite en milieu aqueux à un pH aux environ de 7, par une transformation à l'état solide à des températures élevées de divers oxy(hydroxy)des de fer à travers une déshydroxylation combinée et / ou une réorganisation interne, par oxydation de la magnétite et par la décomposition thermique des sels de fer et des chélates.

La figure I-7 illustre les principales voies de formation et de transformation des oxydes de fer et qui peuvent être résumé comme suit [123]:

- hydrolyse des solutions de sels de Fe(III) à différentes températures et différentes valeurs de pH;
- oxydation de solutions de sels de Fe(II) suivie d'une hydrolyse ;
- décomposition thermique des chélates métalliques ;

- Transformation thermique des phases solides à l'état sec ou en solution ;
- réactions de dissolution / précipitation.

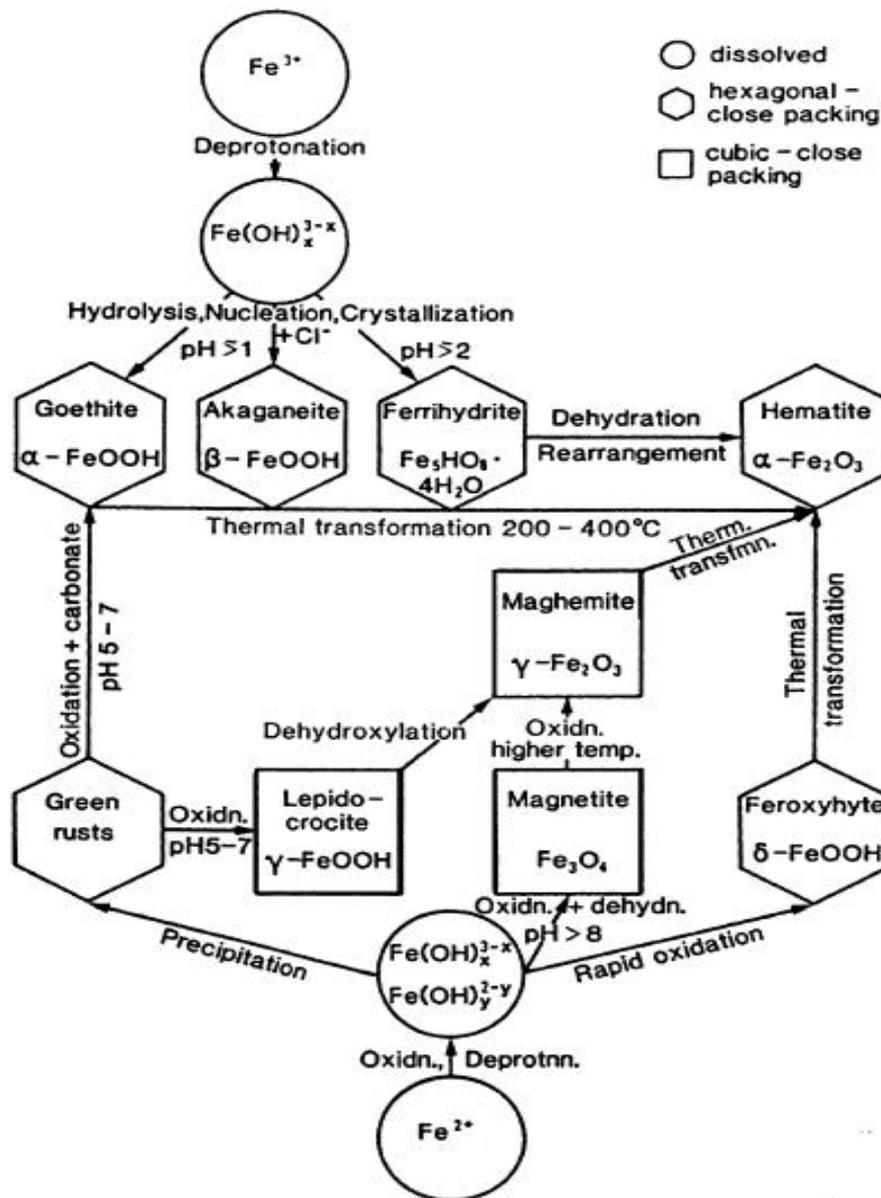


Figure I-7 : Schéma des différentes méthodes de formation et de transformation des oxydes de fer [123].

I-6-6- L'hématite (oxyde de fer (III) phase)

L'hématite (α -Fe₂O₃) est le plus stable des oxydes de fer d'un point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et pression. De couleur rouge, l'hématite est composée d'oxyde de fer(III). Elle cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon (Al₂O₃) et appartient au groupe d'espace R-3cH (Figure I-8). Ses paramètres de

maille sont $a = b = 0,5038(2)$ nm et $c = 1,3772(12)$ nm. La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations Fe^{3+} occupent les $2/3$ des sites octaédriques. Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O^{2-} .

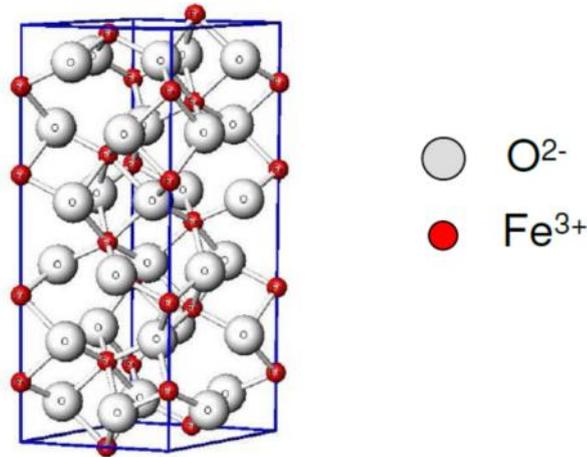


Figure 1-8 : Structure cristallographique de l'hématite.

I-6-6-1- Propriétés d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible

L'appréhension des propriétés optiques d'absorption de l'hématite passe par celle de sa structure électronique. La structure électronique des cations Fe^{3+} composant l'hématite est $[\text{Ar}] 3d^5$. Dans l'atome isolé (non lié), les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_z^2$) sont dégénérés. Ces orbitales se trouvent donc toutes au même niveau d'énergie. Lorsque l'atome est placé d'un environnement octaédrique, les six ligands (O^{2-} dans le cas de l'hématite) créent un champ électrostatique entraînant une levée de dégénérescence des orbitales 3d (Figure I-9 gauche). Les orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ sont dégénérées en un triplet de basse énergie t_{2g} et les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_z^2$ sont dégénérées en un doublet de haute énergie e_g . Les niveaux d'énergie t_{2g} et e_g sont eux-mêmes séparés en sous-niveaux t_{2g} et e_g (Figure I-9 droite).

La structure électronique des ligands O^{2-} est $[\text{He}] 2s^2 2p^6$. Les orbitales 2p de l'oxygène sont situées à des niveaux énergétiques inférieurs à ceux des orbitales 3d de Fe^{3+} (Figure I-9 droite). Ainsi, la structure de bande de l'hématite a été décrite comme suit [140, 141]. La bande de conduction serait composée des orbitales 3d vides (t_{2g} et e_g) du fer alors que la bande de valence serait composée des orbitales 3d remplies du fer ($(t_{2g})^3$ et $(e_g)^2$) et des orbitales 2p non liantes de l'oxygène, ces dernières étant majoritairement situées à un niveau énergétique inférieur (Figure I-9 droite). La différence d'énergie entre la bande de

valence et la bande de conduction serait de 2,2 eV (564 nm), ce qui correspondrait aux valeurs de bande interdite mesurées expérimentalement par photocourant [142]. L'absorption à cette longueur d'onde serait faible car elle implique une transition localisée interne au fer de type dd interdite. Des transitions plus intenses de type transfert de charge entre les orbitales non liantes de l'oxygène et les orbitales du fer ont également lieu.

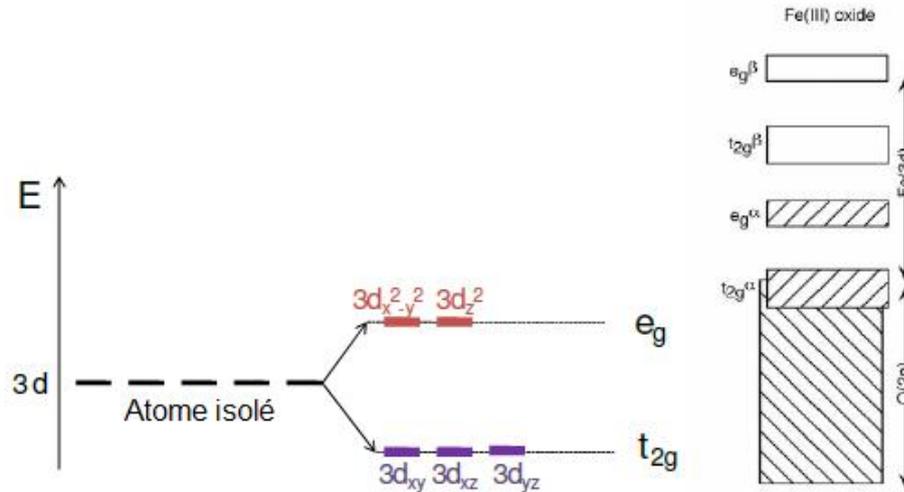


Figure I-9 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique (gauche) et structure de bande de l'hématite (droite, [143]).

I-6-6-2- Spectre d'absorption UV-visible de l'hématite

Le spectre d'absorption UV-visible de l'hématite est en fait composé de plusieurs bandes d'absorption dans les domaines de l'UV et du visible [142,144,145]. Marusak et al. [142] ont étudié les propriétés d'absorption de couches minces d'hématite orientées selon la direction (110). Dans l'UV, des bandes d'absorption situées à environ 223, 257, 315 et 375 nm ont été rapportées. Dans le visible, des bandes situées à environ 420, 490, 535 et 600 nm ont été observées. Les auteurs ont noté un bon accord entre leurs résultats expérimentaux et les transitions électroniques de l'hématite calculées par la méthode « Self-consistent field X scattered wave » (SCF-X), par Tossel et al. en 1973 [146].

D'après Marusak et al., les bandes situées à 223 et 257 nm seraient dues à un transfert de charge entre les orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau e_g du fer. Les bandes situées à 315 et 375 nm seraient quant à elles dues à un transfert de charge entre les orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau t_{2g} du fer. Dans l'UV, les transitions électroniques observées sont donc dues à des transferts de charge entre les orbitales 2p de

l'oxygène et les orbitales 3d du fer. Dans le visible, les bandes situées à 420 et 490 nm seraient dues respectivement à des transitions localisées au sein des niveaux énergétiques e_g et t_{2g} .

I-6-6-3- Influence de la taille des particules d'hématite sur leurs propriétés optiques

Similairement aux oxydes de titane, zinc et cérium, les propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible sont fortement dépendantes de la forme et de la taille des particules. Zeng et al. [147] ont ainsi observé un décalage des pics d'absorption vers les courtes longueurs d'onde avec la longueur des nanotiges d'hématite diminuant (Figure I-10 gauche). Ce décalage des pics vers les courtes longueurs d'onde est accompagné d'une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Plus récemment, Lian et al. [145] ont également étudié l'effet de la forme et de la taille sur les propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible. Qu'elles soient de forme sphérique ou cubique, les particules de taille micrométrique s'avèrent moins intéressantes que les particules nanométriques pour des applications potentielles de filtration des UV. En effet, la capacité d'atténuation de la lumière des microparticules semble égale voire supérieure dans le visible que dans l'UV (Figure I-10 droite). Les nanoparticules d'hématite sont plus performantes que les nanotiges pour l'atténuation des UV. Les nanotiges sont cependant plus transparentes dans le domaine du visible.

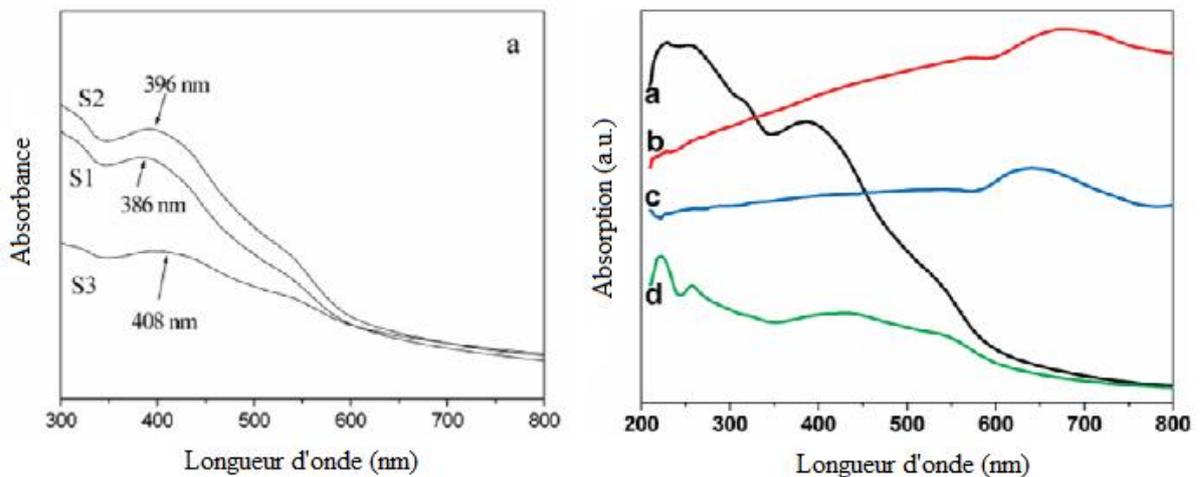


Figure I-10 : A gauche : Spectres d'absorption UV-visible de nanotiges d'hématite de différentes tailles (S1 : 20-30 nm de diamètre et 40-50 nm de longueur, S2 : 20-30 nm de diamètre et 30-40 nm de longueur, S3 : 30-40 nm de diamètre et 700-800 nm de longueur) [147]. A droite : Spectres d'absorption UV-visible de particules d'hématite de différentes tailles et formes (a : nanoparticules, b : microsphères mésoporeuses, c : microcubes, d : nanotiges poreuses) [145].

I-6-6-4- Morphologie de l'hématite

En général les cristaux de l'hématite sont rhomboédriques, lamellaires et arrondis (Figure I-11). Les plaques varient en épaisseur et peuvent être rondes, hexagonales ou de formes irrégulières. Dans des conditions hydrothermiques ces trois morphologies prédominent successivement lorsque la température diminue [148]. Les principales formes sont données dans le tableau I-11.

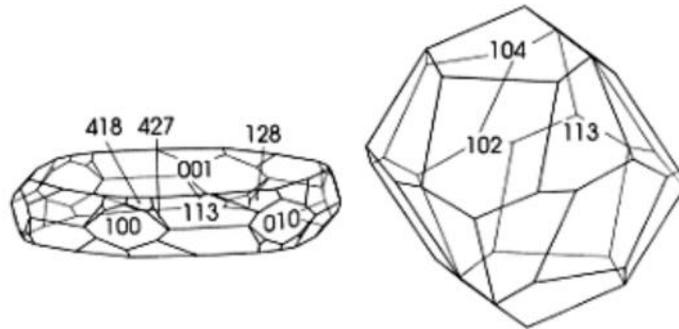


Figure I-11 : Représentation des différentes morphologies (lamellaire et rhomboédrique) rencontrées pour les particules de l'hématite et répartition des faces cristallographiques qui composent les cristallites (Courtesy H. Stanjek) [149].

Tableau I-11 : Caractéristiques morphologiques de l'hématite.

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

I-6-7- Dissolution des oxydes de fer

La dissolution des oxydes métalliques est un processus important dans de nombreux domaines, tels que l'hydrométallurgie, la passivité des métaux et le nettoyage des surfaces métalliques. Les oxydes de fer sont les plus étudiés des divers oxydes métalliques, en raison de leur grande fréquence dans les systèmes naturels. Plusieurs études expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant la dissolution des oxydes de fer pur à l'aide d'acides organiques ou inorganiques. Toutes les études visant à identifier:

1. Les acides les plus prometteurs en tant qu'agents dissolvants (organiques et inorganiques);
2. Les conditions qui intensifient leur action;
3. Les mécanismes probables régnant au cours du processus de dissolution.

Des acides organiques tels que l'acide oxalique, citrique, ascorbique, acétique, fumarique et tartrique ont été examinés pour leur capacité de solubiliser le fer et d'autres oxydes métalliques. Parmi les acides organiques cités, l'acide oxalique [150-152], l'acide citrique [153] et l'acide ascorbique [154] sont les acides carboxyliques les plus utilisés, en raison de leur efficacité en tant que réactifs dissolvants. L'acide iminodiacétique (IDA), l'acide N-hydroxyethyl-iminoacétiques (HIDA) et l'acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA) ont également été étudiés [155,156] comme réactifs dissolvants dans les solutions aqueuses avec des résultats satisfaisants. La dissolution des oxydes de fer se produit selon différents mécanismes, la protonation, la complexation et la réduction photochimique ou biologique.

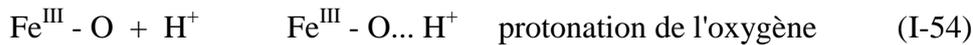
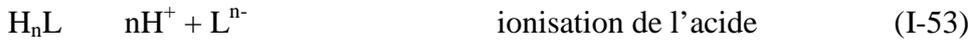
I-6-8- Mécanisme de dissolution des oxydes de fer dans des acides organiques

De nombreuses études cinétiques ont été effectuées sur la dissolution des oxydes de fer avec les acides organiques, afin de révéler le mécanisme de réaction. La plupart d'entre eux ont été menées avec des oxydes de fer pur ou des ferrites synthétiques [157-161] plutôt que des minéraux contenant du fer. Dans de tels systèmes l'interférence par d'autres composés métalliques sur le processus de dissolution est exclue et l'attention sur les véritables voies chimiques est donnée. Le mécanisme de dissolution implique trois processus différents ayant lieu simultanément:

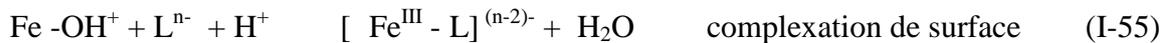
1. adsorption de ligands organiques à partir de la solution sur l'interface du système;
2. dissolution non-réductrice [155,159,162];
3. dissolution réductrice [150-156,159,163].

I-6-8-1- Adsorption de ligands organiques à l'interface du système

Il est généralement admis que la première étape de la réaction de dissolution est l'adsorption de l'acide carboxylique sur la surface des oxydes de fer. Quand une particule d'oxyde de fer est mise en suspension dans une solution acide, une double couche électrique [164-169] est établie sur l'interface du système:



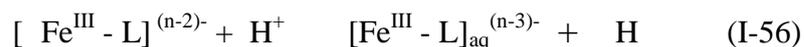
La surface de l'oxyde peut se comporter comme une base de Lewis (donneur de pair d'électron) selon l'Eq. (I-54) et, par conséquent, l'interface du système apparaît chargée positivement. A une valeur de pH donné de la solution initiale, plus la force ionique de la solution est élevée, plus la charge de surface associée aux protons adsorbés est élevée [168]. La voie ci-dessus joue un rôle important dans la dissolution de l'oxyde car la liaison métal-oxygène est détachée en raison du processus de protonation. La surface des groupes hydroxyle (OH^-) devient des sites actifs pour l'adsorption des ligands organiques [150-153, 162, 168, 170-173], comme décrit par:



Il y'a une concurrence dans la réaction précédente entre la surface active des groupes hydroxyles et les anions de la solution acide, tels que les oxalates, les citrates et les ascorbates. Plus grande est la stabilité des complexes $[Fe^{III} - L]^{(n-2)-}$, plus grand est le rendement de l'Eq. (I-55). D'une façon générale, à mesure que la capacité de chélation d'un ligand augmente, la stabilité des complexes $[Fe^{III} - L]^{(n-2)-}$ augmente également et la réaction ci-dessus se déplace vers la droite.

I-6-8-2- Dissolution non-réductrice

La voie de dissolution non-réductrice est un processus de désorption simple. Elle implique la désorption des complexes ferriques adsorbés sur la surface et leur transfert à la solution acide:



Le mécanisme de dissolution non-réductrice supprime uniquement les sites les plus réactifs de la surface de l'oxyde. Le nombre de ces derniers augmente avec la diminution du pH et l'augmentation de la température [155,162]. Le processus de désorption est caractérisé par une énergie d'activation élevée. En conséquence, la dissolution non-réductrice à basse température n'est pas une voie opératoire. A température élevée, la voie ci-dessus peut devenir

plus importante et éventuellement remplacer le processus de dissolution réductrice comme la voie la plus importante [162].

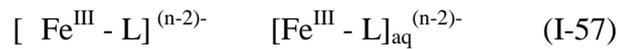
I-6-8-3- Dissolution réductrice

La Dissolution réductrice peut être divisé en deux étapes différentes qui interagissent entre elles:

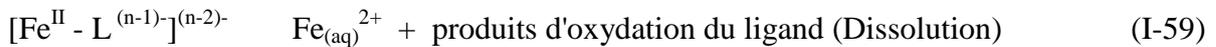
1. La période d'induction (première étape);
2. La période de dissolution autocatalytique (deuxième étape).

❖ Période d'induction

Au cours de la période d'induction la production d'ions ferreux dans la solution ait lieu. En présence du réseau Fe^{II} , comme dans la magnétite, les ions ferreux sont dissous [151,152,154] et leur concentration dans la solution augmente lentement, comme cela est décrit par les équations suivantes:



Cette observation est cohérente avec les théories concernant la dissolution des oxydes métalliques [168]. En général, la solubilité thermodynamique, le caractère ionique des liaisons M – O [151,174] et le taux de dissolution diminue quand la charge du cation augmente et son rayon diminue. Le fer comme élément de transition apparaît dans deux états d'oxydation. Fe^{II} peut être transféré à la solution plus facilement que Fe^{III} en raison de la plus grande labilité (instabilité cinétique) de la liaison $Fe^{II} - O$, par rapport à la liaison $Fe^{III} - O$. En absence d'ions du réseau Fe^{II} , comme dans le cas de l'hématite, la génération d'ions Fe^{2+} dans la solution est un processus très lent. Il implique le transfert d'électrons [151,156,159,162] du complexe adsorbé à la surface des ions Fe^{III} :



A ce stade, la dissolution du fer a lieu sous forme de Fe^{2+} , plutôt que sous la forme de Fe^{3+} .

❖ Période de dissolution autocatalytique

Quand une quantité suffisante d'ions du complexe ferreux est formée, l'étape de dissolution réductrice secondaire devient active et l'ensemble du processus est accéléré. Cette voie est décrite par les équations suivantes:

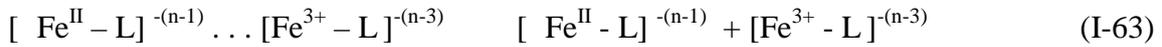
- Adsorption du complexe à la surface



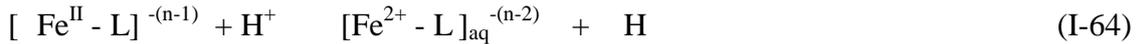
- Transfert d'électrons



- Désorption



- Dissolution



Le schéma de réaction ci-dessus peut être divisé en trois étapes élémentaires:

1. L'adsorption des complexes ferreux en solution aqueuse sur les complexes ferriques de surface;
2. Un transfert d'électron rapide dans la sphère interne ou externe [167,169,175] et la formation de Fe^{II} sur l'interface du système; la microscopie électronique a montré que le Fe^{II} généré sur la surface par transfert d'électrons est plus réactif que le treillis normale de Fe^{II} [152], en conséquence, son transfert à la solution par l'éq. (I-64) est plus facile par rapport aux Eqs. (I-57), (I-58), (I-59) et (I-60);
3. Désorption des complexes ferriques et le transfert de fer trivalent dans la solution.

I-6-8-4- Facteurs affectant la voie réductrice

La vitesse de dissolution réductrice est affectée par deux facteurs:

L'addition d'ions ferreux dans la solution acide initiale : l'addition du fer bivalent dans la solution de départ exerce une influence bénéfique sur la vitesse de dissolution globale car il permet de réduire le temps de la période d'induction (Figure I-12). Comme on peut le comprendre par le mécanisme de dissolution réductrice précédent, la présence d'ions Fe^{2+} dans la solution initiale favorise la période de dissolution autocatalytique selon les équations (I-58), (I-59) et (I-61).

Illumination de suspensions des oxydes de fer: L'illumination des suspensions des oxydes de métal avec un rayonnement UV donne exactement le même résultat [150, 153, 176]. Comme cela a été indiqué précédemment, le rayonnement UV assiste la réduction des ions ferriques de la surface et accélère la voie réductrice globale.

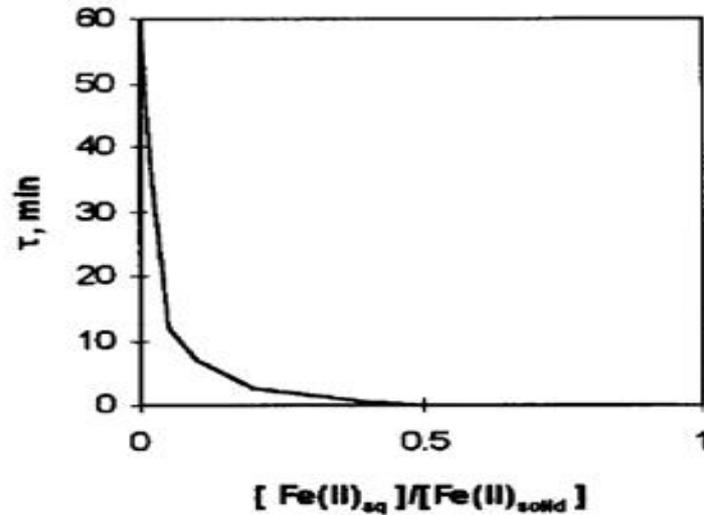


Figure I-12 : Période d'induction (τ) en fonction de la concentration en $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$, exprimée sous forme de son rapport respectif à la concentration de Fe(II) provenant de la dissolution totale du solide dans le système magnétite/acide oxalique (température 30 °C, pH 4,1) [151].

I-6-9- Facteurs affectant le mécanisme de dissolution

Le processus de dissolution est affecté par plusieurs paramètres les plus importants sont:

I-6-9-1- pH de la solution aqueuse initiale

Des valeurs de pH dans la gamme 2-3 donnent des résultats satisfaisants, avec une valeur optimale étant de 2,6 [150,154,159,166,168]. L'influence du pH sur la vitesse de dissolution de la magnétite dans le système acide oxalique-magnétite est représentée sur la figure I-13.

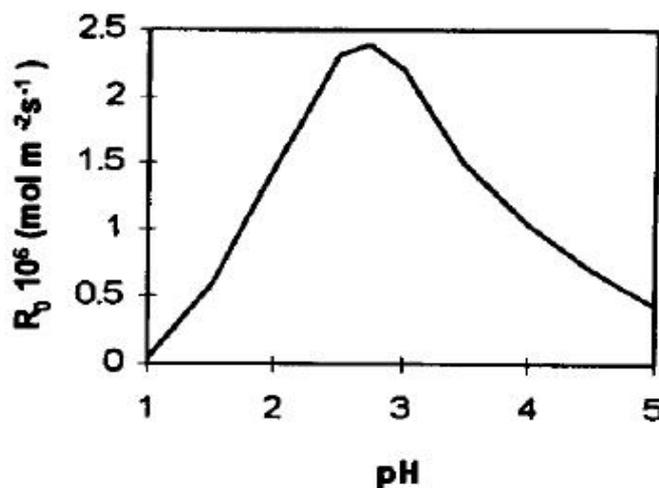


Figure I-13 : Influence du pH sur la vitesse de dissolution initiale de la magnétite (R_0) ([acide oxalique] = 0,1 M, la température 30 °C) [152].

I-6-9-2- La température

Il est généralement admis que des températures élevées, supérieures à 90 ° C, améliorent la dissolution des oxydes de fer [150,154,16,166,168].

I-6-9-3- La capacité de chélation d'acides polycarboxyliques

La capacité de chélation est la capacité d'acides polycarboxyliques pour former des composés chélatés (chélates) avec les ions métalliques dans la solution. Il est bien connu que le processus de dissolution est assisté par des agents tels que l'EDTA et l'acide oxalique [151,153-156, 163, 165, 168, 177, 178].

I-6-9-4- Effets photochimiques

La dissolution des oxydes de fer en suspension dans des solutions d'acide organique est favorisée par un rayonnement de lumière ultraviolette et visible [150, 153, 165, 176, 179]. Ce processus implique la réduction photochimique de fer trivalent en fer bivalent, exerçant une influence bénéfique sur le processus de dissolution.

I-6-10- Résultats antérieurs relatifs à la dissolution des oxydes de fer

L'utilisation des acides inorganiques et organiques pour dissoudre les différents composés du fer a été évaluée dans plusieurs études dans le but de remplacer la technique de chloration à haute température qui est une technique coûteuse. Sidhu et al. [180] ont évalué la dissolution des oxydes de fer et les oxyhydroxydes dans l'acide chlorhydrique et l'acide perchlorique. Chiarizia et Horwitz [181] ont étudié la dissolution de la goethite dans plusieurs acides organiques appartenant à la famille des acides carboxyliques et biphosphoniques en présence d'agents réducteurs. La dissolution des oxydes de fer pur par les acides organiques a été largement étudiée. C'est un processus de réduction photo-électrochimique, impliquant un mécanisme complexe de transfert de charge entre les espèces de l'acide prédominantes et le ligand à la surface de l'oxyde de fer ([152, 182].

Le mécanisme de dissolution comporte trois étapes distinctes: (1) l'adsorption du ligand sur la surface de l'oxyde de fer; (2) la dissolution non-réductrice; et (3) la dissolution réductrice. La dissolution réductrice passe par deux étapes: une période d'induction et une période autocatalytique [30]. L'ensemble du processus de dissolution est affectée par le pH de la solution initiale, la température, l'exposition de la solution à un rayonnement UV et l'addition de fer bivalent dans la solution initiale [30]. Ambikadevi et Lalithambika, [183] ont testé plusieurs acides organiques (tels que les acides acétique, formique, citrique, ascorbique, etc) et ont conclu que l'acide oxalique est le plus efficace pour dissoudre l'oxyde de fer à partir des

minerais de céramique. L'acide oxalique est l'acide carboxylique le plus efficace pour la dissolution de la plupart des oxydes de fer car il présente un faible risque de contamination des matériaux traités après calcination. Il a également des bonnes caractéristiques de complexation et une force de réduction élevée par rapport à d'autres acides organiques.

Les études menées par Panias et al. [184] sur la dissolution de l'hématite dans des solutions d'acide oxalique ont montré qu'il existe une forte relation entre le taux de dissolution et le taux de production des ions ferreux dans la solution. L'effet de la température, du pH, de la concentration en oxalate et la concentration des ions ferreux sur la dissolution de l'hématite a été étudié. Afin d'étudier l'effet de l'oxygène et de la lumière sur la dissolution de l'hématite dans des solutions d'acide oxalique, Taxiarchou et al. [185] ont réalisé des expériences en milieu désaéré (par barbotage à l'argon), en milieu aéré, en présence de lumière visible et à l'obscurité. Ils ont trouvé que le processus de dissolution est plus rapide en milieu désaéré et sous irradiation visible. En milieu aéré, le processus de dissolution est sérieusement retardé en raison de l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques par l'oxygène dissous.

Lee et al. [186] ont étudié la dissolution de l'hématite, la goethite et la lepidocrosite dans l'acide oxalique. Ils ont trouvés que la dissolution est affectée par la concentration en oxalate, du pH et de la température. Une concentration en acide oxalique plus élevée a un effet négatif sur la vitesse de dissolution. Les caractéristiques des mélanges NaOH, KOH, et NH₄OH avec l'acide oxalique ont également été déterminés dans cette étude.

Quand un contrôle de pH est nécessaire, NH₄OH offre la meilleure solution pour la neutralisation du fait de la présence d'espèces d'oxalate plus solubles (libres ou complexés avec de l'ammoniac) dans la solution. D'autre part NaOH et KOH forment des espèces stables et moins solubles Na₂C₂O_{4(s)} and NaHC₂O_{4(s)} qui réduisent le niveau des espèces d'oxalate soluble dans la solution. Ils ont aussi développé des diagrammes de stabilité et des diagrammes Eh-pH pour expliquer le processus de dissolution.

I-6-11- Photoréactivité des oxydes de fer

Il est connu que la plupart des oxydes de fer ont des propriétés de semi-conducteurs et peuvent se comporter comme des photocatalyseurs avec recombinaison du pair électron-trou positif [19]. L'activité photocatalytique de ces derniers est initiée lorsqu'ils absorbent des photons d'énergie égale ou supérieure à leur bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence (BV), qui est remplie, à la bande de conduction (BC). Il en résulte la création de paires électron (e⁻) / trou positif (h⁺) ou lacune électronique. La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour

permettre la capture des e^- de la bande de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé (Figure I-14).

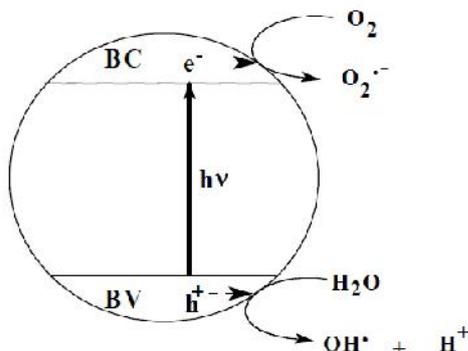


Figure I-14 : Principe de la photocatalyse hétérogène

Leland et Bard ont étudié la production et le transfert de charge photogénéré de différents oxydes de fer, y compris $-Fe_2O_3$, $-FeOOH$, $-FeOOH$, $-FeOOH$, $-Fe_2O_3$ et $-FeOOH$, et il se trouve que cette efficacité n'a pas de corrélation avec la taille des particules et la bande interdite [19]. Alors que le résultat observé à partir des expériences menées par Sherman a démontré que la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction doit être inférieur à 3,1 eV (400 nm) pour que la réactivité photochimique puisse avoir lieu [187].

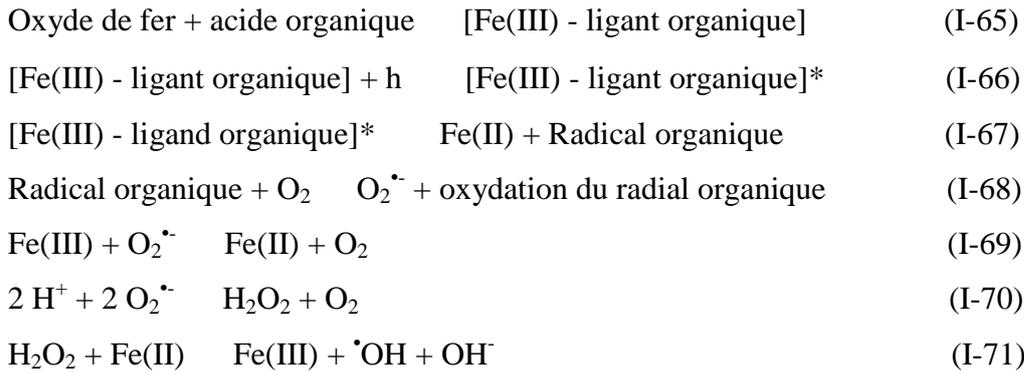
Mazelier et al. [188] ont étudié la transformation du 2,6-diméthylphénol (2,6-DMP) photo-induite par la goethite (α -FeOOH) en suspension aqueuse sous irradiation monochromatique. L'irradiation d'une suspension goethite-2,6-DMP ($1,4 \text{ g.L}^{-1}$ - 10^{-4}M) à 365, 436 et 546 nm à pH = 7,5 a conduit à un taux de dégradation d'environ 40% au bout de 50 heures à 365 nm et d'environ 25% au bout de 150 heures et 300 heures à 436 nm et 546 nm respectivement. La photodissolution de la goethite n'a pas été observée pour les trois longueurs d'ondes. L'oxygène joue un rôle très important: le taux de disparition du 2,6-DMP a augmenté avec la concentration d'oxygène dans la suspension goethite-2,6-DMP. L'implication des radicaux $\cdot\text{OH}$ a été écartée en raison de la non-influence de l'isopropanol utilisé comme piège à radicaux. Les photoproduits identifiés (le dimère du 2,6-DMP, la dimethylbenzoquinone, des photoproduits issu de l'ouverture du cycle aromatique) sont fortement en faveur de la formation du radical dimethylphenoxy. Le mécanisme de dégradation du 2,6-DMP peut impliquer un processus photocatalytique dans lequel ce dernier réagit directement avec les trous positifs, les électrons étant piégé par l'oxygène.

Les oxydes de fer(III) peuvent présenter différentes réactivités thermiques ou photochimiques. Lors de l'irradiation de suspensions d'oxydes de fer(III) en présence de molécules organiques, la dégradation de ces dernières a été observée [189] selon la nature de la molécule, plusieurs mécanismes ont été proposés :

- 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 a été envisagé.
- Si la molécule est complexante du Fer (III) alors différents types de dissolution de l'oxy(hydroxy)des de fer(III), thermiques ou bien photochimiques, peuvent avoir lieu [190]

I-6-12- Photoréactivité des oxydes de fer en présence des acides (poly)carboxyliques

Le nombre d'investigation utilisant des oxydes de fer (ou des minéraux de fer) dans la catalyse de la réaction de Fenton a beaucoup augmenté, du fait que ces minerais de fer sont naturellement disponibles. La combinaison des oxydes de fer avec les acides polycarboxyliques forment un système photochimique donnant lieu à la réaction de like photo-Fenton sans addition de H_2O_2 , et avec un rendement quantique plus élevé que pour les espèces $Fe(OH)^{2+}$ ou les oxydes de fer seuls [32,191]. Les acides carboxyliques sont également abondants dans le milieu naturel, ce processus d'oxydation photochimique peut utiliser directement des matériaux naturels (oxydes de fer et acides polycarboxyliques) en combinaison avec l'énergie solaire, pour décomposer les polluants organiques de façon économique. En général l'étape déterminante de la vitesse de réaction est principalement attribuée à l'interaction entre la surface du solide et l'eau, à savoir la dissolution du fer à partir de la surface des oxydes de fer. Des ligands organiques, tels que les oxalates, les citrates, les tartrates et l'EDTA, sont habituellement utilisés pour améliorer la réaction de Fenton homogène ou hétérogènes. D'une part, ils peuvent empêcher la précipitation des espèces de fer dissous et d'autre part ils améliorent la dissolution des oxydes de fer [192-195]. Le plus intéressant est la production de H_2O_2 dans les systèmes à base de différents ligands, par exemple, la photolyse du système Fe (III) -oxalate et le système $Fe^0 / EDTA$ [38,196-198]. L'absorption de la lumière solaire ou artificielle par ces complexes conduit à la formation des espèces radicalaires suivant : [28,199,200,201]:



Les radicaux hydroxyle formés à partir de la réaction de Fenton vont être capables d'attaquer et de dégrader d'autres composés chimiques présents dans le milieu. Depuis de nombreuses années, la photo-oxydation par les acides (poly)carboxyliques en présence de fer(III) a été étudiée en termes d'efficacité photochimique par différents auteurs. En 1970, Balzani et Crassiti [202] ont montré que la nature du ligand intervient de manière importante sur la photolyse du complexe. Deng et Wu [115, 203, 204] ont utilisé les complexes Fe (III)-carboxylates pour favoriser la dégradation et la décoloration des colorants en solution aqueuse sous la lumière UV et la lumière solaire. Les acides carboxyliques peuvent promouvoir l'efficacité de la photodégradation. En 2009, Eva Rodriguez et al. [205] ont étudié l'effet de quatre acides carboxyliques: l'acide malique, citrique, tartrique et oxalique sur la dissolution du fer de deux oxydes de fer commerciaux (hématite (α - Fe₂O₃) et magnétite (Fe₃O₄)). Parmi les acides carboxyliques étudiés, l'acide oxalique a été trouvé le plus actif pour la dissolution du fer à partir de l'un des oxydes de fer utilisés. Cependant, la dissolution de la magnétite était plus efficace que celle de l'hématite. Le rapport acide carboxylique / oxyde de fer, le pH, le temps de contact et la température, chacun d'entre eux exercent des effets positifs sur la dissolution du fer. Le rayonnement UV-A est également favorable à la dissolution, indépendamment de la nature de l'oxyde de fer. Les auteurs ont appliqué plusieurs mécanismes en présence des deux oxydes pour la dégradation du Bisphénol A (BPA). Le système UV-A / oxyde de fer /acide oxalique / H₂O₂ / TiO₂ permet la consommation totale de BPA en bout de 120 minutes avec un temps de demi-vie inférieure à 15 minutes. L'effet positif des acides polycarboxyliques (oxalate, citrate, succinate, et tartrate) sur la transformation réductrice de déchloration du pentachlorophénol (PCP) en présence des oxy(hydroxy)des de fer (goethite, lepidocrocite et hématite) a été étudié par Fangbai Li et al. [206]. Au cours du processus de transformation du PCP, les acides polycarboxyliques sont adsorbés à la surface des oxydes de fer, suivie d'une dissolution réductrice, complexation, et

de légères modifications de la structure de surface des oxydes de fer observées par microscopie électronique à balayage avant et après sept jours de réaction .

I-6-13- Procédé (oxyde de fer – oxalate- UV)

Les oxalates peuvent former des complexes forts et stables avec les ions Fe (III) dissous, ces complexes subissent des réactions photochimiques rapides en présence de la lumière solaire [87,207]. Pour leur haute photoréactivité, les complexes Fe(III)-oxalate sont une source importante de H₂O₂ pour certaines eaux de surface. Par conséquent, la photochimie des complexes de fer dans les milieux aquatiques naturels a reçu une attention considérable au cours des cinquante dernières années. Le Fe (II) est oxydé par l'oxygène moléculaire, tandis que le Fe (III) est photoréduit par la lumière solaire, au détriment de ses ligands ou d'autres donneurs sacrificielles présents dans le milieu. Ces réactions sont des parties intégrantes du cycle photocatalytique du Fe (III) / Fe (II), dans lequel les polluants organiques subissent une dégradation [208].

La réaction de photodécomposition (transfert de charge du ligand vers le métal) des complexes Fe(III) - oxalate s'écrit comme suit :

- Adsorption de l'acide oxalique à la surface de l'oxyde de fer ;



- Photolyse du complexe de Fe(III) – oxalate ;



- Dissociation du radical oxalate ;



- Le radical CO₂^{•-} réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner le O₂^{•-}, ce dernier est en équilibre avec HO₂[•] (pK_a = 4,8) [209]. Le produit de dismutation de HO₂[•] / O₂^{•-} est H₂O₂ selon les réactions suivantes ;



- Le peroxyde d'hydrogène formé entre en réaction avec Fe²⁺ donnant lieu à la réaction de Fenton (Eq. I-71).

Le mécanisme réactionnel de dégradation des complexes Fe(III) - oxalate peut se schématiser suivant la figure I-15 [202] :

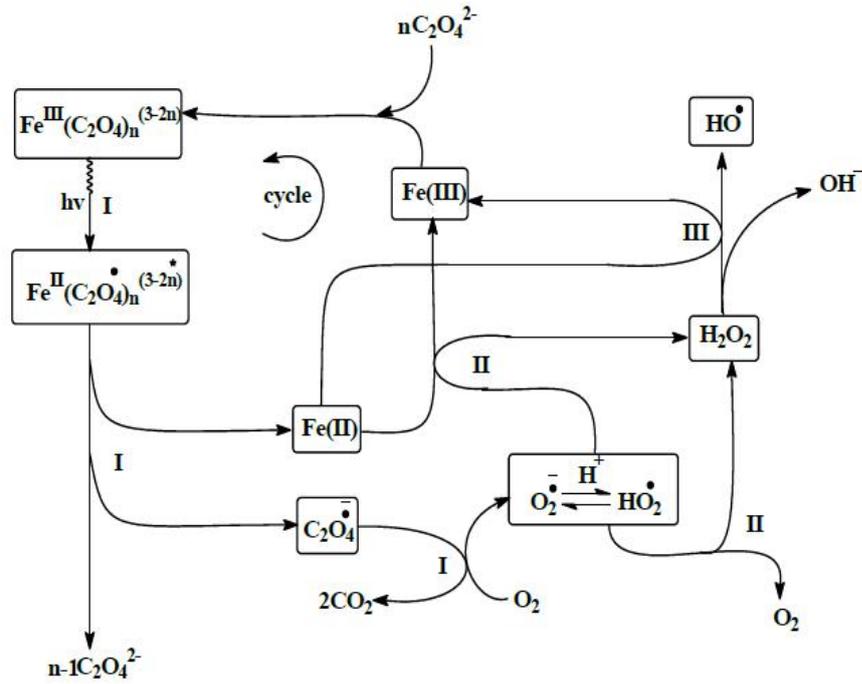


Figure I-15 : Mécanisme réactionnel de la photolyse des complexes Fe(III) - oxalate.

L'application de différents types d'oxydes de fer en présence de l'acide oxalique donnant le procédé photo-Fenton, pour l'élimination des composés organiques en solution aqueuse est bien connu. Plusieurs auteurs ont montré l'existence d'un pH optimal dans l'intervalle 3 - 4 pour le système oxyde de fer / Oxalate / UV [35] pour la dégradation des composés organiques. Le procédé devient moins efficace lorsque le pH augmente même si une dégradation des composés est constatée à $\text{pH} = 6,5$. L'intérêt de ce procédé réside principalement dans l'utilisation des rayonnements solaires et la mise en œuvre de l'oxydation sans ajustement de pH. La dégradation des composés dépend également de la concentration de l'acide oxalique et du type des oxydes de fer [35,36,210]. Lan et al. [210] ont trouvé que l'hématite a une activité plus élevée que la goéthite pour la dégradation du pentachlorophénol (PCP) dans le système oxyde de fer - oxalate sous irradiation UVA. Un taux de dégradation de 68% et 83% du PCP a été obtenu après 1 heure de réaction avec une concentration en acide oxalique de 1,2 mM en présence de la goéthite et de l'hématite respectivement. Un taux de désintoxication (analyse par Microtox) du PCP le plus élevé a été également obtenu dans les suspensions d'hématite par rapport aux suspensions de la goéthite. D'après Lan, La concentration de H_2O_2 formé dans le système hématite - oxalate est plus élevée que dans le système goéthite - oxalate en raison de la rapidité du cycle de fer dans le système hématite - oxalate. En 2011, une autre étude menée par Lan et al. [211] sur l'effet du pH sur la

photodégradation du pentachlorophénol (PCP) dans le système oxyde de fer – oxalate. Deux types d'oxydes de fer ont été choisis, l'hématite et la goethite. Ils ont tenu compte dans leur étude de l'effet du pH sur la cinétique de dégradation, sur la charge de surface des oxydes de fer et sur l'adsorption de PCP et de l'acide oxalique à la surface des oxydes de fer. Une série d'expériences à pH de 3,5, 5 et 7 ont montré que la photodégradation du PCP est accélérée à pH = 3,5 et elle est ralentie avec l'augmentation du pH. Par rapport à α -FeOOH, α -Fe₂O₃ a eu une capacité d'absorption plus grande pour l'acide oxalique et a montré une meilleure activité photocatalytique. Lei et al. [212] et Liu et al. [36] ont trouvés que la calcination des oxydes de fer diminue leur photoréactivité envers la photodégradation de l'orange I et le 2-mercaptobenzothiazole en présence des oxalates.

Le tableau I-12 résume les travaux les plus récents utilisant différents types d'oxydes de fer en présence de l'acide oxalique sous irradiation solaire ou artificielle.

Tableau I-12 : Travaux utilisant différents types d'oxydes de fer en présence de l'acide oxalique sous irradiation solaire ou artificielle.

Composés organiques	Catalyseur en présence d'oxalate	Système	Ref
Bisphénol A (BPA)	-FeOOH, -Fe ₂ O ₃ , -Fe ₂ O ₃	Photo-Fenton	[35]
2-mercaptobenzothiazole (MBT)	-FeOOH IO-250, IO-320, IO-420 et IO-520 (calcinés)	Photo-Fenton	[36]
Pentachlorophenol (PCP)	-FeOOH, -Fe ₂ O ₃	Photo-Fenton	[210] [211]
Orange I	-FeOOH IO-250, IO-320, IO-420 et IO-520 (calcinés)	Photo-Fenton	[212]
Bleu de méthylène	Oxyde de fer synthétisé calcinés à 200, 300, 400, 500, et 700°C	Photo-Fenton	[213]
Sulfaméthazine (SMZ)	Fe ₃ O ₄ , -FeOOH	Sono-Photo-Fenton	[214]
Oxalate et Salicylate	-FeOOH	Photo-Fenton	[215]
Bleu de méthylène	Fe ₂ O ₃ combiné au charbon actif	Photo-Fenton	[216]

I-7- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.J. Liou, M.C. Lu, J.N. Chen, Oxidation of explosives by Fenton and Photo-Fenton processes, *Water Research*, 37 (2003) 3172-3179.
- [2] Z.M. Li, P.J. Shea, S.D. Comfort, Nitrotoluene destruction by UV-catalysed Fenton oxidation. *Chemosphere*, 36 (1998) 1849-1865.
- [3] M. Diagne, N. Oturan, M.A. Oturan, Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Chemosphere*, 66 (2007) 841-848.
- [4] S. Hammami, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, M.A. Oturan, Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology, *J. Electroanal. Chem.*, 610 (2007) 75-84.
- [5] A. Özcan, Y. ahin, A.S. Koparal, M.A. Oturan, Degradation of picloram by the electro-Fenton process, *J. Hazard. Mater.*, 153 (2008) 718-727.
- [6] M.A. Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 477-478.
- [7] I. Sirés, A.J. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M.A. Oturan, Catalytic behavior of the Fe^{3+}/Fe^{2+} system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial Chlorophene, *Appl. Catal B: Environ.*, 72 (2007) 382-394.
- [8] N. Bellakhal, M.A. Oturan, N. Oturan, M. Dachraoui, Olive oil mill wastewater treatment by electro-Fenton process, *Environ. Chem.*, 3 (2006) 345-349.
- [9] B. Boye, M.M. Dieng, E. Brillas, Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *J. electroanal. Chem.*, 557 (2003) 135-146.
- [10] E. Brillas, M.A. Oturan, *Pesticides: Impacts environnementaux, gestion et traitements*, M.A.Oturan et J.M. Mouchel, Editors (2007), chapitre 2, pp. 61-73.
- [11] E. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton »*. Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'Université de Marne la Vallée, (2004).
- [12] S. Lin, C. Lin, H. Leu, Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, 33 (1999) 1735-1741.

- [13] D.N. Silva, P.J. Zagatto, R. Guardani, C.A. Nascimento, Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent, *Brazilian Arch. Biolo. Technol*, 48 (2005) 257-265.
- [14] G. Yardin, S. Chiron, Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin, *Chemosphere*, 62 (2006) 1395-1402.
- [15] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, VCH, New York, (1991) 14–18.
- [16] M.E. Balmer, B. Sulzberger, Atrazine degradation in irradiated iron/Oxalate systems: effects of pH and oxalate, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 2418–2424.
- [17] D.L. Sedlak, J. Hoigné, The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.*, 27A (1993) 2173–2185.
- [18] A. Safazadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*, 31 (1997) 787–798.
- [19] J.K. Leland, A.J. Bard, *Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 5076–5083.
- [20] C. Pulgarin, J. Kiwi, *Langmuir*, 11 (1995) 519–526.
- [21] K.M. Cunningham, M.C. Goldberg, E.R. Weiner, *Photochemistry and Photobiology*, 41 (1985) 409–416.
- [22] T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto, *Physical Chemistry*, 88 (1984) 2344–2350.
- [23] K.M. Cunningham, M.C. Goldberg, E.R. Weiner, *Environmental Science & Technology*, 22 (1988) 1090–1097.
- [24] B.W. Strobel, Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review, *Geoderma*, 99 (2001) 169.
- [25] J.F. Ma, S.J. Zheng, H. Matsumoto, S. Hiradate, *Nature*, 390 (1997) 569.
- [26] M.E. Balmer, B. Sulzberger, *Environmental Science & Technology*, 33 (1999) 2418–2424.
- [27] Y.G. Zuo, J. Hoigne, *Science*, 260 (1993) 71–73.
- [28] Y.G. Zuo, J. Hoigne, Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes *Environmental Science & Technology*, 26 (1992) 1014–1022.
- [29] D. Pantias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 35 (1996) 363–373.
- [30] D. Pantias, M. Taxiarchou, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, *Hydrometallurgy*, 42 (1996) 257–265.

- [31] M.I. Litter, E.C. Baumgartner, G.A. Urrutla, M.A. Blesa, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 1907–1913.
- [32] C. Siffert, B. Sulzberger, *Langmuir*, 7 (1991) 1627–1634.
- [33] B. Sulzberger, H. Laubscher, *Marine Chemistry*, 50 (1995) 103–115.
- [34] P. Mazellier, B. Sulzberger, *Environmental Science & Technology*, 35 (2001) 3314–3320.
- [35] F.B. Li, X.Z. Li, X.M. Li, T.X. Liu, J. Dong, Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (2007) 481–490.
- [36] C.S. Liu, F.B. Li, X.M. Li, G. Zhang, Y.Q. Kuang, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 252 (2006) 40–48.
- [37] X.G. Wang, C.S. Liu, X.M. Li, F.B. Li, S.G. Zhou, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 426–433.
- [38] Q. Lan, F.B. Li, C.S. Liu, X.Z. Li, *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 7918–7923.
- [39] D.F. Goerlitz, D.E. Trouman, E.M. Godsy et, B.J. Franks, *Environmental Science & Technology*, 19 (1985) 955.
- [40] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R Marotta, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [41] G.U. Buxton, C.L Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution, *J. phys. Chem. Ref. Data*, 17 (1988) 513-759.
- [42] E. J. Land, M. Ebert, Pulse radiolysis studies of aqueous phenol: Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1181-1190.
- [43] A.B Ross, A. Farhataziz, Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, *Natl. Stand. Ref. Data Ser., USA Natl. Bur. Stand.*, 59 (1977) 1-22.
- [44] M.S. Antelman , F.J. Harris, *The encyclopedia of chemical electrodes potentials*, plenum press, N NY (1982).
- [45] J.J Rook, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Wat. Treat. Exam.*, 23 (1974) 234-243.

- [46] D.B. Atkinson, M.A. Smith, Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonic flows: termolecular association of OH + NO between 90 and 220 k. *J. Phys.Chem.*, 98 (1994) 5797-5800.
- [47] R.W. Haag, C.C. David Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ Sci Technol*, 26 (1992) 1005-1013.
- [48] J. Hoigné , H. Bader, Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II: Dissociating organic compounds, *Wat Res.*, 17 (1983) 173-183.
- [49] S.R. Cater, K.G. Bircher, R.D.S. Stevens, A second generation enhanced oxidation process for groundwater remediation. In: *Proceedings of a symposium on advance oxidationprocess for the treatment of contaminated water and air*, Toronto Canada, (1990).
- [50] W. Glaze, D. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.*, 9 (1987) 335-342.
- [51] G.T. Le, Influence des ions chlorure, nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de H₂O₂ et d'oxydation de composés organiques par les systèmes Fe(II)/H₂O₂ et Fe(III)/H₂O₂. Étude spectrophotométrique et modélisation cinétique, Thèse de doctorat Université Poitiers, (2003).
- [52] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. data*, 14 (1985) 1041-1100.
- [53] D.T. Sawyer, J.S. Valentine, How super is superoxide, *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981)393-400.
- [54] J. Staehelin, R.E. Bühler, J. Hoigne, Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis II, HO[•] and HO₂[•] as chain intermediate, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5999-6004.
- [55] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in the presence of ferrous ion. *J. Chem Soc.*, 65 (1984) 899-910.
- [56] J.T. Spadaro, L. Isabelle, V. Renganathan, Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1994) 1389-1383.
- [57] J. Bandara , C. Morrison, J. Kiwi, Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 99 (1996) 57-66.
- [58] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Wat. Res.*, 35 (2001) 1338-1343.

- [59] Ferrere M. ; Industrie et nuisances, 100 (1986) 45-47.
- [60] A. Braun, M. Maurette, T. Oliveros, Technologie photochimique – édité par Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, Suisse, (1986).
- [61] P. Mazellier, A. Rachel, V. Mambo, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 163 (2004) 389-393.
- [62] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Dyes and Pigments, 62 (2004) 269-275.
- [63] G. Ghiselli, W. F. Jardim, M. I. Litter, H.D. Mansilla, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 167 (2004) 59-67.
- [64] P. K. Malik, S. K. Sanyal, Separation and Purification Technology, 36 (2004) 167-175.
- [65] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Chemical Review, 93 (1993) 671- 698.
- [66] Y. Moussa, H. Aleboye, Dyes and Pigments, 66 (2005) 129-134.
- [67] S. Guittonneau, J. DE Laat, M. Dore, J.P. Duguet, C. Bonnel, Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse U.V. et par photolyse du peroxyde d'hydrogène, Environ. Technol. Letters, 9 (1988b) 1115-1128.
- [68] E.M. Tace, J. DE Laat, M. Dore, Photodécomposition de l'atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène, J. Français d'Hydrologie, 23 (1992) 233-249.
- [69] M. Pera-Titus , V.G. Molina, M.A. Banos, J. Gimenez , S. Esplugas , Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, Applied Catalysis B: Environmental, 47 (2004) 219-256.
- [70] M. Hugul , R. Apak , S. Demirci, Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols , Journal of Hazardous Materials, B 7 (2000) 193-208.
- [71] N.K.V. Leiner, M. Dore, Mécanisme d'action des radicaux OH sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse : Incidence sur la consommation du peroxyde d'hydrogène dans les systèmes H₂O₂/UV et O₃/H₂O₂ , Water Research, 31 (1997) 1383-1397.
- [72] N. Daneshvar, M.A. Behnajady, Y.Z. Asghar, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism, Journal of Hazardous Materials, 139 (2007) 275-279.
- [73] J.B De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres, Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, Chemosphere, 45 (2001) 85-90.

- [74] F. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, Proc. Roy. Soc. A., 134 (1934) 332-351.
- [75] G.T. Le, J. De Laat, B. Legube, Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂, Water Res., 38 (2004) 2384-2394.
- [76] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, J. Hazard. Mater., 98 (2003) 33-50.
- [77] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes, Journal of Hazardous Materials, 275 (2014) 121-135
- [78] J. Sanz, J.I. Lombrana, A.M. De Louis, M. Ortueta, F. Varona, Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater, Environ. Chem. Lett., 1 (2003) 45-50.
- [79] J.F. Rivas, J.F. Beltran, O. Gimeno, J. Frades, Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent, J. Agric. Food Chem., 49 (2001) 1873-1880.
- [80] F.L.Y. Lam, X. Hu, A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range, Catal. Commun., 8 (2007) 2125-2129.
- [81] L. Ravichandran, K. Selvam, M. Swaminathan, Photo-Fenton defluoridation of pentafluorobenzoic acid with UV-C light, J. Photochem. Photobiolo A: Chem., 188 (2007) 392-398.
- [82] M.S. Lucas, J.A. Peres, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, Dyes Pigm., 71 (2006) 236-244.
- [83] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted Fe³⁺-Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol., 26 (1992) 944-951.
- [84] J.J. Pignatello, D. Liu, L.P. Huston, Evidence for an additional oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction, Environ. Sci. Technol., 33 (1999) 1832-1839.
- [85] M. Rodriguez, V. Timokhin, F. Michl, Contreras S, Gimenez J, Esplugas S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene, Catal. Today., 76 (2002) 291-300.
- [86] R.J. Knight, R.N Sylva, Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25°C, I. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975) 779-783.
- [87] B.C. Faust, J. Hoigne, Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of •OH radicals in clouds, fog and rain, Atmos. Environ., 24 (1990) 79-89.
- [88] S. H. Kim, S.U. Geissen, A. Vogelpohl, Land field leachate treatment by photoassisted Fenton reaction, Water Sci. Technol., 25 (1997) 239-248.
- [89] J.J. Pignatello, Y. Sun, Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction, Water. Res., 8 (1995) 1837-1844.

- [90] M.S. Lucas, J.A. Peres, Treatment of olive mill wastewater by a combined process: Fenton's reagent and chemical coagulation, *J. Environ. Sci. Health*, 44(2009) 198–205.
- [91] P.A. Soares, T.F.C.V. Silva, D.R. Manenti, S.M.A.G.U. Souza, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21 (2014) 932–945.
- [92] A.M. Amat, A. Arques, F. Lopez, M.A. Miranda, Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants, *Sol. Energy*, 79 (2005) 393–401.
- [93] V.J.P. Vilar, M.I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, R.A.R. Boaventura, Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant, *Water Research*, 43 (2009) 4050–4062.
- [94] T.T.H. Pham, S.K. Brar, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli, Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pretreatment on rheological characteristics of wastewater sludge, *Ultrason. Sonochem.*, 17 (2010) 38–45.
- [95] Y. Deng, J.D. Englehardt, Treatment of landfill leachate by the Fenton process, *Water Res.*, 40 (2006) 3683–3694.
- [96] M. Umar, H.A. Aziz, M.S. Yusoff, Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate, *Waste Manage.*, 30 (2010) 2113–2121.
- [97] J.X. Ravikumar, M.D. Gurol, Fenton's reagent as a chemical oxidant for soil contaminants, *Chem. Oxid.*, 2 (1992) 206–229.
- [98] R.J. Watts, A.L. Teel, Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H₂O₂ propagations-CHP) for in situ soil and groundwater remediation, *J. Environ. Eng.*, 131 (2005) 612–622.
- [99] C.L. Yap, S. Gan, H.K. Ng, Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils, *Chemosphere*, 83 (2011) 1414–1430.
- [100] E.M. Siedlecka, P. Stepnowski, Phenols degradation by Fenton reaction in the presence of chlorides and sulfates, *Pol. J. Environ. Stud.*, 14 (2005) 823–828.
- [101] P.J.D. Ranjit, K. Palanivelu, C.S. Lee, Degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method, *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 112–117.
- [102] G. Lofrano, L. Rizzo, M. Grassi, V. Belgiorno, Advanced oxidation of catechol: a comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes, *Desalination*, 249 (2009) 878–883.

- [103] C. Jiang, S. Pang, F. Ouyang, J. Ma, J. Jiang, A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment, *J. Hazard. Mater.*, 174 (2010) 813–817.
- [104] T. Maezono, M. Tokumura, M. Sekine, Y. Kawase, Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II, *Chemosphere*, 82 (2011) 1422–1430.
- [105] I. Michael, E. Hapeshi, C. Michael, A.R. Varela, S. Kyriakou, C.M. Manaia, D. Fattakassinou, Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci, *Water Research*, 46 (2012) 5621–5634.
- [106] G. M. D. De Luna, I. J. Colades, C.C. Su, M.C. Lu, Comparison of dimethyl sulfoxide degradation by different Fenton Processes, *Chemical Engineering Journal*, 232 (2013) 418–424.
- [107] E. Basturk, M. Karatas, Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comparison between Fenton and Sono-Fenton Process, *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (2014) 1881–1885.
- [108] A.H. Gemeay, I.A. Mansour, R.G. El-Sharkawy, A.B. Zaki, Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, 2003 (193) 109–120.
- [109] V.V. Ishtchenko, K.D. Huddersman, R.F. Vitkovskaya, Part 1. Production of a modified PAN fibrous catalyst and its optimisation towards the decomposition of hydrogen peroxide, *Applied Catalysis A: General*. 2003 (242) 123–137.
- [110] S. Letaief, B. Casal, P. Aranda, M.A. Martin-Luengo, E. Ruiz-Hitzky, Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation, *Applied Clay Science*, 2003 (22) 263–277.
- [111] G. Tachiev, J.A. Roth, A.R. Bowers, Kinetics of Hydrogen Peroxide Decomposition with Complexed and "Free" Iron Catalysts, *International Journal of Chemical Kinetics*, 2000 (32) 24–35.
- [112] J.X. Ravikumar, M.D. Gurol, Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994) 394–400.
- [113] S.H. Kong, R.J. Watts, J.H. Choi, Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalysed hydrogen peroxide. *Chemosphere* 37 (1998) 1473–1482.
- [114] R.L. Valentine, H.C.A. Wang, Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide, *J. of Environ. Eng.* 124 (1998) 31–38.

- [115] N. Deng, F. Wu, F. Luo, M. Xiao, *Chemosphere*, 36 (1998) 3101–3112.
- [116] W. Feng, D. Nansheng, Z. Yuegang, *Chemosphere*, 39 (1999) 2079–2085.
- [117] L. Wang, C.B. Zhang, F. Wu, N.S. Deng, *J. Coord. Chem.*, 59 (2006) 803–813.
- [118] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, E. Glebov, *J. Hazard. Mater.*, 148 (2007) 360–365.
- [119] C. Decoret, J. Royer, B. Legube, M. Dore', *Environ. Technol. Lett.*, 5 (1984) 207–218.
- [120] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the laboratory preparation and characterization*, edition VCH (1991).
- [121] J.P. Jolivet, L'interface oxyde-solution', chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris (1994) 254.
- [122] S.R. Taylor, Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28 (1964) 1273-1285.
- [123] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Wiley, VCH, (2003).
- [124] E.A. Jenne, 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, Am. Chem. Soc., Washington DC, 73 (1968) 337.
- [125] J. Li, G. Mailhot, F. Wu, N. Deng, Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 β -estradiol degradation, *J. Photochem. Photobiol.*, A 212 (2010) 1-7.
- [126] http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_oxide/.
- [127] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory*, V.C.H. Publisher, (1991) 137.
- [128] http://en.wikipedia.org/wiki/Iron_oxide#cite_note-cor-0.
- [129] J. Majzlan, A. Navrotsky U. Schwertmann, Thermodynamics of iron oxides: part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (\sim Fe(OH)₃), Schwertmannite (\sim FeO(OH)_{3/4}(SO₄)_{1/8}), and γ -Fe₂O₃. *Geochim. Cosmochim.*, 68 (2004) 1049-1059.
- [130] U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, 2nd Ed., WILEY-VCH, Weinheim, (2000).
- [131] <http://www.cnrs.fr>
- [132] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*. 2nd ed., Academic Press, London, (1991) 371.
- [133] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides*. VCH Verlag, Weinheim, (1996).

- [134] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes, Inter Edition 7, CNRS Edition, Paris (1994).
- [135] S.I. Pechenyuk , The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides, Russ. Chem. Bull., 48 (1999) 1017-1023.
- [136] G.A. Parks, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complexes systems, Chem. Rev., 65 (1965) 177-198.
- [137] S.R. Morrison, The solid-liquid interface (Chap 2), dans 'Electrochemistry at semiconductor and oxidised metal electrodes', Plenum Press, New York, (1980) 49.
- [138] J.R. Bargar, G.E.J. Brown, G.A. Parks, Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bound-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides, Geochim. Cosmochim. Acta, 61 (1997) 2639-2652.
- [139] E. Matijevic, P. Scheiner, Ferric hydrous oxides sols. III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chlorides, -nitrate and -perchlorate solutions, J. Colloid Interface Sci., 63 (1978) 509-524.
- [140] J. Fonseca de Lima, R. Figueredo Martins, C. Roberto Neri, O. Antonio Serra, Applied Surface Science, 255 (2009) 9006-9009.
- [141] Z. Zhang, C. Boxall, G.H. Kelsall, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 73 (1993) 145-163.
- [142] L. A. Marusak, R. Messier, W. B. White, J. Chem Solids, 41 (1980) 981-984.
- [143] D. M. Sherman, Geochimica et Cosmochemica Acta, 69 (2005) 3249-3255.
- [144] E. A. Cloutis, K. A. McCormack, J. F. Bell III, A. R. Hendrix, D. T. Bailey, Michael A. Craig, S. A. Mertzman, M. S. Robinson, M. A. Riner, Icarus ,197 (2008) 321-347.
- [145] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, ACS Nano, 3 (2009) 3749-3761.
- [146] J. A. Tossel, D. J. Vaughan, K. H. Johnson, Nature Physical Science, 244 (1973) 42-45.
- [147] S. Zeng, K. Tang, T. Li, Journal of Colloid and Interface Science, 312 (2007) 513-521.
- [148] H.J. Rösler, Lehrbuch der Mineralogie. Verlag für Grundstoff industrie, Leipzig, (1983) 832.
- [149] H. Stanjek, N.Sabil, Sabil and fromet al. in prep., with permission.
- [150] Comell, R.M. and Schindler, P.W., Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution, Clays Clay Miner., 3 (1987) 347-352.

- [151] Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H.A. and Maroto, A.J.G., Heterogeneous electron transfer as a pathway in the dissolution of magnetite in oxalic acid solutions, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2224-2226.
- [152] Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Baumgartner, E.C. and Maroto, A.J.G., Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions. *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3713-3717.
- [153] Waite, T.D. and Morel, F.M.M., Photoreduction dissolution of colloidal iron oxide: effect of citrate. *J. Colloid Interface Sci.*, 102(1) (1984): 121-137.
- [154] Afonso, M.S., Morando, P.J., Blesa, M.A., Banwart, S. and Stumm, W., The reductive dissolution of iron oxides by ascorbate. *J. Colloid Interface Sci.*, 138(1) (1990): 74-82.
- [155] Tongs, R., Blesa, M.A. and Matijevic, E., Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. VII. Dissolution of hematite. *J. Colloid Interface Sci.*, 131 (1989) 567-579.
- [156] Tones, R., Blesa, M.A. and Matijevic, E., Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. IX. Reductive dissolution of hematite and magnetite by aminocarboxylic acids. *J. Colloid Interface Sci.*, 134(2) (1990): 475-485.
- [157] Valverde, N., Investigations on the rate of dissolution of ternary oxide systems in acidic solutions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81(4) (1977): 380-384.
- [158] Regazzoni, A.E. and Matijevic, E., Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. VI. Dissolution of a nickel ferrite in EDTA solutions. *Natl. Assoc. Corrosion Eng.*, 40(5) (1984): 257-261.
- [159] Sellers, R.M. and Williams, W.J., High-temperature dissolution of nickel chromium ferrites by oxalic acid and nitrilotriacetic acid. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 77 (1984): 265-274.
- [160] Blesa, M.A, Maroto, A.J.G. and Morando, P.J., Dissolution of cobalt ferrites by thioglycolic acid. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 82 (1986): 2345-2352.
- [161] Segal, M.G. and Sellers, R.M., Kinetics of metal oxide dissolution: reductive dissolution of nickel ferrite by tris(picolinato)vanadium(II). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 78 (1982): 1149-1164.
- [162] Rucda, E.H. and Grassi, R.L., Adsorption and dissolution in the system goethite/aqueous EDTA. *J. Colloid Interface Sci.*, 106(1) (1985): 243-246.
- [163] Blesa, M.A, Borghi, E.B., Maroto, J.G. and Regazzoni, A.E., Adsorption of EDTA and iron-EDTA complexes of dissolution of magnetite by EDTA. *J. Colloid Interface Sci.*, 98(2) (1984): 295-305.

- [164] Godchev, I.G. and Kipriyanov, N.A., Regular kinetic features of the dissolution of metal oxides in acidic media. *Russ. Chem. Rev.*, 53 (11) (1984): 1039-1061.
- [165] Valverde, N. and Wagner, C., Considerations on the kinetics and the mechanism of the dissolution of metal oxides in acidic solutions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 80(4) (1976): 330-333.
- [166] Gorichev, I.G. and Kipriyanov, N.A., Kinetics of the dissolution of oxide phases in acids. *Russ. J. Phys. Chem.*, 55 (11) (1981): 1558-1568.
- [167] Vermilyea, D.A., The dissolution of ionic compounds in aqueous media. *J. Electrochem. Soc.*, 113(10) (1966): 1067-1070.
- [168] Blesa, M.A. and Maroto, A.J.G., Dissolution of metal oxides. *J. Chim. Phys.*, 83(11/12) (1986): 757-764.
- [169] Pankow, *Aquatic Chemistry Concepts*. Lewis, Michigan (1991), pp. 603-641.
- [170] Comell, R.M. and Schindler, P.W., Infrared study of the adsorption of hydroxycarboxylic acids on α -FeOOH and amorphous Fe (III) hydroxide. *Colloid Polymer Sci.*, 258 (1980): 1171-1175.
- [171] Rubio, J. and Matijevic, E., Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. I. β -FeOOH-EDTA. *J. Colloid Interface Sci.*, 68(3) (1979): 408-421.
- [172] Grauer, R. and Stumm, W., Die Koordinationschemie oxidischer Grenzflächen und ihre Auswirkung auf die Auflösungskinetik oxidischer Festphasen in wässrigen Lösungen. *Colloid Polymer Sci.*, 260 (1982) 959-970.
- [173] Buckland, A.D., Rochester, C.H. and Topham, S.A., Infrared study of the adsorption of carboxylic acids on hematite and goethite immersed in carbon tetrachloride. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 76 (1980): 302-313.
- [174] Valverde, N., Investigations on the rate of dissolution of metal oxides in acidic solutions with additions of redox couples and complexing agents. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 80(4) (1976): 333-340.
- [175] Marcus, R.A., Electron, proton and related transfers. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 74 (1982): 7-15.
- [176] Buxton, G.V., Rhodes, T. and Sellers, R.M., Radiation-induced dissolution of colloidal hematite. *Nature*, 295 (1982): 583-585.
- [177] Baumgartner, E.C., Blesa, M.A. and Maroto, A.J.G., Kinetics of the dissolution of magnetite in thioglycolic acid solutions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982): 1649-1654.

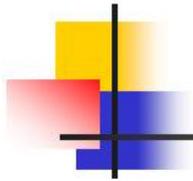
- [178] Hidalgo, M.d.V., Katz, N.E., Maroto, A.J.G. and Blesa, M.A., The dissolution of magnetite by nitrilotriacetatoferrate(II). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84(1) (1988) 9-18.
- [179] Litter, M.I. and Blesa, M.A., Photodissolution of iron oxides. I. Magnetite in EDTA solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 125(2) (1988): 679-687.
- [180] P.S. Sidhu, R.J. Gilkes, R.M. Cornell, A.M Posner, J.P.Quirk, Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids, *Clays Clay Miner.*, 29 (1981) 269-276.
- [181] R. Chiarizia, E.P. Horwitz, New formulations for iron oxides dissolution, *Hydrometallurgy*, 27 (1999) 339–360.
- [182] M. Taxiarchou, D. Parias, I. Douni, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions, *Hydrometallurgy*, 46 (1997) 215–227.
- [183] V.R. Ambikadevi, M. Lalithambika, Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 16 (2000) 133–145.
- [184] D. Parias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, *Hydrometallurgy*, 43 (1996) 219–230.
- [185] M. Taxiarchou, D. Parias, I. Douni, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions, *Hydrometallurgy*, 44 (1997) 287-299.
- [186] S.O. Lee, T. Tran, B.H. Jung, S.J. Kim, M.J. Kim, Dissolution of iron oxide using oxalic acid, *Hydrometallurgy*, 87 (2007) 91–99.
- [187] D.M. Sherman, Electronic structures of iron (III) and manganese (IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments, *Geoch. Cosmochim. Acta*, 69 (2005) 3249-3255.
- [188] P. Mazellier, M. Bolte, Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132 (2000) 129–135.
- [189] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. battacharyya, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 81 (1994) 199.
- [190] C. Sieffert C., Dissertation ETH Zurich N 8852, (1989).
- [191] B.C. Faust, R.G. Zepp, Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environmental Science and Technology*, 27 (1993) 2517–2522.
- [192] K. Hanna, T. Kone, G. Medjahdi, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 955–959.
- [193] C.Y. Kwan, W. Chu, *Water Research*, 37 (2003) 4405–4412.

- [194] R. Matta, K. Hanna, T. Kone, S. Chiron, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 453–458.
- [195] X. Xue, K. Hanna, C. Despas, F. Wu, N. Deng, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 311 (2009) 29–35.
- [196] C.Y. Kwan, W. Chu, *Chemosphere*, 67 (2007) 1601–1611.
- [197] C.E. Noradoun, I.F. Cheng, *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 7158–7163.
- [198] T. Zhou, Y. Li, F.S. Wong, X. Lu, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 782–790.
- [199] G. Lente, I. Fábrián, A Simple Test to confirm the Ligand Substitution Reactions of the Hydrolytic Iron(III) Dimer. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 73 (2001) 117-125.
- [200] J.M. Joseph, R.Varghese, C.T. Aravindakumar, Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe(III)-hydroxy complex: a quantitative assessment. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 146 (2001) 67-73.
- [201] R.G. Zepp, J. Hoigné, H. Bader, Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. *Environ. Sci. Technol.*, 21 (1987) 443-450.
- [202] V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of coordination compound*. Academic Press, London, (1970).
- [203] F. Wu, N.S. Deng, Y. Zuo, Discoloration of dye solutions induced by solar photolysis of ferrioxalate in aqueous solutions, *Chemosphere*, 39 (1999) 2079-2085.
- [204] F. Wu, N.S. Deng, Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A mini review, *Chemosphere*, 41(2000) 1137-1147.
- [205] E. Rodriguez, G. Fernandez, B. Ledesma, P. Alvarez, F.J. Beltran, Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 240–249.
- [206] F. Li, X. Wang, Y. Li, C. Liu, F. Zeng, L. Zhang, M. Hao, H. Ruan, Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide–water interface, *Journal of Colloid and Interface Science* 321 (2008) 332–341.
- [207] E.M.Thurman, *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff, Dr. W. Junk: Dordrecht, 88 (1985) 295-299.
- [208] P. Ciesla, P. Kocot, P. MytychZ. , Stasicka Z. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment, *J. Mol. Catal.*,A224 (2004) 17-33.

- [209] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. data*, 14 (1985) 1041-1100.
- [210] Q. Lan, F.B. Li, C.X. Sun, C.S. Liu, X.Z. Li, Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 64–70.
- [211] Q. Lan, H. Liu, F. Li, F. Zeng, C. Liu, Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 1209–1216.
- [212] J. Lei, C. Liu, F. Li, X. Li, S. Zhou, T. Liu, M. Gao, Q. Wu, Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UVA irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, B137 (2006) 1016–1024.
- [213] F. Gulshan, S. Yanagida, Y. Kameshima, T. Isobe, A. Nakajima, K. Okada, Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution, *Water Research*, 44 (2010) 2876 – 2884.
- [214] T. Zhou, X. Wu, J. Mao, Y. Zhang, T.T. Lim, Rapid degradation of sulfonamides in a novel heterogeneous sonophotocatalytic magnetite-catalyzed Fenton-like (US/UV/ Fe_3O_4 /oxalate) system, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 160 (2014) 325–334
- [215] J. Krysa, J. Jirkovsky, O. Bajt, G. Mailhot, Competitive adsorption and photodegradation of salicylate and oxalate on Goethite, *Catalysis Today*, 161 (2011) 221–227.
- [216] Z. C. Kadirova, K. Katsumata, T. Isobe, N. Matsushita, A. Nakajima, K. Okada, Adsorption and photodegradation of methylene blue with Fe_2O_3 -activated carbons under UV illumination in oxalate solution, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2 (2014) 2026–2036.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES



CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

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

II-1- Produits et réactifs

II-1-1- Oxyde de fer

L'oxyde de fer naturel utilisé dans cette étude provient du gîte de fer de Chaabet -El - Ballout celui-ci est localisé dans le Nord - Est Algérien. La poudre après son broyage a été abondamment lavée avec de l'eau ultra pure puis séchée à l'étuve à 45°C. Des échantillons de l'oxyde de fer naturel sont calcinés à 400°C, 800°C et 1000°C pendant 2 heures.

II-1-2- Réactifs et solvants

Les expériences menées dans le cadre de ce travail, dans diverses conditions ont nécessité les réactifs de qualités analytiques suivantes :

- 3,5-diméthylphénol, 2,6-diméthylphénol, 2,5-diméthylphénol, 2,4-diméthylphénol ; Reidel-de Haën, 99,5 %
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30%), Scharlau
- Acide perchlorique ($HClO_4$), Merck, 60 %.
- Hydroxyde de sodium ($NaOH$), Prolabo, > 97%.
- Isopropanol, Prolabo, 99 %.
- Acide oxalique 99% VWR Prolabo
- Acide citrique ($C_5H_8O_7$) 99,5% VWR Prolabo
- Acide malique ($C_5H_6O_5$) 99 % Biochem (Chemopharma)
- Acide malonique 99% VWR Prolabo
- Sel de Mohr ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), Labosi, 99 %
- Chlorure de sodium, Labosi, 99,5 %
- Sulphate de sodium, Aldrich, 99 %
- Carbonate de sodium Labosi 99%
- Méthanol, qualité chromatographique, Carlo Erba Reagenti

Pour la mesure de la DCO

- Sulfate de mercure $HgSO_4$ 99%, Biochem (Chemopharma)
- Sulfate d'argent Ag_2SO_4 Sigma Aldrich
- Dichromate de potassium 100 % $K_2Cr_2O_7$, Prolabo

Pour le dosage du Fe (II)

- Acide sulfurique 97% VWR Prolabo Chemicals
- 1,10-phénantroline, Fluka, >99%.
- Acétate de sodium, Prolabo, >99%.

Pour le dosage du peroxyde d'hydrogène

- Oxyulfte de titane (TiOSO₄), Sigma Aldrich, Fluka analytical

II-2- Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure obtenue grâce à un appareil milli-Q (Millipore). Il convient de mentionner que les diméthylphénols en solution aqueuse sont stables à l'obscurité et à température ambiante. Les mesures et les ajustements du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type « HANNA, HI 8521 ». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10.

➤ Solution mère des diméthylphénols (10⁻³ M)

0,12217 g du diméthylphénol a été dissoute dans 1000 ml d'eau ultra pure à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation pendant une nuit a été maintenue pour obtenir la concentration voulue du diméthylphénol.

➤ Solution mère de l'acide oxalique (10⁻¹ M)

1,26 g de l'acide oxalique a été dissoute dans 100 ml d'eau ultra pure à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue.

➤ Solution mère du Fe (II) (10⁻² M)

0,098 g de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O a été dissoute d'eau ultra pure dans une fiole de 25 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue, la solution est fraîchement préparée.

➤ Solution mère du peroxyde d'hydrogène (1 M)

0,097 ml du peroxyde d'hydrogène a été diluée dans 100 ml d'eau ultra pure à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue. Après préparation la solution est conservée au réfrigérateur, une vérification de l'absorbance est faite avant chaque utilisation.

➤ Solution mère de 1,10-phénantroline (1 g.L⁻¹)

0,1 g de la 1,10-phénantroline a été dissoute dans 1000 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue.

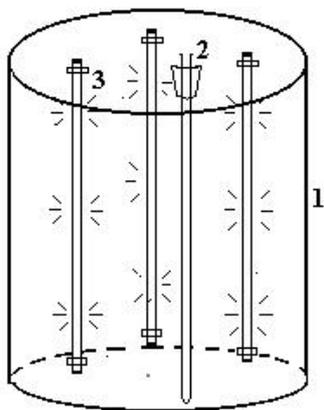
➤ **Tampon acétate de sodium (pH = 4,5)**

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

II-3- Dispositif d'irradiation

II-3-1- Irradiation monochromatique à 254 nm

Les irradiations à 254 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. Un réacteur en quartz de diamètre égal à 2,5 cm est placé au centre. Il est équipé de trois lampes UV germicides, à vapeur de mercure basse pression, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante). Le flux de la lampe est égale à $0,04 \text{ mW.cm}^{-1}$, mesuré à l'aide d'un radiomètre de type VLX 3W. Le réacteur et les lampes sont placés dans le sens vertical du cylindre (Figure II-1). Le spectre d'émission de cette lampe est présenté sur la figure II-2.



1. Enceinte cylindrique en cuivre.
2. Réacteur en quartz.
3. Lampe 30 W.

Figure II-1: Dispositif d'irradiation à 253,7 nm

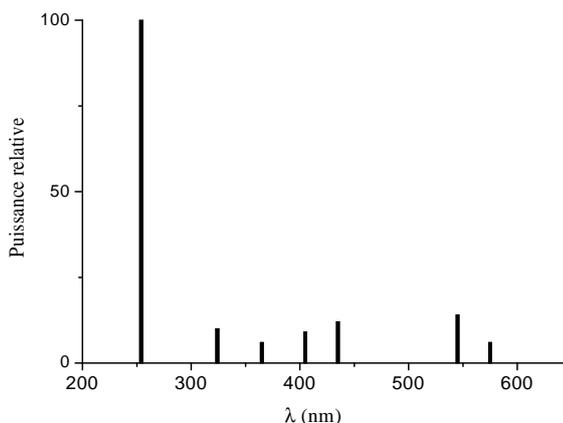
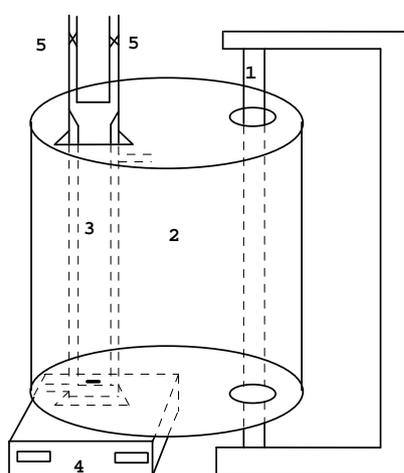


Figure II-2 : Spectre d'émission d'une lampe émettant à 253,7 nm

II-3-2- Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{irr} < 450 \text{ nm}$)

Ce système d'irradiation, utilisé en photocatalyse, est constitué d'un tube fluorescent « Philips TLAD 15 W/05 » ($I = 0,45 \text{ mW cm}^{-1}$) placé à l'endroit de l'un des deux axes focaux d'un cylindre métallique à base elliptique (Figure II-3). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (Figure II-4).

Le réacteur en pyrex à double enveloppe permettant une circulation d'eau est placée selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.



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

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

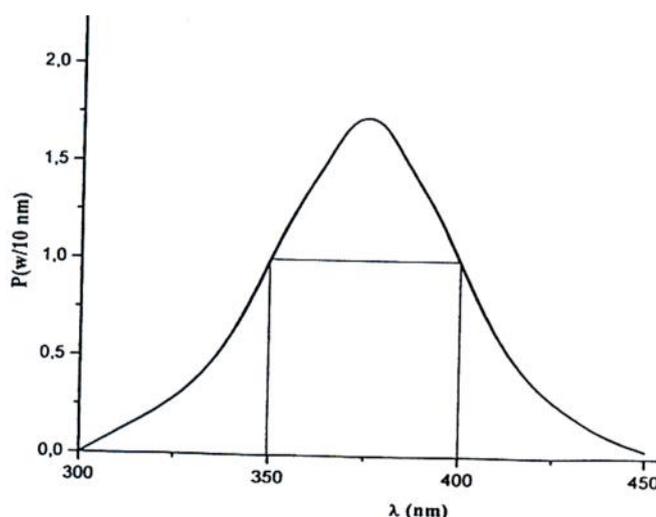


Figure II.4 : Spectre d'émission ($300 \text{ nm} < \lambda_{irr} < 450 \text{ nm}$)

II-4- Démarche expérimentale

II-4-1- En milieu homogène

Après les calculs de chaque expérience, un volume approprié du xylénol étudié est pris de la solution mère puis complété à 50 ml pour l'étude de la photolyse à 254 nm. Dans le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, un volume approprié de chaque concentration de H_2O_2 est ajouté. Pour le procédé Fenton, L'ajout des réactifs (H_2O_2 , Fe^{2+}), à la solution contenant le polluant se fait l'un immédiatement après l'autre, l'addition du deuxième réactif et après avoir complété le volume avec de l'eau ultra pure et homogénéisation de la solution, détermine le temps $t = 0$ de la réaction. Par contre pour le procédé photo-Fenton c'est l'illumination qui détermine le temps $t = 0$ et qui se fait directement après homogénéisation de la solution contenant les trois réactifs.

II-4-2- En milieu hétérogène

Des suspensions du semi-conducteur avec le polluant (seul ou en mélange avec l'acide oxalique, peroxyde d'hydrogène, ions inorganiques...) en concentrations appropriées sont maintenu sous agitation magnétique afin d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel, la solution est d'abord agité à l'obscurité pendant 30 minutes dans le but d'atteindre l'équilibre d'adsorption du substrat sur le semi-conducteur. Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, la suspension est exposée à un flux lumineux les échantillons sont prélevés à différents temps de réaction. Les particules du semi-conducteur sont éliminées par filtration à travers des filtres en acétate de cellulose (Millipore 0,45 μm). Un ajustement du pH est fait par du HClO_4 ou du NaOH si nécessaire.

II-5- Méthodes de dosage chimique

II-5-1- Dosage du Fe(II)

Une méthode colorimétrique a été utilisée pour le dosage du Fe(II). La technique est basée sur l'utilisation d'un complexant du Fe(II) : 1,10- ortho-phénanthroline. La phénanthroline est une base de Lewis : ses électrons libres, portés par les 2 atomes d'azote, peuvent être partagés avec le Fe(II) qui se comporte comme un acide de Lewis. En présence de ces 2 espèces, il se forme un complexe stable rouge-orangé de Fe(II) coordonné par trois ligands de phénanthroline. La coloration se développe en quelques minutes et reste stable pendant de longues périodes. Pour ce faire, nous avons ajouté à un volume de 0,5 ml de l'échantillon, 2,5 ml de tampon acétate (pH = 4,5) et 2,5 ml de 1,10-phénanthroline (1g.L^{-1}). La solution est ensuite complétée avec de l'eau jusqu'à 25 ml. Après agitation, ce mélange est laissé à l'obscurité pendant

environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm dans une cellule de trajet optique ℓ . La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en (Figure II-5). Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{510} = 11314,54 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La concentration en Fe^{2+} de la solution à doser est ensuite obtenue par le calcul suivant :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{510} \times 25}{0,5 \ell \times v_{510}} \quad (\text{II-1})$$

A : Absorbance

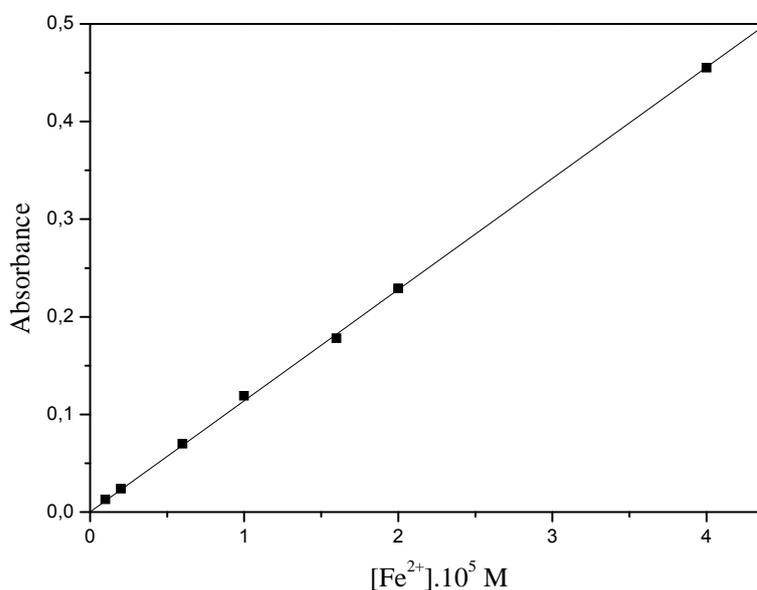


Figure II-5 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du Fe(II)

II-5-2- Dosage du peroxyde d'hydrogène

La méthode est basée sur la formation d'un complexe par réaction de H_2O_2 avec une solution concentrée d'oxysulfate de titane (TiOSO_4). Le complexe formé ($\text{Ti-H}_2\text{O}_2$) est de couleur Jaune, sa formation est immédiate et il reste stable plusieurs heures. 0,5 ml de TiOSO_4 sont ajouté à 5 ml de l'échantillon après agitation l'absorbance est mesurée après 15 minutes de réaction à 410 nm par spectrophotométrie visible. Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{410} = 582,53 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La courbe d'étalonnage est représentée sur la figure II-6. La concentration de H_2O_2 est calculée par la relation suivante :

$$[H_2O_2] = \frac{A_{410}}{\ell \nu_{410}} \quad (\text{II-2})$$

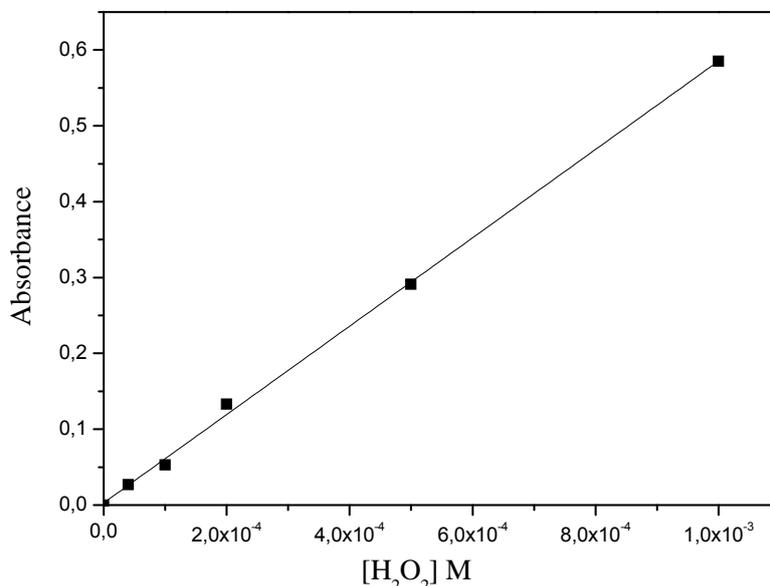


Figure II-6 : Courbe d'étalonnage pour le dosage de H₂O₂.

II-5-3- Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène ou DCO constitue l'une des principales méthodes de détermination de la pollution organique globale d'une eau résiduaire ou naturelle. Son principe repose sur l'oxydation à chaud en milieu sulfochromique concentré des matières organiques de l'échantillon et sur le dosage du chrome hexavalent résiduel.

L'intérêt de la DCO réside dans la facilité de mise en œuvre de la méthode, dans sa normalisation (AFNOR T90-101) et surtout dans l'échec relatif des méthodes instrumentales de substitution comme la Demande Totale en Oxygène et le Carbone Organique Total.

➤ Protocole d'analyse

- Introduire des tubes bien nettoyés et séchés dans une étuve (pour enlever toute trace d'humidité)
- Mettre dans chacun d'eux :
- 3 ml de la solution acide (0,66 g de sulfate d'argent cristallisé dans 100 ml d'acide sulfurique concentré).
- 0,1g de sulfate de mercure.

- 2 ml d'échantillon prélevé de chacune des solutions colorées préparées préalablement (ou d'eau distille pour le blanc).
- 1 ml de dichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3}$ M).

Après fermeture hermétique et homogénéisation, placer les tubes dans un bloc chauffant de modèle WTW.CR3200 pendant 2h à 148°C.

Mesurer l'absorbance correspondante à chaque solution du colorant préparée ci-dessus par spectrophotométrie UV-visible pour une longueur d'onde de 440 nm, relative à la longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium.

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

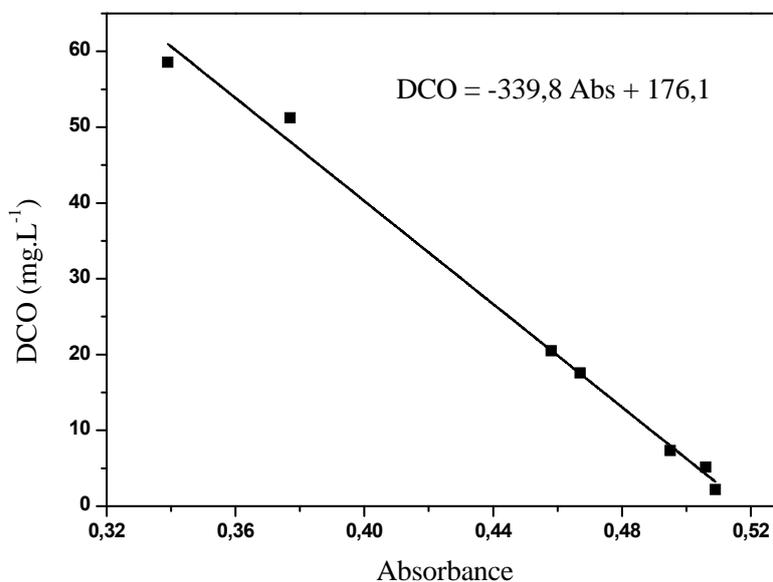


Figure II-7 : Courbe d'étalonnage de la DCO

II-6- Techniques analytiques

II-6-1- Spectroscopie d'absorption UV-Visible

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

II-6-2- Chromatographie liquide à haute performance HPLC

Afin de suivre la cinétique de disparition du 2,6-DMP et pour évaluer qualitativement la formation des photoproduits, un appareil de chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été utilisé. Cette technique est basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile et de procéder ensuite à leur analyse spectrophotométrique. En phase inverse, la phase mobile (ou l'éluant) est polaire et la phase stationnaire formée d'un matériau poreux est apolaire (chromatographie en phase inverse). Elle est de type Shimadzu à barrette d'iodes, cette HPLC a été utilisée seulement pour la détermination des spectres UV-Visible des photoproduits. Elle est constituée :

- D'un détecteur ultraviolet à longueur d'onde variable model SPD-M10A VP à barrettes diode.
- D'un contrôleur model SCL-10A VP.
- De deux pompes model LC 8A.
- D'une colonne analytique de type NUCLEOSIL 100-5 C18 de longueur 25 cm et de 4,6 mm et d'une colonne préparative de type NUCLEOSIL 100-10 C18 de longueur 25 cm et de 20 mm.

Le système est contrôlé par un logiciel « Class VP5 » pour la mémorisation et le traitement des chromatogrammes. L'éluant utilisé est un mélange d'eau et de méthanol dont les pourcentages étaient ajustés à 50% respectivement, afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics.

II-6-3 Spectrométrie de masse

La chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) est une technique d'analyse qui permet d'identifier clairement un composé grâce à son rapport masse molaire/charge (m/z). Une molécule M, ionisée par impact électronique ; le processus d'ionisation consiste en l'expulsion d'un électron pour produire un radical cation M^+ .



Elle est provoquée par l'impact d'électron (70 eV) sur les molécules gazeuses de l'échantillon dans la source.

Les mesures de spectrométrie de masse d'ionisation par impact électroniques ont été enregistrées sur un appareil Shimadzu GCMS-QP2010. Les conditions opératoires d'analyse sont :

- ✓ La colonne utilisée est une colonne capillaire CP-SE30 (L=25 m x 0,25 mm), épaisseur du film 0,25 mm.
- ✓ Le volume injecté est de 1 μ L pour tous les échantillons.
- ✓ L'hélium est employé comme gaz vecteur avec un débit de 0,77 ml/min.
- ✓ Injecteur Splitless.
- ✓ Tout le système est piloté par un ordinateur muni d'un logiciel GCMS solution V2.4 pour le traitement des données.

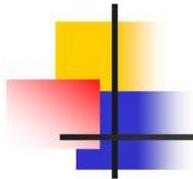
Les conditions de programmation de température de l'échantillon du 2,6-DMP sont les suivantes :

- ✓ Température injecteur 250°C
- ✓ Température initiale est de 60°C pendant 1 min
- ✓ Température gradient 5°C/min.
- ✓ Température à 250°C pendant 6 min.
- ✓ Température finale est de 300°C pendant 3 min.

II-7-Irradiation en lumière naturelle

Les irradiations solaires ont été réalisées à Constantine dans une station solaire du laboratoire LSTE durant les mois de Juin 2013 pendant des journées ensoleillées (latitude N, 600 m au-dessus du niveau de la mer) dans des réacteurs cylindriques en Pyrex, posés verticalement.

CHAPITRE III
PHOTOTRANSFORMATION DES
DIMETHYLPHENOLS EN PHASE HOMOGENE



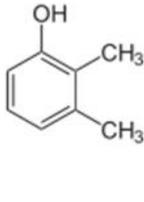
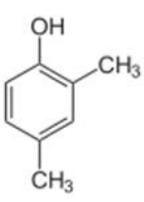
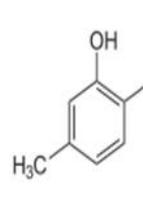
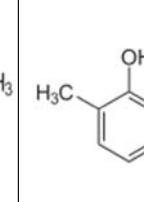
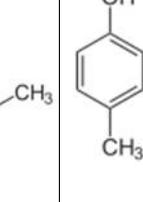
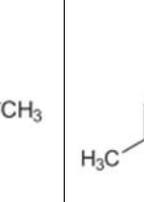
CHAPITRE 3 : PHOTOTRANSFORMATION DES DIMETHYLPHENOLS EN PHASE HOMOGENE

III-1- ETUDE DES DIMETHYLPHENOLS EN SOLUTION AQUEUSE

III-1-1- Propriétés physico-chimiques des diméthylphénols

Les diméthylphénols (xylénols) sont des composés aromatiques, constitués d'un cycle phényle avec deux groupements méthyle et un groupement hydroxyle. Le terme « xylénol » vient de la contraction entre les noms des composés xylène et phénol. Il existe six isomères de xylénol, cependant, l'isomère le plus répandu est le 2,6-xylénol (2,6-diméthylphénol ou 2,6-DMP) avec les deux groupements méthyle en position *ortho* du groupement hydroxyle. Les diméthylphénols sont utilisés comme pesticides et entrent dans la fabrication d'antioxydants. Le 3,5- diméthylphénol (3,5 -DMP) est le monomère le plus important dans la fabrication de matériaux incombustibles tels que les lubrifiants synthétiques, des colorants de qualité, ainsi que des produits pharmaceutiques. Les propriétés physico-chimiques des six isomères du xylénol sont assez similaires. Le tableau III-1 indique les principales caractéristiques physico-chimiques de ces composés.

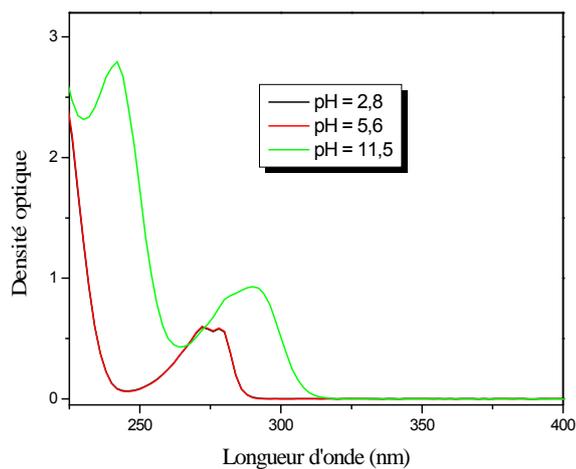
Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques des diméthylphénols

XYLENOLS	2,3-DMP	2,4-DMP	2,5-DMP	2,6-DMP	3,4-DMP	3,5-DMP
Masse Molaire 122,17 g/mol						
Pt. d'ébullition (°C)	216	210	212	203	226	219
Densité (g/cm ³)	0,981	1,003	0,958	0,978	0,982	0,971
Solubilité (wt% à 25°C)	0,47	0,61	0,49	0,64	0,50	0,49
pK _a	10,50	10,45	10,22	10,59	10,32	10,15
DL ₅₀ (Souris) (mg/Kg) (Toxicité aiguë orale)	56	809	383	450	400	477

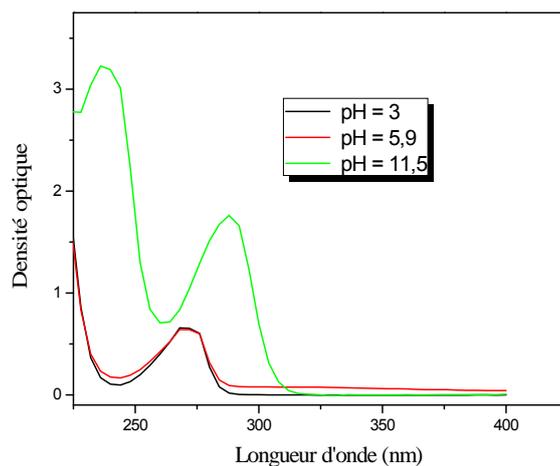
III-1-2- Caractéristiques spectrales des diméthylphénols

III-1-2-1- Spectre UV-Visible des diméthylphénols

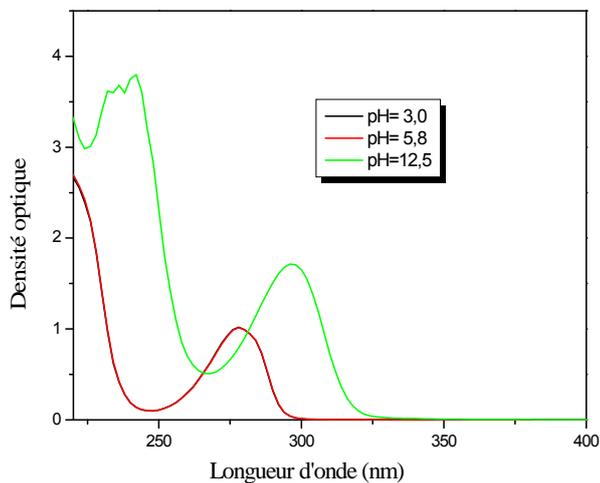
Nous avons enregistré le spectre UV-Visible des différentes molécules utilisées dans cette étude dans les mêmes conditions, à pH libre de la solution, à pH acide et à pH alcalin supérieur à la valeur du pK_a (Figure III-1).



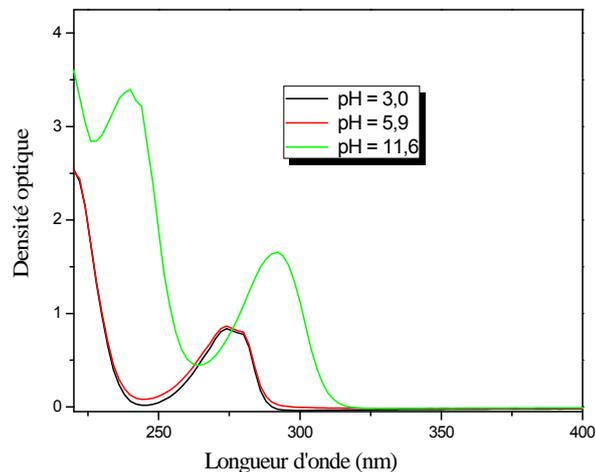
3,5-DMP (a)



2,6-DMP (b)



2,4-DMP (c)



2,5-DMP (d)

Figure III-1 : Spectres UV-Visible des diméthylphénols ($5 \times 10^{-4} M$) en solutions aqueuses à différentes valeurs de pH.

Les spectres d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de xylénols (5×10^{-4} M) ont des allures similaires; ils présentent à pH acide et à pH libre une bande d'absorption située vers 270 nm correspondant à la transition du cycle benzénique - *.

Lorsque le pH est inférieur au pK_a des diméthylphénols, la forme moléculaire est prédominante par contre à des pH supérieurs, c'est la forme anionique qui prédomine. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet bathochrome : Déplacement de la bande d'absorption de la molécule vers les plus grandes longueurs d'onde. Les caractéristiques spectrales des deux formes sont regroupées dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Propriétés spectrophotométriques des diméthylphénols en solution aqueuse.

Molécules	Forme moléculaire		Forme anionique	
	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$) (Calculé)	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$) (Calculé)
2,6-DMP	270	1200	288	3032
3,5-DMP	272	1186	290	1860
2,5-DMP	274	1678	292	3312
2,4-DMP	276	1988	296	3426

III-1-2-2- Spectre de masse des diméthylphénols

Le spectre de masse du 2,6-DMP présente deux pics principaux 122 et 107 attribués à $[M]^+$ et $[M - CH_3]^+$. Les fragments à m/z 91 et 77 sont obtenus par perte d'un groupement OH et d'un groupement méthyl respectivement (Figure III-2).

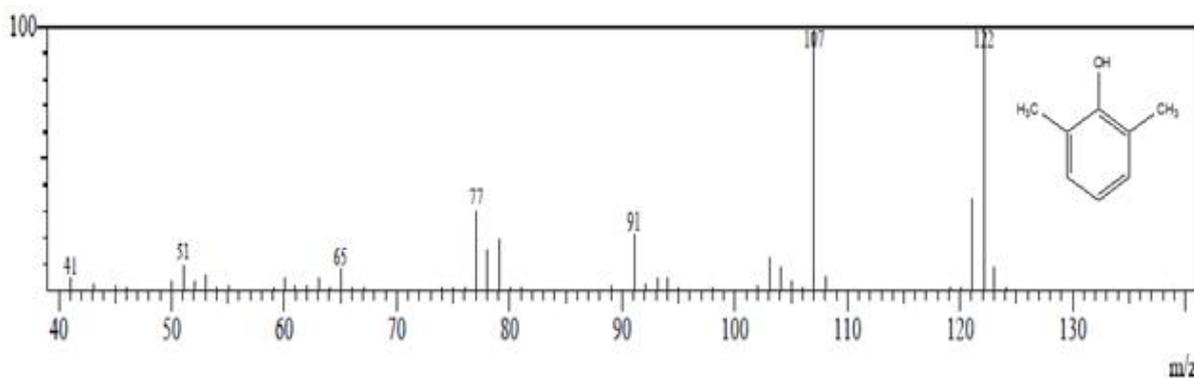


Figure III-2: Spectre de masse du 2,6-DMP

Tableau III-3: Données spectrales du 2,6-DMP.

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure
2,6-DMP	122	$[M]^+$	
	107	$[M - CH_3 - H]^+$	
	91	$[M - CH_3 - OH - H]^+$	
	77	$[M - 2CH_3 - OH - H]^+$	
	66	$[C_5H_6]^+$	
	51	$[C_4H_3]^+$	

III-2- PHOTOLYSE UV₂₅₄ ET COUPLAGE UV₂₅₄/H₂O₂

Le 3,5-Diméthylphénol (3,5-DMP) a fait l'objet d'une étude détaillée en phase homogène. La photolyse des 4 isomères (3,5-DMP, 2,5-DMP, 2,4-DMP et 2,6-DMP) a été étudiée. La photolyse du 3,5-DMP a été étudiée en fonction du pH et du couplage UV/H₂O₂, en tenant compte de l'effet de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène.

III-2-1- Photolyse des diméthylphénols par irradiation UV à 254 nm

L'irradiation à 254 nm a été effectuée en milieu aqueux avec une concentration initiale égale à 5×10^{-4} M. Le pH mesuré initialement est inférieur au pK_a des 4 isomères, ce qui indique qu'on est en présence de la forme moléculaire de ces derniers.

Il apparaît sur la (Figure III-3) que le taux d'abattement pour les xylénols étudiés est environ de 48 %, 77%, 69 % et 71 % respectivement pour le 3,5-DMP, 2,4-DMP, 2,5-DMP et 2,6-DMP au bout de 6 heures d'irradiation. La décroissance de la concentration présente une allure exponentielle avec des variations linéaires de $\ln C_0/C$ en fonction du temps (Figure III-4), ce qui indique que la phototransformation suit une cinétique d'ordre 1 apparent. La constante de vitesse apparente (k), qui correspond à la pente de la droite représentant les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps, est égale 0,108, 0,233, 0,156 et 0,199 h⁻¹ pour le 3,5-DMP, 2,4-DMP, 2,5-DMP et 2,6-DMP respectivement.

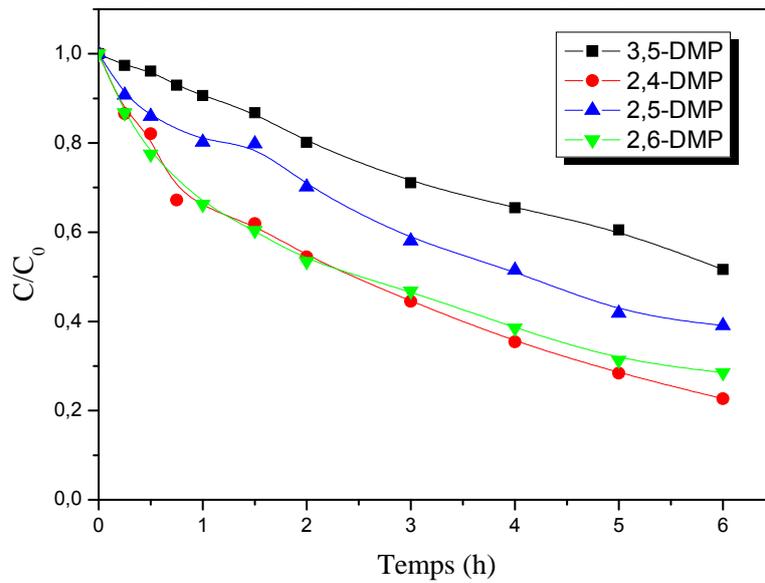


Figure III-3 : Cinétique de disparition des diméthylphénols (5×10^{-4} M) en solution aqueuse aérée $\lambda_{irr} = 254$ nm, $I_0 = 0,04$ mW/cm².

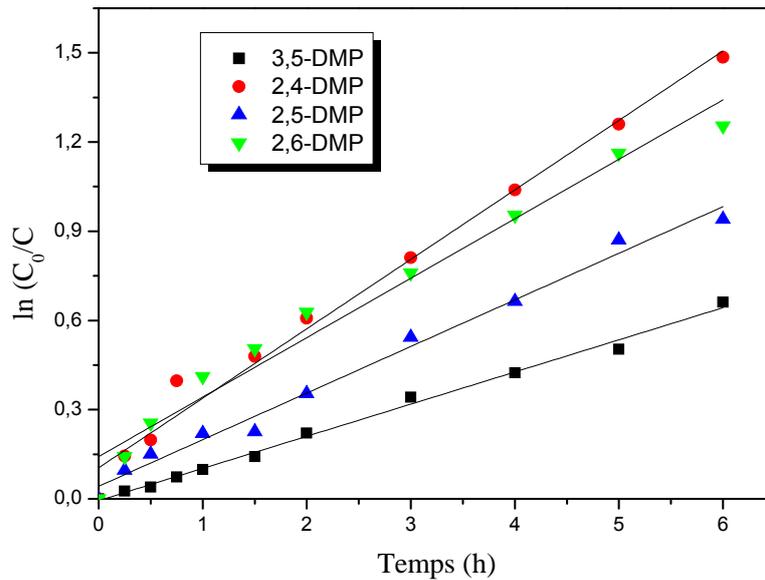


Figure III-4 : Etude cinétique d'ordre 1 apparent pour la photolyse des diméthylphénols.

III-2-2- Evolution du pH en cours d'irradiation à 254 nm

La Dégradation des xylénols s'accompagne de la diminution du pH de la solution vers des valeurs acides (Figure III-5). La baisse du pH indique la formation de composés organiques acides comme produits intermédiaires de dégradation des diméthylphénols, dont

probablement des produits d'hydroxylation. Le pH se stabilise presque après 4 heures d'irradiation. Cette stabilisation se produit lorsque les concentrations des photoproduits responsables de l'abaissement du pH atteignent des valeurs stationnaires. Rappelons qu'en général, après une première phase correspondant à une augmentation initiale plus ou moins rapide, les concentrations des photoproduits se stabilisent lorsque la vitesse de leur formation devient égale à la vitesse de leur disparition. Les concentrations finissent par diminuer et s'annuler pour des temps d'irradiation plus longs. La formation de composés acides a été rapportée par plusieurs auteurs [1- 4].

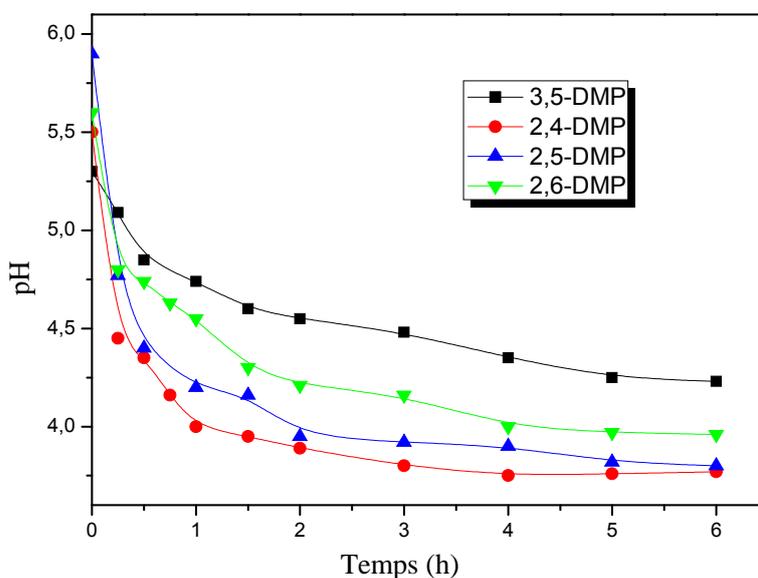


Figure III-5 : Evolution du pH lors de l'irradiation des xylénols (5×10^{-4} M), $\lambda_{\text{irr}} = 254$ nm.

III-2-3- Influence du pH sur la dégradation du 3,5-DMP à 254 nm

L'influence du pH sur la cinétique de dégradation du 3,5-DMP (5×10^{-4} M) a été étudiée dans Trois milieux de pH = 2,8, pH = 5,6 et pH = 11,5 et les résultats obtenus sont résumés sur la (Figure III-6).

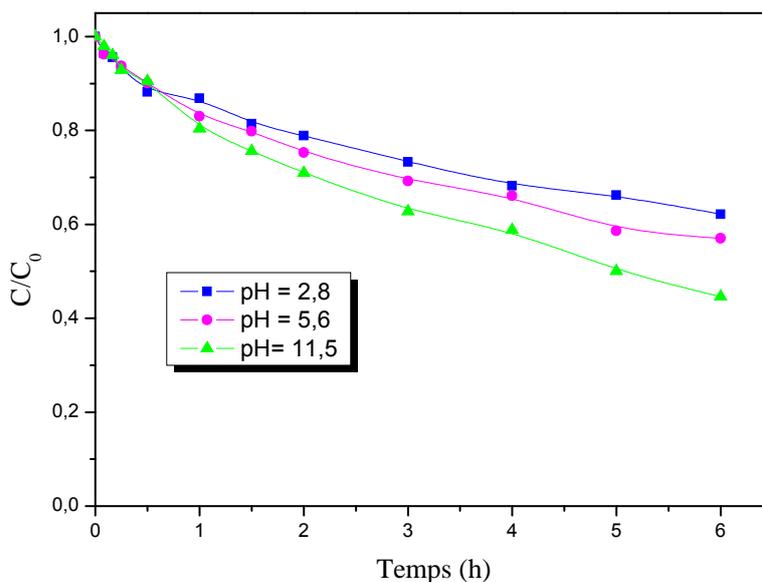


Figure III-6 : Influence du pH sur la cinétique de disparition du 3,5-DMP (5×10^{-4} M) sous irradiation UV à 254 nm.

On constate globalement qu'une augmentation du pH accélère de manière faible la disparition du 3,5-DMP. Le changement du comportement photochimique du 3,5-DMP qui accompagne le changement du pH du milieu peut être interprété en termes des propriétés acido-basiques de ce composé. En effet, le 3,5-DMP est un acide caractérisé par une acidité relativement faible, celle du groupement phénolique, caractérisée par un $pK_a = 10,15$ [5]. Par conséquent, selon le pH de la solution, le 3,5-DMP peut exister sous différentes formes, il se trouve sous sa forme moléculaire à pH acide ou neutre et sous sa forme dissociée (phénolate) dans un milieu basique. Comme le montre la figure III-1a, il n'y a presque pas de différence entre les spectres d'absorption UV à pH = 2,8 et pH = 5,6. L'absorbance maximale est à 272 nm ($\epsilon_{\max} = 1188 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Cependant, dans les solutions alcalines, on remarque un déplacement de bande de 272 à 290 nm. Ce changement est attribué à l'ionisation du 3,5-DMP en solutions de pH > 10 [6]. L'anion phénolate, provenant de la déprotonation du groupement hydroxyle, a causé le déplacement des spectres d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, ce qui provoque une augmentation significative de l'absorbance à $\lambda = 290 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 1861 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Ainsi le pH alcalin semble améliorer la dégradation de 3,5-DMP. Ce même résultat a été rapporté par Cao et al. [7] et Chen et al. [8]. Shemer et al. [9] ont trouvé que la variation de pH de 4 à 10 n'exerçait aucune influence sur la vitesse de photolyse directe des trois

hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) étudiés. Ces résultats étaient attendus puisque les HAP étudiés n'ont montré aucun changement de la valeur du coefficient d'extinction molaire avec le pH.

III-2-4- Conclusion

Nous pouvons résumer les résultats obtenus sur la dégradation des diméthylphénols par la photolyse à 254 nm comme suit :

- La cinétique de dégradation des diméthylphénols par photolyse directe à 254 nm suit une cinétique apparente d'ordre 1 ;
- La vitesse initiale de disparition du 3,5-DMP est la plus faible et celle du 2,4-DMP est la plus élevée ;
- La Dégradation des diméthylphénols s'accompagne de la diminution du pH de la solution vers des valeurs acides à cause de la formation de composés organiques acides comme produits intermédiaires ;
- L'alcalinisation du milieu réactionnel accélère la vitesse de disparition du 3,5-DMP d'une façon modérée grâce aux propriétés acido-basiques de ce composé.

III-3- PHOTOLYSE DU 3,5-DMP PAR COUPLAGE UV₂₅₄ /H₂O₂

Comme il a été montré dans l'étude précédente, le rayonnement UV est capable de dégrader les molécules du 3,5-DMP. La vitesse peut cependant s'avérer trop modeste pour les besoins de dépollution des eaux à l'échelle industrielle et engendrer des surcoûts importants en raison d'une forte consommation électrique. Cependant, il a été rapporté par un grand nombre d'auteurs que la combinaison du rayonnement UV avec le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) peut constituer un moyen simple, peu coûteux et efficace de dégradation des polluants organiques.

III-3-1- Oxydation du 3,5-DMP par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité

Une expérience préliminaire du procédé H₂O₂/UV a permis de tester la réactivité du H₂O₂ sur le 3,5-DMP à l'obscurité. Pour cela nous avons utilisé une seule concentration en peroxyde d'hydrogène de l'ordre de 10⁻¹ M avec une concentration en substrat égale à 5×10⁻⁴ M. Les résultats présentés dans la figure III-7 montrent que le taux d'oxydation est quasi nul pour cette concentration en H₂O₂ (taux d'oxydation d'environ 2% au bout de 6 heures) et par conséquent il sera aussi nul pour les basses concentrations.

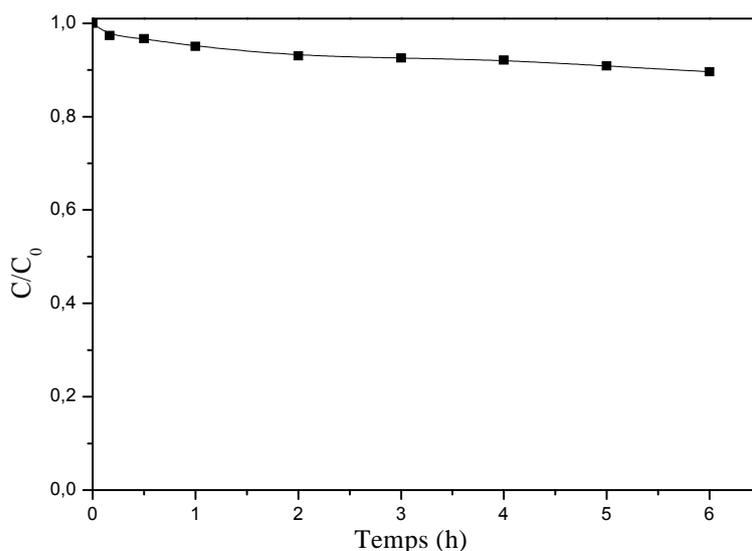


Figure III-7 : Cinétique d'oxydation du 3,5-DMP (5×10^{-4} M) par H_2O_2 (10^{-1} M) à l'obscurité à pH = 5,3.

III-3-2- Oxydation du 3,5-DMP par couplage H_2O_2 / UV

Afin de déterminer l'efficacité du système H_2O_2 /UV sur la dégradation du 3,5-DMP, une série d'irradiations en présence de concentrations variables de H_2O_2 a été effectuée à 254 nm, donnant des rapports molaires initiaux $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [3,5\text{-DMP}]_0$ égaux à 0,2 ; 2 ; 20 et 200. La figure III-8 compare les résultats obtenus à ceux de la photolyse directe.

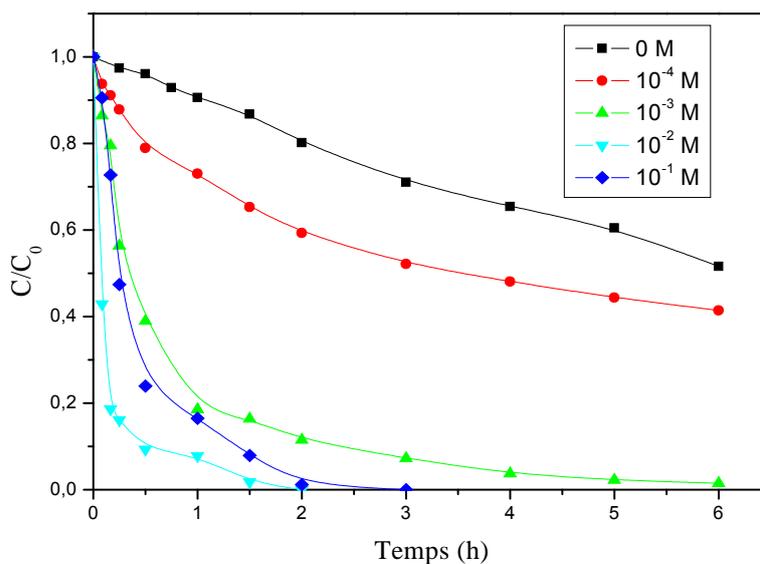
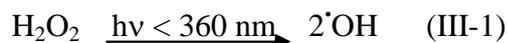


Figure III-8 : Effet de la concentration initiale de H_2O_2 sur la cinétique de disparition du 3,5-DMP (5×10^{-4} M) par le procédé H_2O_2 /UV à 254 nm.

On remarque sur la Figure III-8 que la photolyse directe à 254 nm a entraîné une dégradation lente du 3,5-DMP avec une constante de vitesse de l'ordre de $0,108 \text{ h}^{-1}$. La dégradation du 3,5-DMP a notamment été accélérée par l'addition du peroxyde d'hydrogène. Les résultats mettent également en évidence l'existence d'une dose optimale de ce dernier. Une influence similaire du peroxyde d'hydrogène a été observée par Chen et al. [10], Goi et al. [11] et De Laat et al. [12] pour la dégradation du phénol, des nitropénols et des chloroéthanes respectivement.

En effet, la photolyse de H_2O_2 engendre des radicaux OH^\bullet (Eq. III-1) qui joignent leur effet à celui du rayonnement UV pour dégrader de façon plus importante le 3,5-DMP.



Le temps de dégradation est significativement réduit avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 et le taux d'abattement pendant 6 heures d'irradiation est de 48%, 59% et 99% pour des concentrations en H_2O_2 de 0, 10^{-4} et 10^{-3} M respectivement et de 100% pour des concentrations en H_2O_2 de 10^{-2} M en 2 heures et 10^{-1} M en 3 heures. Cependant pour la concentration la plus élevée en H_2O_2 (10^{-1} M), un effet inhibiteur partiel a été observé, ceci est attribué à un effet de piégeage des radicaux OH^\bullet par H_2O_2 .

III-3-3- Optimisation de la dose du H_2O_2

Pour mieux voir la dose optimale de H_2O_2 , la figure III-9 représente la variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale en H_2O_2 . Les résultats montrent que l'efficacité du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ croît avec la dose de H_2O_2 introduite initialement dans le milieu. Ainsi la constante de vitesse pour une concentration de 10^{-3} M est de $0,68 \text{ h}^{-1}$ alors que pour une concentration de 10^{-2} M elle est de $2,1 \text{ h}^{-1}$.

Cependant, l'accélération s'estompe aux fortes concentrations de H_2O_2 et atteint un maximum pour une concentration de 10^{-2} M, correspondant à un rapport molaire initial $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [3,5\text{-DMP}]_0$ égal à 20. Au-delà de cette concentration, la vitesse n'est plus améliorée. Ceci peut être attribué à une importance accrue de la réaction suivante :



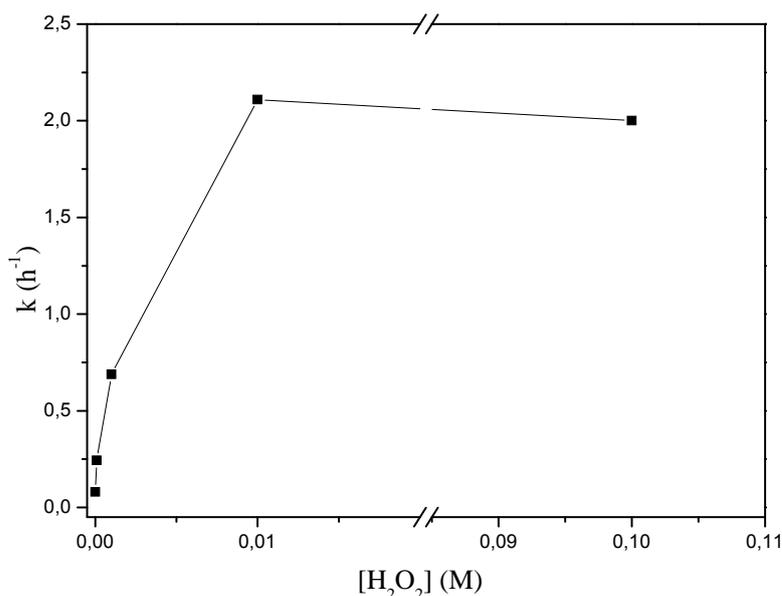


Figure III-9: Influence de la dose de H₂O₂ sur l'efficacité du procédé H₂O₂ /UV

Dans cette réaction, une partie des radicaux générés sont captés par des molécules de H₂O₂ et ne peuvent donc participer à la dégradation du 3,5-DMP. En d'autres termes, en agissant comme un piège à radicaux plus efficace, l'excès de H₂O₂ crée un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur de la concentration.

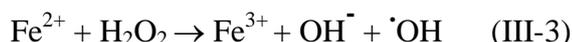
Plusieurs auteurs ont rapporté l'effet auto-inhibiteur des concentrations élevées de H₂O₂ à la dégradation des molécules organiques [13-15].

III-3-4- Conclusion

- Le couplage H₂O₂ / UV est nettement plus efficace que la photolyse directe pour dégrader le 3,5-DMP ;
- La vitesse de dégradation du 3,5-DMP augmente avec la concentration de H₂O₂ utilisée grâce à une production plus importante des radicaux oxydants.
- La concentration initiale optimale de H₂O₂ est de 10⁻² M pour la dégradation d'une solution du 3,5-DMP (5×10⁻⁴ M) ;
- Une inhibition partielle de la dégradation du 3,5-DMP est observée pour une concentration en H₂O₂ de 10⁻¹ M en raison des réactions d'auto-inhibition.

III-4-OXYDATION DU 3,5-DMP PAR LE PROCÉDE DE FENTON

La réaction de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) constitue un procédé d'oxydation avancée applicable au traitement des eaux contaminées par des polluants organiques. Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction de Fenton sont le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'oxydation d'ion Fe^{2+} par le H_2O_2 conduit à la formation du radical $\cdot\text{OH}$ suivant la réaction de Fenton :



Dans cette partie, nous avons déterminé l'influence de trois paramètres sur la dégradation du 3,5-DMP au cours du temps, à savoir : la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale du Fe^{2+} et le pH. Il est important d'optimiser ces paramètres pour diminuer le coût du traitement d'une part et rendre plus efficace le procédé d'autre part.

III-4-1- Expériences préliminaires

Afin de faire apparaître la performance du procédé Fenton, nous avons vérifié la possibilité d'avoir une complexation entre le fer (II) et le 3,5-DMP, la vérification avec le H_2O_2 a été faite dans le paragraphe (III-3-1) ou aucune réaction n'a été trouvée.

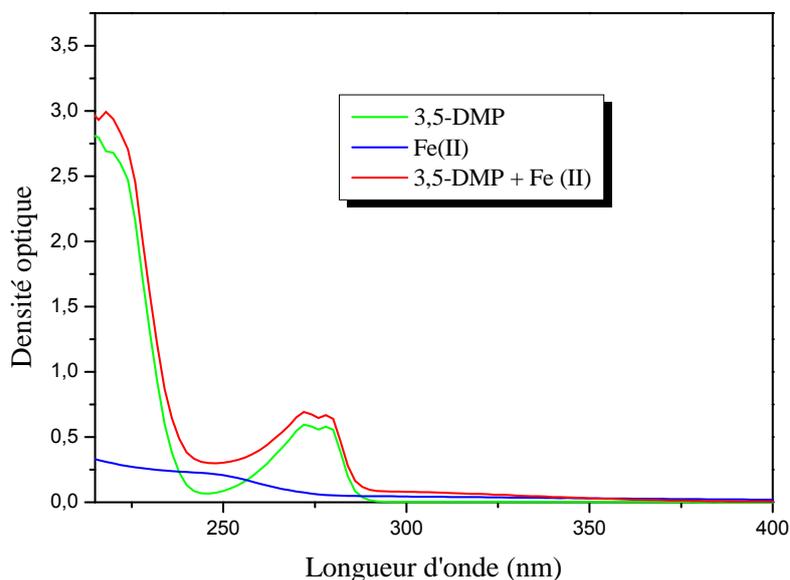


Figure III-10 : Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible du 3,5-DMP seul et en présence du Fe^{+2} (10^{-2} M) à pH = 3.

La figure III-10 montre que le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse contenant du 3,5-DMP (5×10^{-4} M) et du fer ferreux (10^{-2} M) à pH=3, est semblable à celui du

3,5-DMP seul et au même pH. Dans ces conditions, on constate qu'il n'y a pas de réaction de complexation entre le Fer (II) et le 3,5-DMP (la structure est complètement conservée).

III-4-2- Effet de la concentration initiale de H₂O₂

Les résultats présentés sur la figure III-11a et III-11b montrent l'effet de la concentration initiale de H₂O₂ pour une concentration initiale du 3,5-DMP égale à 5×10^{-4} M et en maintenant la concentration initiale de Fe²⁺ constante (5×10^{-5} M) pour la figure III-10a et de (5×10^{-4} M) pour la figure III-10b. Lorsque le peroxyde d'hydrogène est ajouté à une solution contenant du 3,5-DMP et les ions Fe²⁺, la couleur de la solution change du limpide vers un jaune foncé et trouble dans les premières 5 minutes du temps de réaction, et enfin vers un jaune pâle puis limpide, signifiant la fin de la réaction.

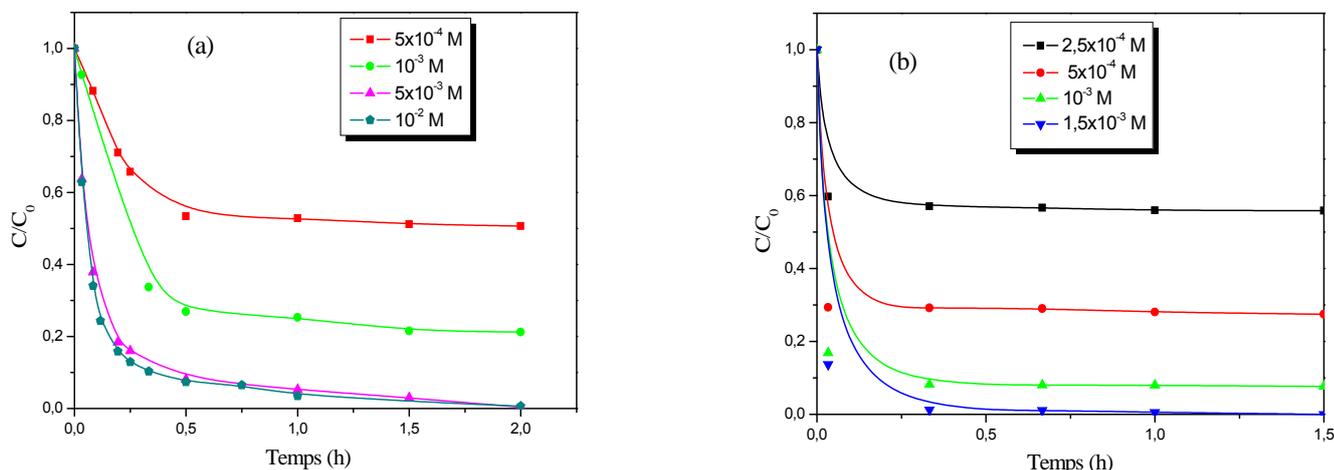
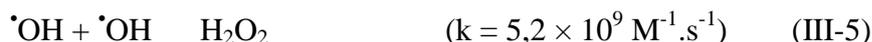


Figure III-11 : Oxidation du 3,5-DMP par le réactif de Fenton : Influence de la concentration initiale de H₂O₂ ; [3,5-DMP] = 5×10^{-4} M ; [Fe²⁺] = 5×10^{-5} M (a) et 5×10^{-4} M (b).

De cette figure on constate qu'une augmentation de la dose en H₂O₂ engendre un accroissement de l'efficacité du procédé Fenton. Ce résultat est conforme à nos prévisions car H₂O₂ étant la principale source des espèces oxydantes, une augmentation de sa concentration entraîne l'accélération de la réaction et ce même résultat est rapporté par plusieurs auteurs [16-18]. Dans le domaine des concentrations initiales de H₂O₂ utilisées (figure III-11b) jusqu'à $1,5 \times 10^{-3}$ M, le phénomène d'auto-inhibition n'a pas été observé. Il n'est pas cependant exclu qu'il apparaisse à des concentrations plus élevées, l'auto-inhibition apparaît généralement à des concentrations de H₂O₂ supérieures ou égale à 10^{-2} M comme on le

remarque sur la figure III-11b où on constate que la vitesse de dégradation s'élève de $2,66 \times 10^{-3} \text{ M.h}^{-1}$ à $2,88 \times 10^{-3} \text{ M.h}^{-1}$ (soit un facteur de 1,08) lorsque la concentration passe de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ à 10^{-2} M (soit une élévation de 5). L'accroissement des vitesses de dégradation est donc beaucoup moins grand pour être expliqué par l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène. L'excès de H_2O_2 favorise la réaction entre les radicaux hydroxyle et le H_2O_2 (Eq. III-2) et la recombinaison entre les radicaux hydroxyle selon les réactions suivantes [19-21] :



Une autre observation mérite d'être mentionnée, l'apparition d'un plateau après 20 minutes de réaction pour les concentrations faibles en H_2O_2 . Ce plateau montre que le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé avant l'oxydation totale du 3,5-DMP par le réactif de Fenton. Pour confirmer cette hypothèse après avoir atteint le plateau (après 90 minutes) dans la courbe () de la figure III-11b, nous avons ajouté 0,1 ml de H_2O_2 ($2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$) et après 10 minutes de réaction nous avons constaté l'augmentation du taux de dégradation comme le montre la figure III-12 et un plateau correspondant à 20,5 % de conversion du 3,5-DMP est observé. Cependant l'apparition d'un autre plateau confirme que la quantité de H_2O_2 ajoutée est encore totalement consommée.

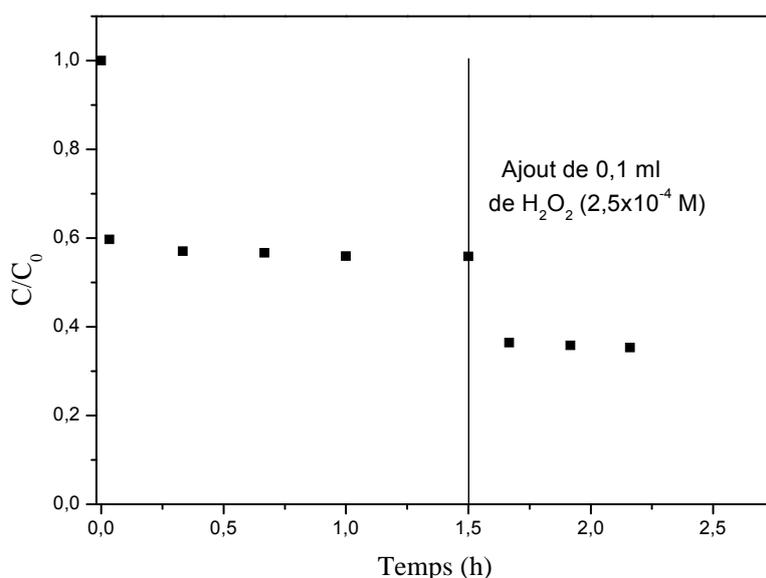


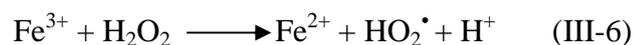
Figure III-12: Evolution de la concentration du 3,5-DMP après le rajout de H_2O_2 dans le procédé Fenton ; $[\text{3,5-DMP}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

En conclusion et en comparant les figures III-11a et III-11b, on constate une dégradation complète du 3,5-DMP pour une concentration de Fe^{2+} de 5×10^{-5} M et une concentration optimale en H_2O_2 de 5×10^{-3} M et pour une concentration de Fe^{2+} de 5×10^{-4} M et une concentration optimale en H_2O_2 de $1,5 \times 10^{-3}$ M pour les figures III-11a et III-11b respectivement. Dans le domaine du traitement des eaux où la limitation des réactifs utilisés est un critère important, une concentration de Fe^{2+} (5×10^{-5} M) serait la plus pratique car elle permet au système de Fenton de garder une capacité proche de son maximum tout en préservant les eaux à traiter d'un élément supplémentaire de pollution.

III-4-3- Effet de la concentration initiale de Fe^{2+}

Pour montrer l'effet des ions ferreux sur le procédé Fenton, le réacteur a été alimenté par des solutions contenant du 3,5-DMP (5×10^{-4} M), du peroxyde d'hydrogène (5×10^{-3} M) et des concentrations variables de Fe^{2+} (5×10^{-5} M à 5×10^{-4} M). Le pH est fixé à 3 et la température à 20 ± 2 °C. L'accroissement de la concentration initiale permet d'accélérer faiblement la réaction de dégradation du 3,5-DMP. D'après la figure III-13, le taux d'abattement du 3,5-DMP est de 97%, 99% et 100% pour des concentrations de fer 5×10^{-5} M, 10^{-4} M et $2,5 \times 10^{-4}$ M respectivement. La présence de Fe^{2+} , même à très faible concentration (5×10^{-5} M) permet la transformation d'une grande partie du 3,5-DMP, confirmant le caractère catalytique de la réaction de Fenton (Eq. III-3).

Le fer ferrique Fe^{3+} formé par la réduction du fer ferreux apporte en premier lieu une contribution supplémentaire à la décomposition du H_2O_2 et à la production d'espèces oxydantes :



Bien que les radicaux hydroperoxyde soient moins puissants que les radicaux hydroxyle, leur action sur le 3,5-DMP ne peut pas être écartée. En second lieu, les ions Fe^{2+} sont régénérés dans cette même réaction, formant ainsi une boucle qui assure la présence permanente des 2 ions catalyseurs.

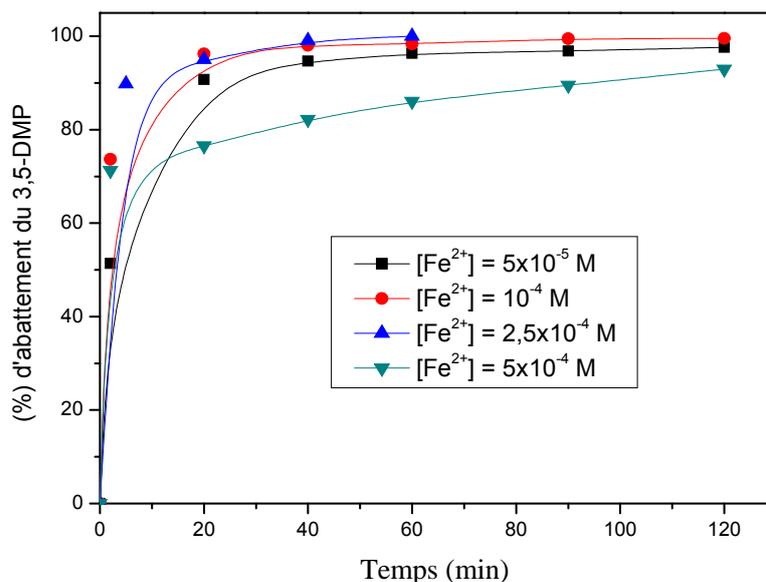
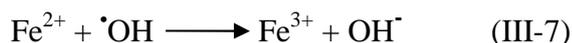


Figure III-13 : Oxydation du 3,5-DMP par le réactif de Fenton : Influence de la concentration initiale de Fe²⁺ ; [3,5-DMP] = 5x10⁻⁴ M ; [H₂O₂] = 5x10⁻³ M.

Au-delà de la valeur de 2,5x10⁻⁴ M l'effet accélérateur s'atténue et l'on tend manifestement vers une vitesse maximale dans cette zone. L'interception des radicaux hydroxyle par les ions Fe²⁺ selon la réaction (III-7) prend plus d'importance avec l'élévation de la concentration initiale de Fe²⁺ et doit vraisemblablement être à l'origine du ralentissement de l'effet catalytique de Fe²⁺ à des concentration élevées [22].



III-4-4- Effet du pH initial

L'effet du pH sur la dégradation du 3,5-DMP est illustré sur la Figure III-14 où une série d'expériences a été réalisée en variant le pH de 2 à 8 et en maintenant les concentrations des deux catalyseurs constantes, 10⁻³ M et 5x10⁻⁴ M pour le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux respectivement. Le pH affecte considérablement la dégradation du 3,5-DMP en influençant directement la génération des radicaux hydroxyle.

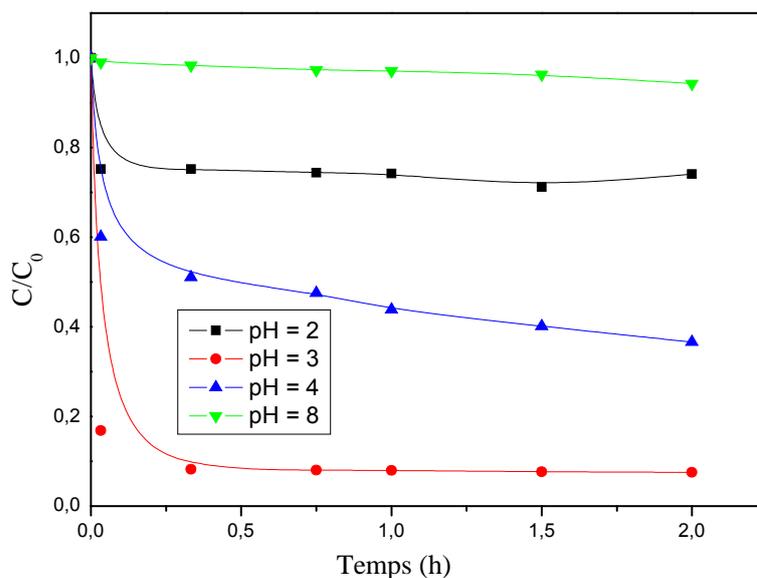


Figure III-14 : Oxydation du 3,5-DMP par le réactif de Fenton : Influence du pH initial
 $[3,5\text{-DMP}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

La figure III-14 et le tableau III-4 montrent qu'un maximum de dégradation a été observé à $\text{pH} = 3$. A pH supérieur à 4, la dégradation diminue à cause de la précipitation des ions Fe^{3+} sous forme d'hydroxyde ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), en plus il est connu que le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyle diminue en augmentant le pH [23]. On note un pourcentage de dégradation de 5,8% à $\text{pH} = 8$.

D'autre part, à de très faibles valeurs de pH (< 2), la réaction est ralentie en raison de la formation des espèces $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, qui réagissent plus lentement avec du peroxyde d'hydrogène par rapport aux espèces $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. En outre, le peroxyde d'hydrogène se solvate en présence d'une forte concentration d'ions H^+ pour former les ions oxonium stables $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$. Un ion oxonium rend le peroxyde d'hydrogène électrophile pour améliorer sa stabilité et réduit sensiblement sa réactivité avec les ions Fe^{2+} [24]. On constate qu'à $\text{pH} = 2$, la dégradation du 3,5-DMP est faible, le pourcentage de dégradation est le tiers (1/3) de celui à $\text{pH} = 3$ (Tableau III-4).

Par conséquent, une dégradation faible a été observée à des valeurs élevées de pH ainsi qu'aux valeurs basses et la valeur de pH optimale est de 3. Ces résultats coïncident avec les résultats de Kavitha et al. [18] et Zhao et al. [25] pour le traitement des crésols et du diméthylphtalate par le procédé Fenton respectivement.

Tableau III-4 : Pourcentage de dégradation du 3,5-DMP en fonction du pH

pH	2	3	4	8
% de dégradation (2 h)	26	92,5	63,4	5,8

III-5- OXYDATION DU 3,5-DMP PAR LE PROCÉDE DE PHOTO-FENTON

Le procédé de photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) consiste au couplage entre la réaction de Fenton et la lumière. Plusieurs travaux [26-29] ont montré que l'efficacité du procédé de photo-Fenton dépendait des concentrations du peroxyde d'hydrogène et du fer qui sont les seuls réactifs utilisés dans ce système et le pH optimal pour la production des radicaux hydroxyle est égal à 3 [30,31, 26,29]. Pour des concentrations initiales en H_2O_2 et Fe^{2+} respectivement égales à 10^{-3} et 5×10^{-4} M et une concentration du 3,5-DMP égale à 5×10^{-4} M, les résultats présentés sur la figure III-15 montrent une comparaison entre le procédé Fenton et photo-Fenton en utilisant des lampes UV émettant à 254 et 365 nm.

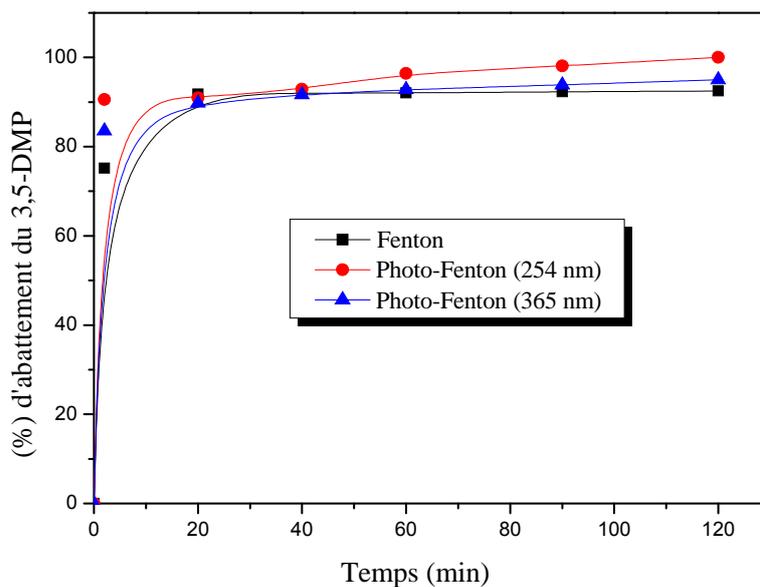
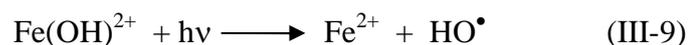


Figure III-15: Taux d'abattement du 3,5-DMP (5×10^{-4} M) avec le réactif de Fenton, Photo-Fenton à 254 nm et à 365 nm.

Comme on l'observe, les taux d'abattement du 3,5-DMP sont très élevés au début de réaction ou on note un taux de dégradation égale à 90% pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}_{254\text{nm}}$ après 2 minutes de réaction, puis atteint un taux d'abattement de 100%. L'accélération relative de la

disparition du 3,5-DMP par irradiation du réactif de Fenton à 254 et à 365 nm peut être attribuée à la production supplémentaire de radicaux HO•.

En solution aqueuse, à pH = 3, l'espèce prédominante de l'ion ferrique, formé dans l'étape antérieure de décomposition de H₂O₂ par les ions ferreux (réaction de Fenton), est l'espèce monomère Fe(OH)²⁺. Ce complexe absorbe dans l'UV et une partie du visible. Ce faisant, il se photo-réduit, générant Fe²⁺ et donnant naissance au radical hydroxyle :



Cette réaction ajoute donc une voie supplémentaire de production des radicaux HO• et accélère la transformation du 3,5-DMP. Simultanément, elle assure la promotion du cycle catalytique du fer grâce à la régénération rapide de Fe²⁺ et renforce donc l'action oxydante du réactif de Fenton

III-6- ETUDE DE LA MINERALISATION

L'analyse par HPLC ne permet pas d'identifier les composés aliphatiques formés suite à la rupture du cycle aromatique. Il s'avère donc nécessaire d'effectuer la mesure de la DCO (demande chimique en oxygène) au cours du traitement photochimique, pour pouvoir conclure s'il y a minéralisation ou non de la molécule de départ (3,5-DMP).

D'après la réaction III-10, pour atteindre une minéralisation complète du 3,5-DMP, le rapport molaire [3,5-DMP]₀/[H₂O₂]₀ requis est de 1/20.



Dans ce travail, la concentration initiale du produit de départ a été fixée à 5×10⁻⁴ M. D'après la stœchiométrie de la réaction, la concentration de H₂O₂ devrait être de 10⁻² M. Cependant, il est important de limiter au maximum la concentration des additifs. De plus, H₂O₂ piégeant les HO• efficacement (Eq. III-2), la concentration initiale de H₂O₂ a été limitée à la valeur maximale de 5×10⁻³ M afin de limiter l'effet de compétition avec le polluant.

Cependant, il est préférable de limiter au maximum la concentration du fer en raison de la précipitation des éventuels hydroxydes de fer formés et de l'oxydation du Fe(II) par les radicaux hydroxyles. Ainsi, le fer (II) a été utilisé à la concentration initiale de 5×10⁻⁵ M.

La figure III-16 présente la variation de la DCO en fonction du temps pour les trois procédés Fenton, photo-Fenton à 254 nm et à 365 nm.

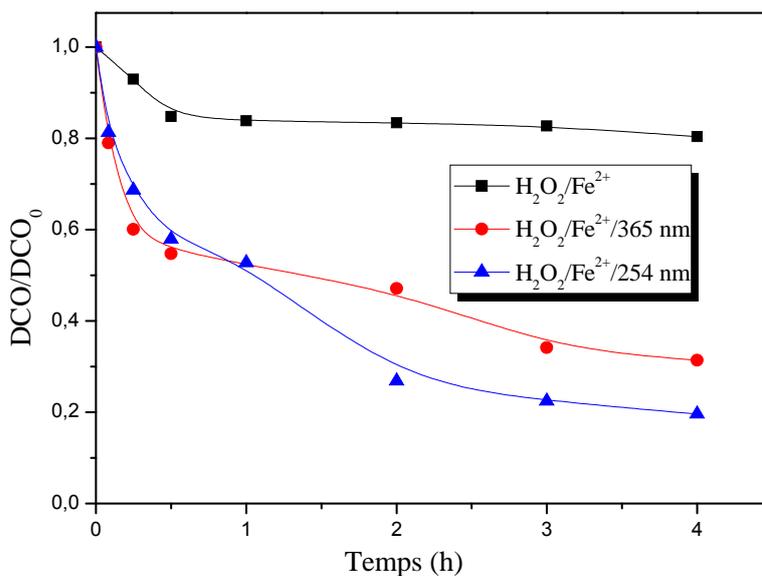


Figure III-16 : Minéralisation du 3,5-DMP par les procédés Fenton et photo-Fenton
 $[3,5\text{-DMP}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$.

On atteint des taux de minéralisation de l'ordre de 20%, 70% et 80% pour les procédés Fenton, photo-Fenton à 365 nm et à 254 nm respectivement au bout de 4 heures de réaction.

D'après la figure III-16, il est facile de distinguer deux phases dans la réaction de Fenton. La première phase a lieu dans les 30 premières minutes. Il s'agit de l'oxydation très rapide du 3,5-DMP par les radicaux hydroxyle produits grâce au Fe(II) et à H₂O₂. La deuxième phase correspond à un plateau, la réaction est ralentie, tout le H₂O₂ est consommé et le Fe(II) est oxydé en Fe(III) et il n'y a plus production de radicaux hydroxyle.

On conclut que le système de Fenton n'est pas très efficace si on veut obtenir une minéralisation complète du 3,5-DMP. La réaction de Fenton est donc un processus thermique qui est efficace qu'en présence de H₂O₂, cependant, l'ajout successif des petites doses de H₂O₂ dans le système lui permet de garder son efficacité. L'utilisation du système H₂O₂/Fe²⁺/UV permet d'obtenir des taux d'abattement importants pour le 3,5-DMP 70% et 80%. Il a été montré que l'irradiation dans le domaine spectral de l'UV et/ou du visible augmente les vitesses d'oxydation et le degré de minéralisation [32-35]. Comme l'illustre la Figure III-17, cet effet s'explique principalement par la photoréduction du Fe(III) et par la catalyse de la réaction de Fenton par la production des ions Fe(II).

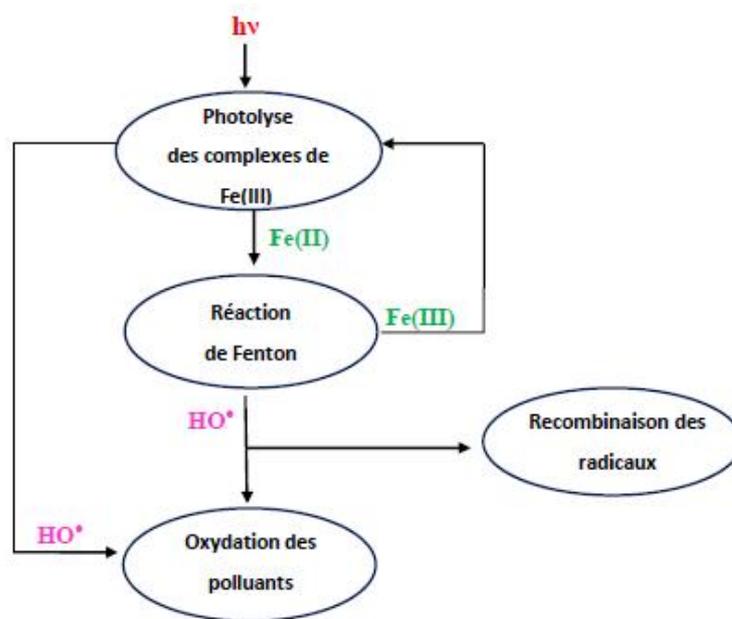


Figure III-17 : Principe de la réaction de photo-Fenton

La vitesse de minéralisation dans les deux systèmes de photo-Fenton est élevée au début de traitement et diminue vers la fin de l'irradiation. A ce stade du traitement, le reste de la DCO est attribué aux acides carboxyliques restant qui possèdent une réactivité faible envers les radicaux hydroxyle [36,37]. Ceci a été démontré aussi par Oturan et al. [38] et par Brillas et al. [39] en étudiant la dégradation de plusieurs pesticides par des procédés d'oxydation avancée.

III-7- COMPARAISON DES PERFORMANCES DES PROCÉDÉS ETUDIÉS

Afin de comparer les performances de différents procédés utilisés pour la dégradation du 3,5-DMP en milieu homogène, les expériences ont été réalisées avec la même dose du Fe^{2+} (5×10^{-4} M) et H_2O_2 (10^{-3} M) et en prenant des taux de dégradation après 1 heure de réaction. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-18.

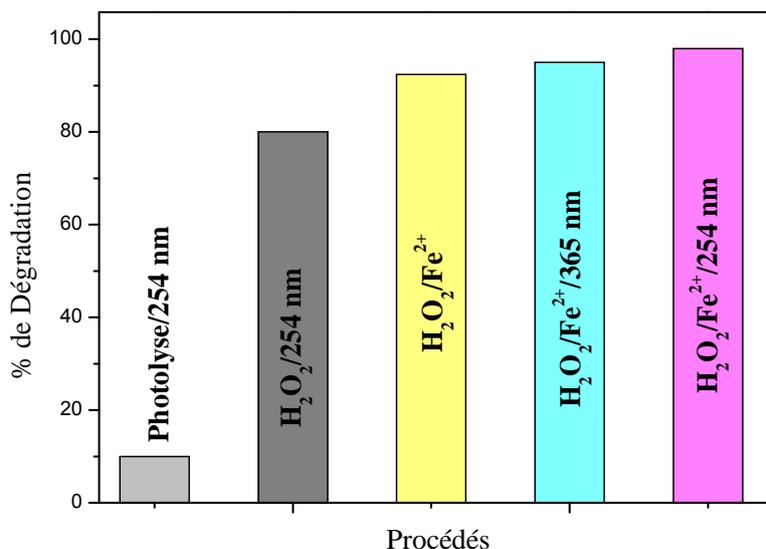


Figure III- 18 : Comparaison des performances des différents procédés en milieu homogène. $[3,5\text{-DMP}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Il ressort de cet histogramme que le taux de dégradation du 3,5-DMP est très élevé par les procédés $\text{H}_2\text{O}_2/254 \text{ nm}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} /365 \text{ nm}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/254 \text{ nm}$ au bout d'une heure de réaction. Dans les conditions de nos expériences, la comparaison de performances des différents procédés semble favoriser le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/254 \text{ nm}$. Un taux de dégradation de 90 % est atteint au bout de 2 minutes de réaction (Tableau III-5).

Tableau III-5 : Comparaison des temps nécessaires pour l'élimination du 3,5-DMP par les différents procédés.

	% de dégradation (2min)	% de dégradation (2h)
Photo-Fenton/254 nm	90	100
Photo-Fenton/365 nm	83	95
Fenton	75	92
$\text{H}_2\text{O}_2/254 \text{ nm}$	13	88
Photolyse à 254 nm	3	20

III-8- CONCLUSION

D'après les résultats obtenus on peut conclure que :

- Le taux de dégradation du 3,5-DMP par le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) augmente avec l'augmentation des doses des réactifs (Fe^{2+} , H_2O_2) ;
- Une dose limite qui dépend du rapport des concentrations initiales des trois composés impliqués dans la réaction ($[\text{3,5-DMP}]_0$, $[\text{Fe}^{2+}]_0$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$) est obtenue pour le H_2O_2 et les ions Fe^{2+} ;
- Une faible concentration de Fe^{2+} (5×10^{-5} M) a permis au système de Fenton de garder son efficacité ;
- Une dégradation faible a été observée à des valeurs élevées de pH ainsi qu'aux valeurs basses, la valeur de pH optimale est de 3 ;
- Le procédé photo-Fenton a amélioré la dégradation du 3,5-DMP par rapport au procédé de Fenton, cette amélioration est due à la production supplémentaire des radicaux HO^\bullet .
- Des taux de minéralisation de l'ordre de 20%, 70% et 80% pour les procédés Fenton, photo-Fenton à 365 nm et à 254 nm respectivement au bout de 4 heures de réaction.
- Le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est plus performant que le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en terme de minéralisation.
- La comparaison des performances des différents procédés utilisés pour la dégradation du 3,5-DMP en milieu homogène a montré que le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254\text{nm}}$ est le plus efficace.

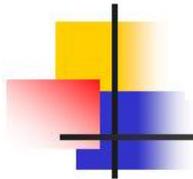
III-9- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Yediler, M. Macoveanu, A. Kettrup, *J. Dyes and Pigment*, 53 (2002) 93-99.
- [2] M.A. Rauf, S. Ashraf, S.N. Alhadrami, *J. Dyes and pigments*, 66 (2005) 197-200.
- [3] Georgiou D., Melidis P., Aivasidis A., Gimouhopoulos, *J. Dyes and pigments*, 52 (2002) 55-65.
- [4] U. Bali, E. Çatalkaya, F. Segül, *J. Hazard. Mater: B*, 114 (2004) 159-166.
- [5] CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification, 3^{ème} éd., (1984).
- [6] L. Juan, A correlation between solvatochromic solvent polarity parameters and the ionization constants of various phenols in 1,4-dioxane-water mixtures, *Journal of Solution Chemistry*, 28 (1999) 1–20.
- [7] G. Cao, J. Lu, G. Wang, Photolysis kinetics and influencing factors of bisphenol S in aqueous solutions, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 846–851.
- [8] Y. Chen, H. Li, Z. Wang, T. Tao, D. Wei, C. Hu, Photolysis of chlortetracycline in aqueous solution: Kinetics, toxicity and products, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 254–260.
- [9] H. Shemer, K.G. Linden, Photolysis, oxidation and subsequent toxicity of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187 (2007) 186–195.
- [10] J. Chen, W.H. Rulkens, H. Bruning, Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters, *Water Sci. Technol.*, 35 (1997) 231–238.
- [11] A. Goi, M. Trapido, Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study, *Chemosphere* 46 (2002) 913–922.
- [12] J. De Laat, E. Tace, M. Dore, Degradation of chloroethanes in dilute aqueous solution by H₂O₂/UV, *Water Research* 28 (1994) 2507-2519.
- [13] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol, A : Chem*, 141 (2001) 47-56.
- [14] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, *J. Chemosphere*, 55 (2004) 129.
- [15] A. Aleboyeh, Y. Moussa, H. Aleboyeh, *J. Separation and Purification Technology*, 43 (2005) 143-148.
- [16] K.H. Chan, W. Chu, Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine, *Chemosphere*, 51 (2003) 305-311.

- [17] K. Swaminathan, S. Sandhya, S. A. Carmalin, K. Pachhade, Y.V. Subrahmanyam, Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide System, *Chemosphere*, 50 (2003) 619-625.
- [18] V. Kavitha, K. Palanivelu, Destruction of cresols by Fenton oxidation process, *Water research*, 39 (2005) 3062–3072.
- [19] M.Y. Ghaly, G. Hartel, R. Mayer, R. Haseneder, Photochemical oxidation of chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process: A comparative study, *Waste Manage*, 21(2001) 41-47.
- [20] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O[•]) in aqueous solution, *J. phys. Chem.*, 17 (1988) 513-759.
- [21] K. Sehested, O.L. Rasmussen, H. Fricke, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 626-631.
- [22] J.M. Joseph, H. Destailats, H.-M. Hung, M.R. Hoffmann, The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 301–307.
- [23] H.R. Eisenhauser, *J. WPCF* 36 (1964) 1117–1127.
- [24] B.G. Kwon, D.S. Lee, N. Kang, J. Yoon, Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Research*. 33 (1999) 2110–2118.
- [25] X.K. Zhao, G.P. Yang, Y.J. Wang, X.C. Gao, Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 161 (2004) 215–220.
- [26] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted Fe³⁺-Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 944-951.
- [27] M.C Edelahi, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [28] M. Xu, Q. Wang, Y. Hao, Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent bylab-scale solar photo-Fenton process, *J. Hazard. Mater.*, 148 (2007) 103–109.
- [29] F. Fdil, J-J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch, M.A. Oturan, Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Rev. Sci. Eau.*, 16 (2003) 123-142.
- [30] L. Ravichandran, K. Selvam, M. Swaminathan, Photo-Fenton defluoridation of pentafluorobenzoic acid with UV-C light. *J. Photochem. Photobiolo A: Chem.*, 188 (2007) 392–398.

- [31] A. Rathi, H.K. Rajor, R.K. Sharma, Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺, *J. Hazard. Mater.*, B102 (2003) 231–241.
- [32] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Envi. Sci. Technol.* 36, 2006, 1-84; Erratum, 37 (2007)273-275.
- [33] R. Bauer, H. Fallmann, The Photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method, *Research on chemical intermediates*, 23 (1997) 341-354.
- [34] J.J. Pignatello, G. Chapa, Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light; *Environ. Tox. and Chem.*, 13 (1994) 423-427.
- [35] J. De Laat, H. Gallard, S. Ancelin, B. Legube, Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV and Fe(II) or Fe(III)/ H₂O₂, *Chemosphere*, 39 (1999) 2693-2706.
- [36] R.J. Bigda, Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment, *Chem. Eng. Progress*, 91 (1995) 62–66.
- [37] V. Kavitha, K. Palanivelu, The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere*, 55 (2004) 1235–1243.
- [38] M.A. Oturan, N. Oturan, J.J. Aaron, Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actualité Chimique*, 277-278 (2004) 57-64.
- [39] E. Brillas, J. Casado, Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater. *Chemosphere*, 47 (2002) 241–248.

CHAPITRE IV
PHOTOTRANSFORMATION DES
DIMETHYLPHENOLS EN PHASE HETEROGENE



CHAPITRE 4 : PHOTOTRANSFORMATION DES DIMETHYLPHENOLS EN PHASE HETEROGENE

L'objectif principal de l'étude en milieu hétérogène est de démontrer l'efficacité d'un oxyde de fer naturel (minéral naturel) pour photoinduire la dégradation de polluants organiques réfractaires. Le 2,6-DMP a fait l'objet de cette étude.

Nous allons en premier lieu détailler les caractéristiques de l'oxyde de fer naturel par diverses techniques (Diffraction des rayons X, Fluorescence, Spectroscopie Infrarouge (IR), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), mesure de l'aire spécifique par la méthode B.E.T et la mesure du point de charge nulle de l'oxyde).

Nous décrirons ensuite le comportement de l'hématite naturelle en solution aqueuse à pH libre de la solution, ainsi qu'en présence des acides conventionnels tels que l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique et voir l'effet de la lumière UV sur le processus de dissolution en présence de l'acide oxalique.

En troisième partie nous étudierons la dégradation du 2,6-DMP photoinduite par l'hématite naturelle et notamment l'influence de quelques paramètres sur le cours de la réaction photochimique tels que, le pH et les acides carboxyliques. Nous allons aussi suivre la dégradation du 2,6-DMP dans le mélange (2,6-DMP - hématite naturelle) en lumière solaire.

IV-1- CARACTERISATION DE L'OXYDE DE FER NATUREL

Pour étudier les phénomènes physico-chimiques intervenant à la surface de l'oxyde de fer naturel en solution, il est indispensable de connaître précisément les caractéristiques de l'oxyde de fer initial.

IV-1-1- Situation du gîte

L'oxyde de fer naturel utilisé dans cette étude provient du gîte de fer de Chaabet -El - Ballout celui-ci est localisé dans le Nord - Est Algérien et plus précisément dans la partie Constantinoise des monts de la haute Medjerda. Ce dernier est une importante chaîne montagneuse qui se prolonge vers le Nord-Est en Tunisie. Elle est limitée à l'Ouest par la ligne méridienne passant par la Ras – El – Allia et à l'Est par la frontière Tunisienne, sa limite septentrionale est Ouest – Est et alignée sur la vallée de la Seybouse entre Guelma et Bouchegouf. Cependant le gîte de fer de Chaabet – El – Ballout est situé dans le chef-lieu de la Wilaya de souk – Ahras et plus précisément dans la commune de Ain – Zana à 5 Km à l'Ouest de celle – ci au Sud de la route reliant Souk – Ahras à Ghardimaou en Tunisie.

Le gîte est limité au Sud par Oued Chaabet – El – Ballout, au Nord par la route nationale N°20, à l'Est par Ain – Zana et à l'Ouest par la commune de Ouled Drisse. Le gisement de fer de Chaabet – El – Ballout s'étend sur une surface d'environ de 5 Km carrée (Figure IV-1).

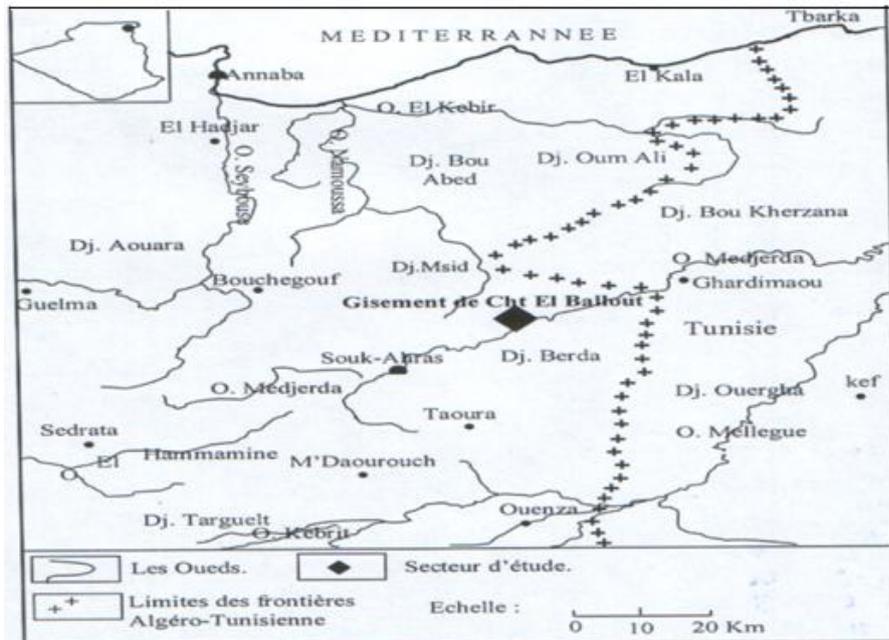


Figure IV-1 : Gîte géographique du gisement de fer de Chaabet El Ballout.

IV-1-2- Nature minéralogique

L'étude a révélé que la minéralisation du gisement de Chaabet – El – Ballout est principalement hématitique avec une très faible présence de goethite, de limonite et rarement de sidérite. Les sulfures y sont représentés essentiellement par le cuivre gris, ils se trouvent en placage sur le minerai. On a pu distinguer le carbonate de cuivre sous forme de malachite (coloration verte) et d'azurite (coloration bleu).

IV-1-3- Préparation de l'oxyde de fer

L'oxyde de fer naturel se présente sous forme d'une poudre de couleur rouge après son broyage. La poudre a été abondamment lavée avec de l'eau bidistillée puis séchée à l'étuve pendant une nuit à 45°C. Elle est ensuite conservée dans des piluliers. Sa caractérisation a été faite par diffraction des rayons X (DRX), fluorescence X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et par Spectroscopie Infrarouge (IR). Sa surface spécifique a été déterminée par la méthode B.E.T. Nous avons aussi déterminé son point de charge nulle.

IV-1-4- Diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil utilisé est équipé d'un diffractomètre de type D8 Advance Bruker NXS opérant à 40 kV et 30 mA et en utilisant une radiation monochromatique K du cuivre ($\lambda = 0.15418$ nm). Le diffractogramme d'un échantillon de l'oxyde de fer naturel présenté sur la (Figure IV-2) confirme la présence de 9 pics caractéristiques (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4), (1 1 6), (0 1 8), (2 1 4) et (3 0 0) attribués à l'hématite [1]. Comme On peut le constater aussi l'échantillon a trois pics supplémentaires à $2\theta = 21.2, 29.5$ et 36.67 .

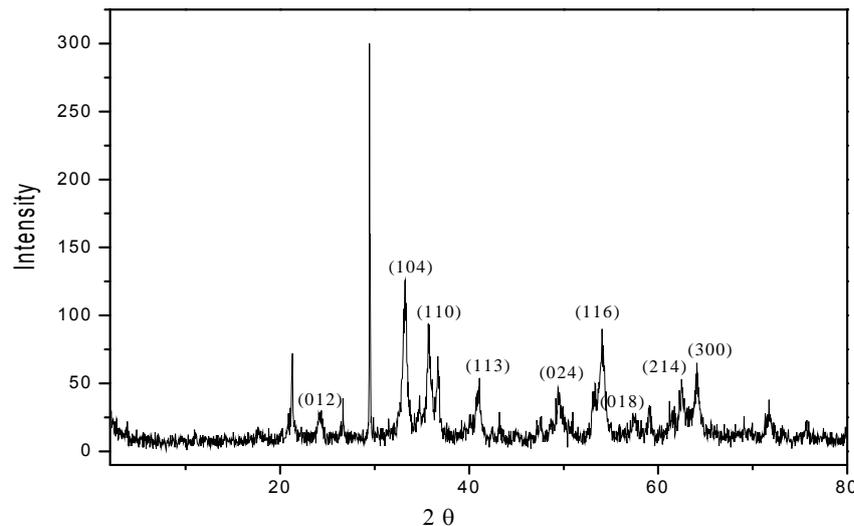


Figure IV-2 : Diffractogramme des rayons X de l'oxyde de fer naturel utilisé.

Les diffractogrammes des oxydes de fer naturels calcinés à 800°C (Figure IV-3b) et à 1000°C (Figure IV-3c) représentent la conversion d'hématite cristalline mixte en hématite cristalline complètement pure, les trois pics supplémentaires ont disparu complètement. On constate aussi que l'intensité des pics a augmenté avec l'augmentation de la température de calcination.

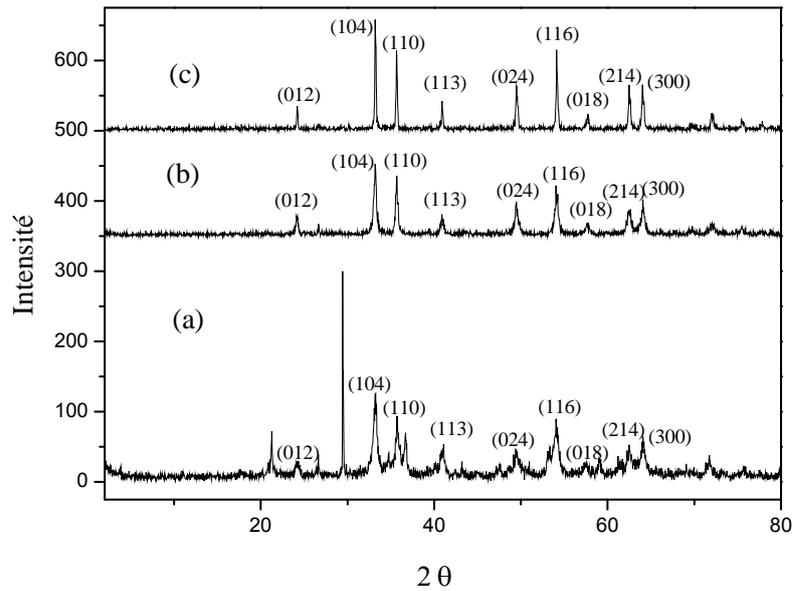


Figure IV-3 : Diffractogrammes des oxydes de fer naturel (a) et calcinés à 800 °C (b) et 1000 °C (c).

IV-1-5- Analyse par Fluorescence X

L'analyse s'est effectuée à l'aide de l'analyseur à fluorescence X de marque CUBIX du fabricant PANALYTICAL Ex PHILIPS.

➤ Préparation de l'échantillon

L'échantillon est préparé sous forme de perle qu'on confectionne avec une perleuse. On pèse 1,6 gramme de l'échantillon à analyser et on le mélange à 8 grammes de fondant (33% de méta borate de lithium et 66% de tetraborate de lithium) puis on le fait passer dans la perleuse pour effectuer une fusion à 1200°C. Après refroidissement on obtient un disque de 3 mm d'épaisseur qu'on appelle perle et qui est prêt à être analyser. Les résultats de l'analyse chimique quantitative de l'oxyde de fer naturel sont représentés dans le tableau IV-1.

Tableau IV-I : Composition chimique (en % massique) de l'oxyde de fer naturel obtenu par fluorescence X.

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cl	K ₂ O	SO ₃
Composition (%)	4,75	0,38	76,06	2,64	0,17	0,008	0,026	0,04

IV-1-6- Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie du catalyseur a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à l'aide d'un microscope électronique HITACHI S-3400. Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'information : la taille et la morphologie des particules de l'oxyde de fer naturel (Figure IV-4). Les images montrent que le système est ouvert avec une surface spécifique importante (mesurée par la méthode BET), la taille moyenne des particules de l'oxyde de fer naturel est de 1,46 μm .

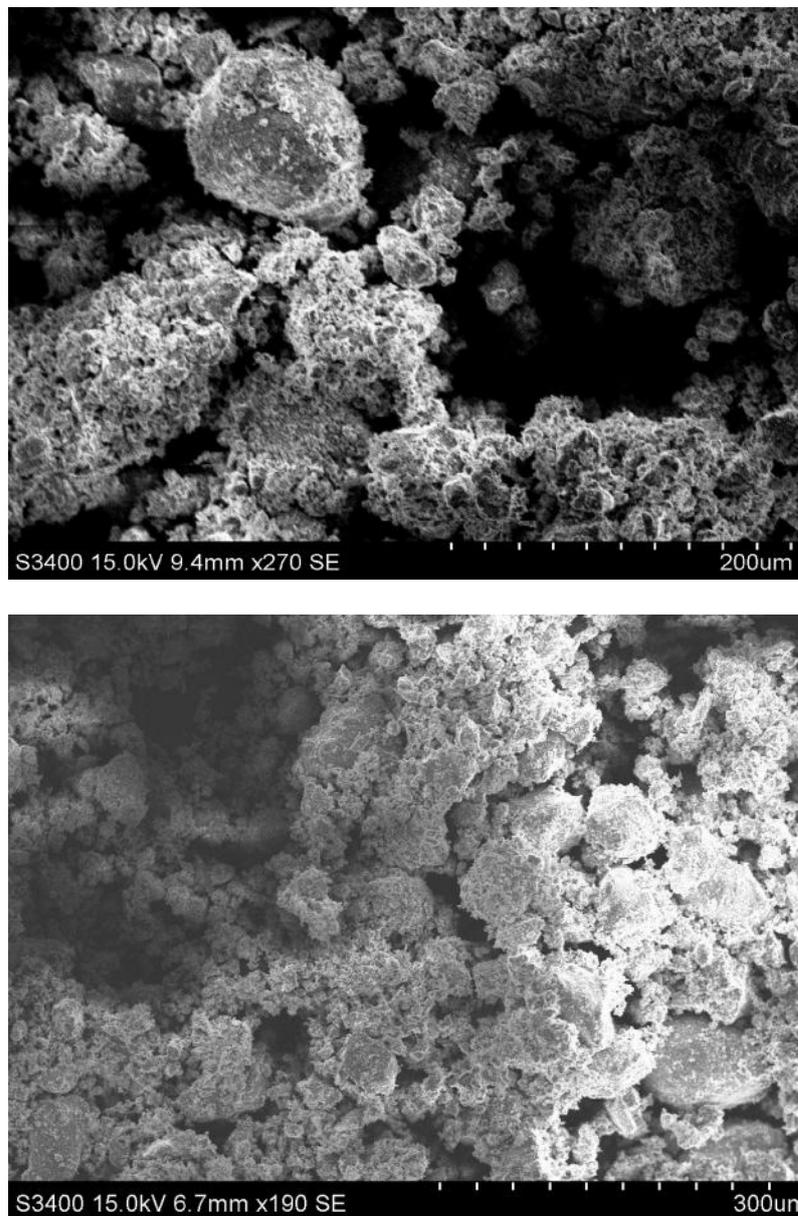


Figure IV-4 : Images MEB d'un échantillon d'oxyde de fer naturel.

IV-1-7- Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR)

L'échantillon est mélangé au KBr en poudre dans un mortier d'agate et comprimé en disque. Le spectre est enregistré dans la gamme de 4000 à 400 cm^{-1} en utilisant un spectrophotomètre IR Hyper Shimadzu E. La figure IV-5 correspond au spectre Infra rouge de l'oxyde de fer naturel utilisé lors de cette étude. Kustova et al. [2] ont étudié par spectroscopie IR plusieurs oxyhydroxyde de fer tel que de l'hématite, la lepidocrocite et la Goethite. Ils ont noté que les vibrations inférieures à 620 cm^{-1} pourraient caractériser la liaison Fe-O. De même Schwertmann et Cornell [3] ont signalé que les bandes caractéristiques de l'hématite sont situées vers 345, 470 et 540 cm^{-1} . Ainsi les bandes Vers 408, 466 et 609 cm^{-1} pourraient être attribuées à la vibration des groupements Fe-O.

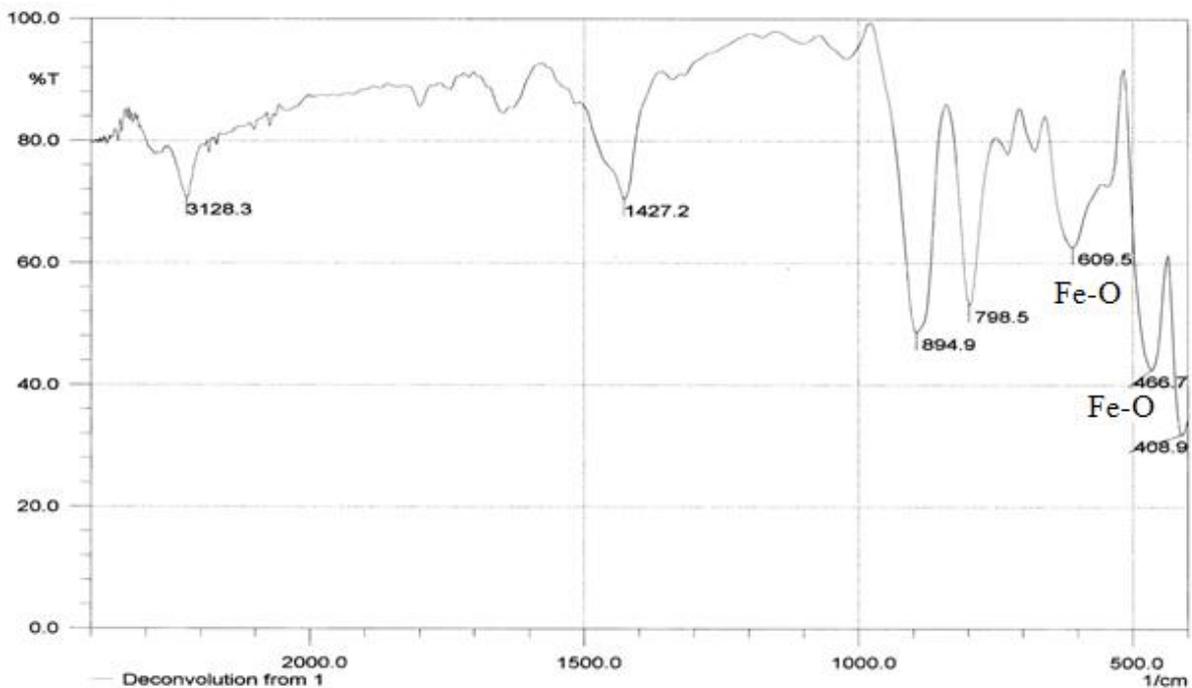


Figure IV-5 : Spectre IR d'un échantillon de l'oxyde de fer naturel.

IV-1-8- Mesure de la surface spécifique (BET)

Pour une bonne efficacité photocatalytique, plusieurs paramètres sont à prendre en compte dont la surface spécifique et les propriétés optiques. La surface spécifique doit être assez élevée afin de permettre une bonne adsorption des polluants à la surface des photocatalyseurs. Les valeurs des surfaces spécifiques ainsi que le volume total des pores des différentes poudres d'oxydes de fer sont données dans le tableau IV-2. Les mesures ont été réalisées par

la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET), dans laquelle l'adsorption de N₂ à 77 K a été appliquée et un sorptomètre (Quantachrome) a été utilisé.

Tableau IV-2 : La surface spécifique et le volume total des pores de l'oxyde de fer naturel et des échantillons calcinés par la méthode de BET.

T° de Calcination (°C)	Surface Spécifique (m ² g ⁻¹)	Volume Totale des Pores (cm ³ g ⁻¹)
Brute	79,015	0,0892
400	70.253	0.0853
800	17,893	0,0785
1000	1,215	0,0206

IV-1-9- Détermination du point de charge nulle pH_{PZC}

Le point de charge nulle pH_{PZC} est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro-Garcia et al. [4] et Sontheimer et al. [5] pour déterminer le pH_{PZC} de l'oxyde de fer naturel.

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05g de l'oxyde de fer naturel. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures, et le pH final est alors noté. Sur la figure IV-6, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition de l'oxyde de fer naturel) en fonction du pH initial ajusté.

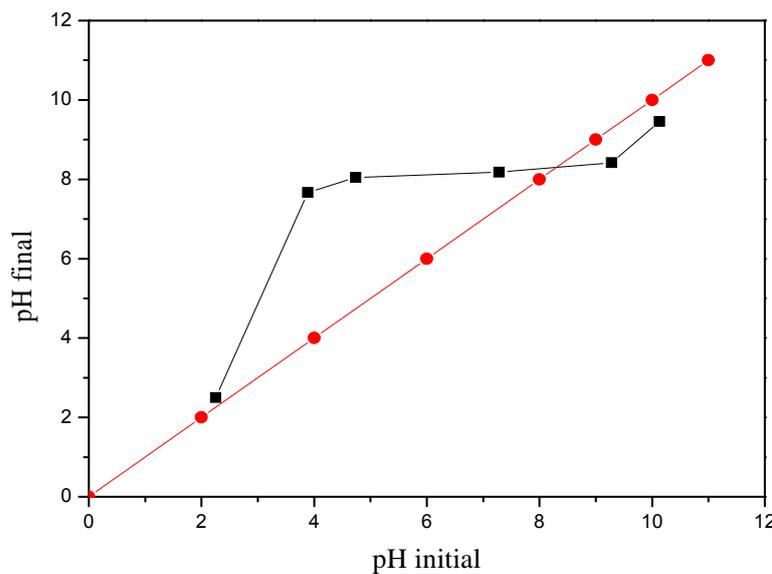


Figure IV-6 : Détermination du point de charge nulle de l'oxyde de fer naturel.

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

IV-2- COMPORTEMENT DE L'HEMATITE NATURELLE EN SOLUTION AQUEUSE

En général, la solubilité des oxydes de Fe(III) est faible et celle des oxydes de Fe(II) est modérée. Cela signifie que sauf aux acidités extrêmes, ces composés maintiennent un niveau très faible de fer dans la solution [1].

Afin de connaître le comportement de l'hématite naturelle en solution aqueuse nous avons entrepris plusieurs expériences. D'abord, nous avons suivi les spectres UV-Vis des différents filtrats recueillis de l'oxyde de fer naturel dans de l'eau ultra pure à pH naturel et en présence de différentes concentrations d'acide chlorhydrique. Nous avons aussi suivi la dissolution de l'oxyde de fer naturel dans l'acide oxalique en absence et en présence de la lumière ainsi que l'étude de quelques paramètres influençant la dissolution. Cette évaluation a été effectuée à travers le dosage du Fe(II) dans les différents filtrats recueillis après l'attaque par l'acide oxalique.

IV-2-1- Dissolution de l'oxyde de fer naturel en solution aqueuse

Nous avons suivi l'évolution des spectres UV-Vis de l'oxyde de fer naturel (1 g.L^{-1}) en maintenant la solution sous agitation à température ambiante et à l'obscurité pendant 3 jours. Le pH naturel est de 8,4. Une filtration de l'échantillon a été réalisée, à l'aide d'un filtre millipore $0,45 \mu\text{m}$, après chaque prélèvement. Les spectres obtenus à différents temps ne présentent aucune absorbance appréciable (Figure IV-7). Ceci montre la stabilité et le non dissolution de l'hématite naturelle à pH naturel (la présence du Fe^{2+} dans les filtrats à différents temps d'agitation n'a jamais pu être mise en évidence). Dans la gamme de pH de 4-10 et en absence d'agents complexant ou réducteur la concentration du fer est $< 10^{-6} \text{ M}$ [1]. Les oxydes de fer se dissolvent lentement sur une large gamme de pH.

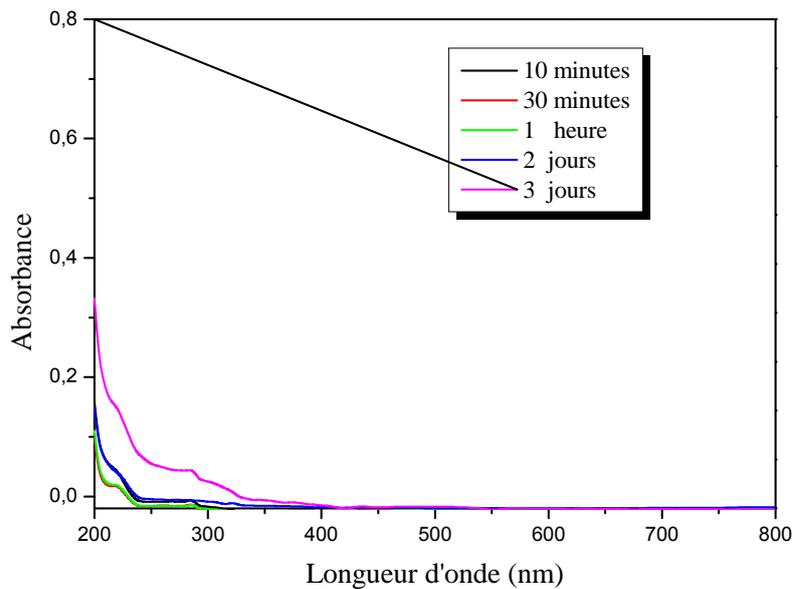


Figure IV-7 : Evolution du spectre UV-Visible d'un mélange H₂O - hématite naturelle 1g.L⁻¹ à pH libre (pH = 8,4).

IV-2-2- Dissolution de l'oxyde de fer naturel par l'acide chlorhydrique

L'utilisation de différents acides minéraux pour la dissolution des oxydes de fer a fait l'objet de plusieurs études. En 1981 Sidhu et al. [6] ont observé la dissolution des oxydes de fer en présence d'acide chlorhydrique (HCl) et de l'acide perchlorique (HClO₄).

Nous avons placé deux solutions d'acide chlorhydrique de concentrations 0,5 M et 1 M contenant 1g.L⁻¹ d'hématite naturelle (Figure IV-8) sous agitation continu en noir et à température ambiante. La dissolution a été évaluée en fonction d'une part, des concentrations (pH) des différentes solutions d'HCl et d'autre part de la durée d'attaque.

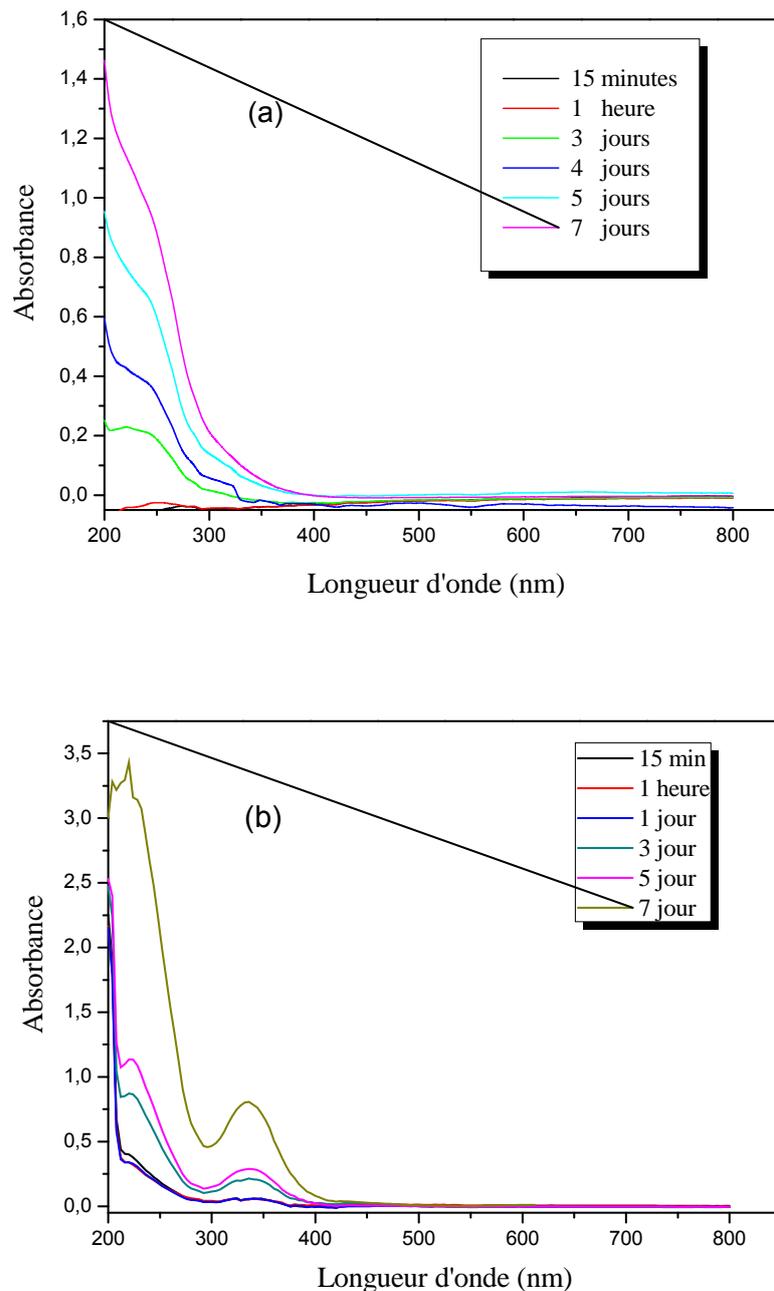


Figure IV-8 : Evolution du spectre UV-Visible d'un mélange HCl -hématite (1g.L^{-1}) (a) 0,5 M et (b) 1 M ; $\text{pH} < 1$.

Le spectre UV-Visible montre une évolution de l'absorbance au fur et à mesure du temps d'agitation, ceci pourrait être attribué à la formation de nouvelles espèces de Fe^{3+} . Par ailleurs l'analyse du Fe^{2+} ne montre aucune formation de cet élément dans la solution, cela est probablement dû au fait que le Fe^{2+} se réoxyde rapidement en Fe^{3+} . Sidhu et al. [6] ont observé que le taux de dissolution des oxy(hydroxy)des de fer utilisés en présence de HCl

(0,5 M, 25°C) suit l'ordre suivant : lepidocrocite > magnétite > akageneite > maghemite > hématite > goethite.

IV-2-3- Dissolution de l'oxyde de fer naturel par l'acide oxalique

Les études de la dissolution des oxydes de fer dans les solutions d'acide oxalique ont montré qu'il existe une forte relation entre le taux de dissolution et la production des ions ferreux dans la solution [7-9]. Le mécanisme de dissolution est caractérisé par deux étapes distinctes. La première est la période d'induction pendant laquelle les ions ferreux sont générés dans la solution, tandis que la seconde correspond à la période pendant laquelle la dissolution est accélérée par les ions ferreux ayant été produits au cours de la période d'induction [10,11]. Pour mettre en évidence la dissolution de l'hématite naturelle en présence de l'acide oxalique en absence de la lumière. Une série de solutions, contenant 1g.L^{-1} d'oxyde de fer naturel et différentes concentrations de l'acide oxalique variant de 5×10^{-3} M – 2×10^{-1} M sont maintenues sous agitation continue pendant 24 heures dans le noir et à température ambiante (Figure IV-9).

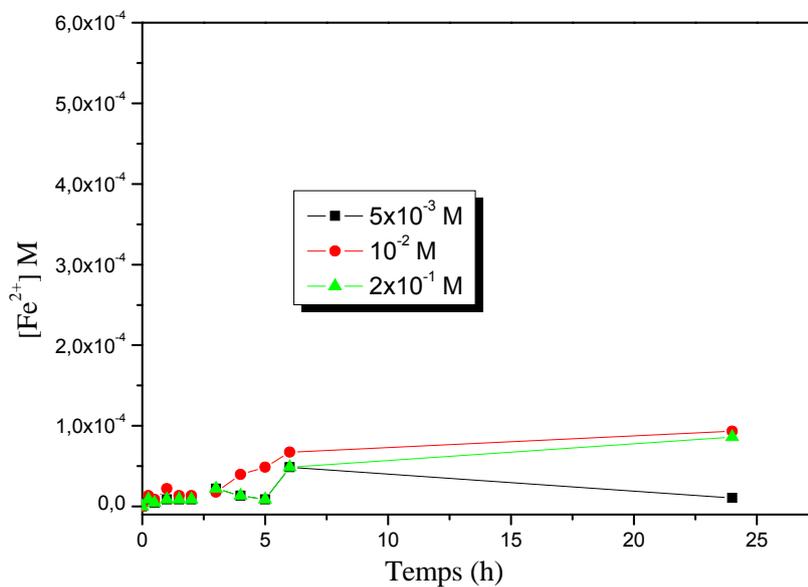


Figure IV-9 : Dissolution de l'hématite naturelle dans différentes concentrations de l'acide oxalique au noir et à température ambiante.

La présence de Fe(II) dans la solution avec une faible concentration de l'ordre de 5×10^{-5} M après 24 heures signifie que l'hématite naturelle se dissout en milieu mais en quantités très faibles dans la gamme de concentration d'acide oxalique utilisée et à 20 °C. La dissolution de

l'hématite naturelle est pratiquement indépendante de la concentration en oxalate, ce qui signifie que la concentration en oxalate n'est pas un paramètre significatif pour la dissolution de l'hématite en absence de lumière. Des résultats similaires ont été trouvés par Taxiarchou et al [8] qui ont étudié la dissolution de l'hématite pour des concentrations en acide oxalique variant de 0,1 M – 0,5 M à 80 °C pendant 24 heures.

IV-2-4- Photodissolution de l'oxyde de fer naturel par l'acide oxalique

La dissolution induite par la lumière des oxydes de fer a fait l'objet de nombreuses études [12-20]. Cependant, lors de l'utilisation des oxydes de fer et l'acide oxalique pour l'élimination des contaminants de l'eau par voie photocatalytique, des études sur la dissolution du fer sont également nécessaires en raison de l'importance des complexes fer- acide oxalique sur la performance du procédé. Ce processus peut être interprété comme une dissolution réductrice impliquant généralement les étapes suivantes: (1) photo-excitation suivie par transfert de charges aboutissant à la réduction de Fe (III) en Fe (II) à la surface de l'oxyde de fer; (2) détachement du Fe (II) réduit à partir de la surface minérale. Bien que différents mécanismes puissent conduire à la formation de Fe (II) à la surface, quel que soit le mécanisme impliqué, l'étape cinétiquement déterminante de la dissolution des oxydes de fer cristallins est généralement le détachement de Fe (II) à partir de la surface minérale.

Cette dissolution a été évaluée en fonction des concentrations de l'acide oxalique, du pH et de la température pour des suspensions contenant 1g.L⁻¹ de l'oxyde de fer naturel et sous irradiation UV.

IV-2-4-1- Effet de la concentration de l'acide oxalique

Afin d'étudier l'effet de la lumière UV (365 nm) sur la dissolution de l'hématite, quatre expériences ont été réalisées à 20 °C et à différentes concentrations d'oxalate variant de 5×10⁻³ M – 2×10⁻¹ M avec 1 g.L⁻¹ d'hématite naturelle. Les résultats montrent que la concentration du Fe²⁺ dissous augmente avec l'augmentation de la concentration en acide oxalique (Figure IV-10). La période d'induction est approximativement de 1 h pour les concentrations de 5×10⁻³ M et 10⁻² M et 30 minutes pour 10⁻¹ M et 2×10⁻¹ M d'acide oxalique. Cette période d'induction est suivie d'une période accélérée où la concentration maximale de Fe²⁺ est atteinte après 4 h et 3 h pour des concentrations d'acide oxalique de 5×10⁻³ M et 10⁻² M respectivement et 1h 30 pour 10⁻¹ M et 2×10⁻¹ M. La diminution de la concentration des ions ferreux est due à leur oxydation en ions ferrique. Une concentration

plus élevée d'acide oxalique provoque un effet inhibiteur sur la dissolution du fer à partir du minerai naturel.

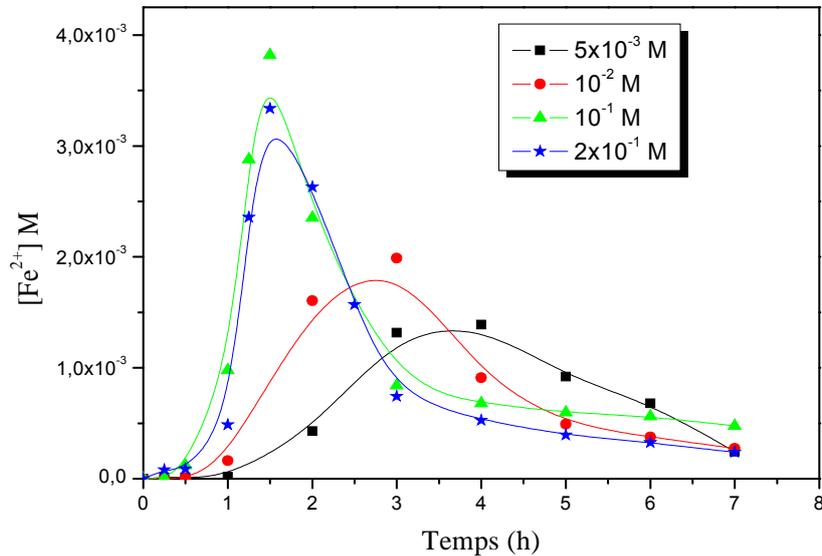


Figure IV-10 : Dissolution de l'hématite naturelle dans différentes concentrations de l'acide oxalique sous irradiation UV et à température ambiante.

Le tableau IV-3 montre la faible variation du pH des solutions d'acide oxalique à forte concentration en raison de la stabilité des espèces $H_2C_2O_4$ à $pH < 1,5$ [21] comme le montre la figure IV-11. Cela semble indiquer que l'effet inhibiteur de la concentration élevée en oxalate est dû à une certaine étape de passivation. Une concentration en oxalate élevée pourrait favoriser la précipitation des oxalates ferreux, qui doit finalement être dissous par oxydation de l'air [22]. Un résultat similaire a été trouvé par Lee et al. [22] dans l'étude de la dissolution des échantillons d'argiles industrielles contenant du fer qui ont été testées et comparées à des oxydes de fer pur (l'hématite et des matériaux de rouille contenant l'hydroxyde et les hydroxyoxides de fer).

Tableau IV-3 : Valeurs du pH et concentrations maximales du Fe^{2+} à différentes concentrations de l'acide oxalique.

[acide oxalique] M	pH	$[Fe^{2+}]_{max}$ M
5×10^{-3}	2,2	$1,39 \times 10^{-3}$
10^{-2}	1,8	$1,98 \times 10^{-3}$
10^{-1}	1,1	$3,81 \times 10^{-3}$
2×10^{-1}	1,0	$3,33 \times 10^{-3}$

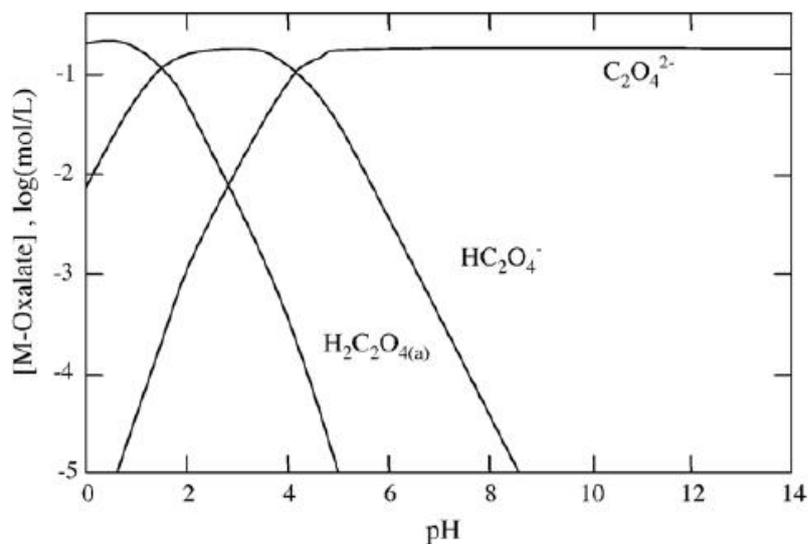


Figure IV-11: Spéciation des différentes espèces d'oxalate à 0,2 M d'acide oxalique [22].

IV-2-4-2- Effet du pH

Le processus de dissolution doit également être optimisé en ce qui concerne le pH de la solution pour réduire au minimum la précipitation des oxalates ferreux. Pour cette raison, l'effet du pH a été étudiée grâce à une série d'essais réalisés à 20°C dans une solution d'oxalate (5×10^{-3} M) contenant 1 g.L^{-1} d'hématite naturelle et présentant des valeurs de pH variant entre 2,3 et 11. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-12.

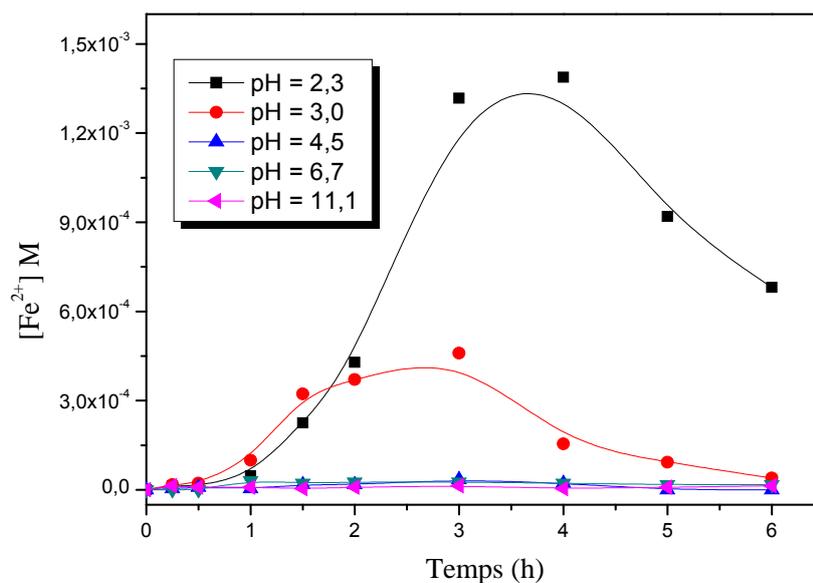


Figure IV-12 : Effet du pH sur la photodissolution de l'hématite naturelle pour une concentration de l'acide oxalique de 5×10^{-3} M, $\lambda(\text{irradiation}) = 365$ nm.

La dissolution de l'oxyde de fer semble être régie par de nombreuses étapes de réaction. La réaction se déroule bien dans le domaine de pH 2,3 - 3,0 en dehors duquel, le taux de réaction a diminué de manière significative. La répartition des trois espèces de l'acide oxalique (à savoir $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) comme illustré sur la figure précédente (IV-11), met la lumière sur la raison pour laquelle la vitesse de réaction est la plus élevée avec les espèces HC_2O_4^- , espèces prédominantes dans la gamme de pH 2,3-3,0. On remarque aussi que la dissolution de l'hématite est très faible à un pH supérieur à 4, (à partir duquel les espèces $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sont de plus en plus prédominantes). Le schéma ci-dessous représente un diagramme développé pour les espèces Fe (II)-oxalate, indique également que les espèces HC_2O_4^- sont critiques pour le processus de dissolution (Figure IV-13) [22].

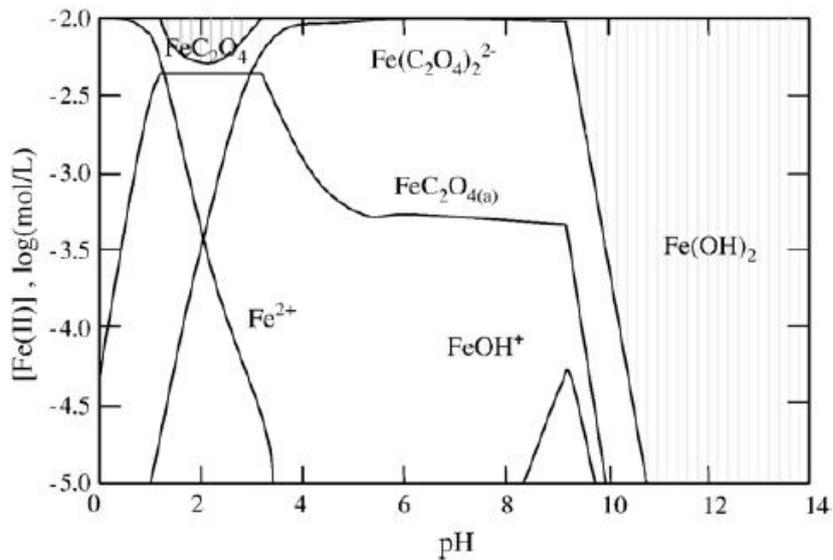


Figure IV-13: Diagramme de stabilité pour les espèces Fe - oxalate ($[\text{Fe}] = 0,01 \text{ M}$, $[\text{oxalate}] = 0,2 \text{ M}$) ; la zone ombrée est pour les espèces solides [22].

Le pH est un paramètre important dans la dissolution des oxydes de fer en présence d'oxalate et aussi un paramètre déterminant pour la spéciation dans les solutions contenant les ions Fe - oxalate. Une influence similaire du pH a été observée par d'autres auteurs [10, 22-24].

IV-2-4-3- Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la photodissolution de l'hématite naturelle, des expériences ont été effectuées à 20 °C, 30 °C, 40 °C et 50 °C avec un pH initial de 2,3, une concentration initiale en oxalate de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ et avec l'addition de 1 g.L^{-1} d'hématite naturelle. Les résultats sont présentés sur la figure IV-14.

On peut voir que la vitesse de dissolution dépend de la température, plus la température augmente plus la vitesse de formation du fer (II) augmente. A 50 °C, la concentration maximale est atteinte au bout d'une heure et demie de réaction alors qu'à 20 °C, elle est atteinte après 4 heures. Ce qui est remarquable aussi est que la concentration maximale en Fe (II) est pratiquement constante pour les 4 températures, $1,47 \times 10^{-3}$ M, $1,48 \times 10^{-3}$ M, $1,45 \times 10^{-3}$ M et $1,39 \times 10^{-3}$ M pour les températures, 50°C, 40°C, 30°C et 20°C respectivement.

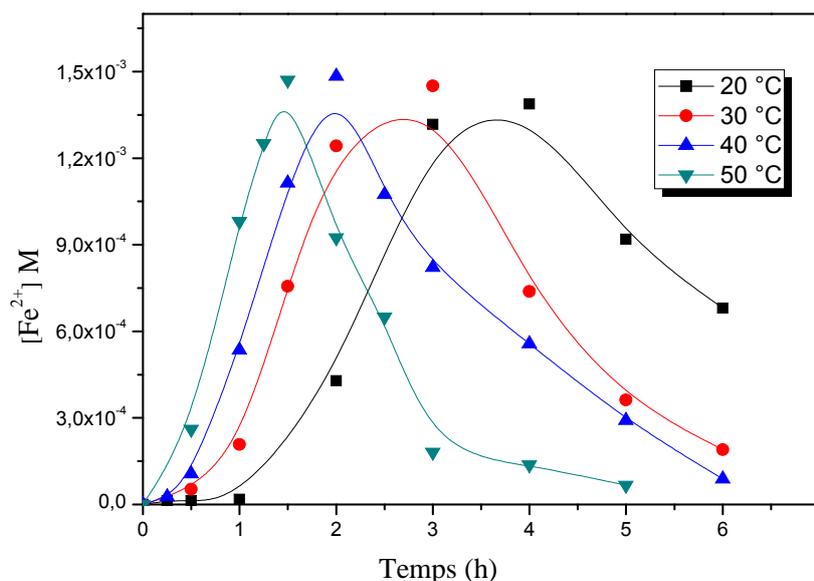


Figure IV-14 : Effet de la température sur la dissolution de l'hématite naturelle pour une concentration de l'acide oxalique de 5×10^{-3} M et sous irradiation à 365 nm.

A des températures plus basses, les courbes sont caractérisées par une période d'induction, qui diminue au fur et à mesure que la température augmente et est éliminée à 50 °C. Les résultats montrent donc que la photodissolution de l'hématite est très sensible aux variations de la température, ce qui signifie que la génération d'ions ferreux est un processus hautement consommateur d'énergie sans pour autant que cette variation n'affecte le taux de dissolution pour une concentration en acide oxalique constante. Nos résultats coïncident avec d'autres travaux antérieurs [10, 23-26].

IV-2-4-4- Effet de la présence du 2,6-DMP

Dans le but de voir l'influence du 2,6-DMP sur la dissolution de l'hématite naturelle, nous avons suivi la formation du Fe (II) dans des suspensions de l'oxyde de fer – oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3}$ M) en présence du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) et en absence de ce dernier sous irradiation à

365 nm et à 20 °C (Figure IV-15). La cinétique de formation du Fe(II) est nettement accélérée en présence du 2,6-DMP. On constate que la concentration maximale est atteinte au bout de 4 heures en absence du 2,6-DMP alors qu'elle est de 2 heures en présence de ce dernier.

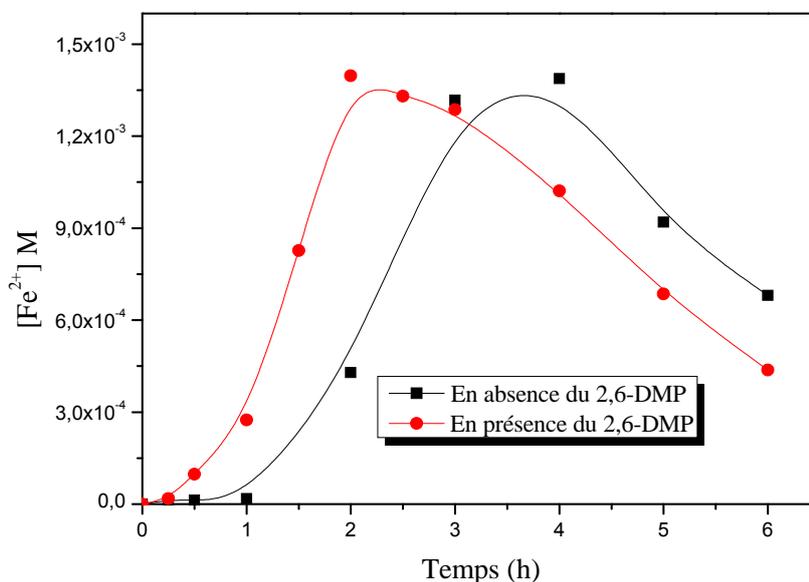
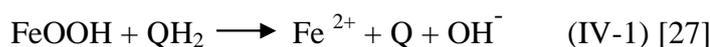


Figure IV-15 : Formation du Fe²⁺ en présence et en absence du 2,6-DMP (5 × 10⁻⁴ M) dans une suspension d'oxyde de fer – oxalate (1 g.L⁻¹ – 5 × 10⁻³ M) sous irradiation à 365 nm et à 20 °C.

Lakind et al. [27] ont étudié la dissolution de la goéthite et l'hématite synthétiques dans divers réducteurs phénoliques tels que la méthylhydroquinone, l'hydroquinone et le pyrogallol, dans l'hydroquinone la goéthite se dissout selon l'équation :



Où QH₂ et Q sont l'hydroquinone et la quinone respectivement.

Pour la méthylhydroquinone et l'hydroquinone, la constante de vitesse maximale pour la formation du Fe (II) est observé à pH 3,5 – 4,5, cependant en présence du pyrogallol, la constante de vitesse augmente quand le pH diminue (Figure IV-16) [27].

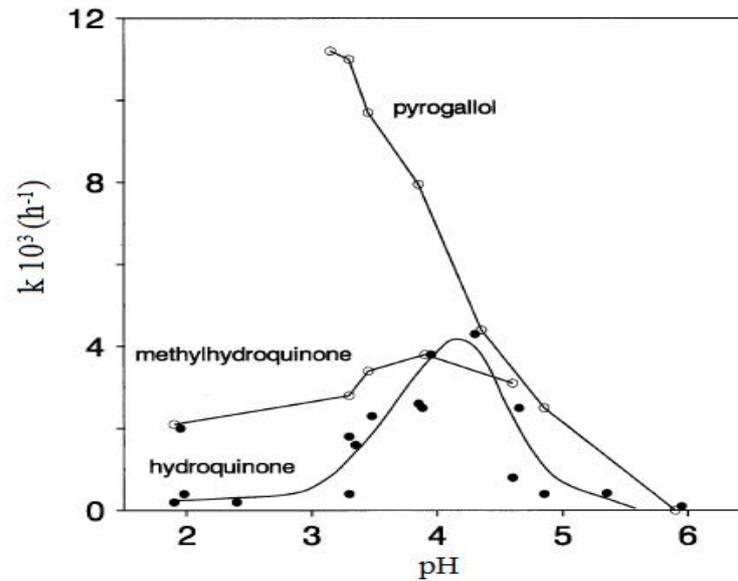


Figure IV-16 : Effet du pH sur la vitesse de dissolution de la goethite dans différents dérivés phénoliques [27].

La dégradation du 2,6-DMP génère des sous-produits parmi ces sous-produits la 2,6-diméthylhydroquinone comme nous le verrons plus tard dans l'étude analytique. Par analogie à la méthylhydroquinone, cette dernière contribue avec les oxalates au processus de dissolution ce qui accélère la vitesse de dissolution de l'oxyde de fer naturel en présence du 2,6-DMP.

IV-2-5- Conclusion

Nos résultats indiquent que la cinétique de formation du Fe (II) dissous en solution en présence d'oxalate est principalement régie par l'efficacité du détachement de fer (II) réduit de la surface cristalline. La dissolution de l'oxyde de fer en présence de la lumière est lieu par l'intermédiaire d'un processus de réduction photo-électrochimique, impliquant un mécanisme complexe de transfert de charge entre les espèces d'oxalate prédominantes, agissant comme un auto-catalyseur et également comme ligand sur la surface de l'oxyde de fer. En absence de la lumière la réaction se déroule lentement, ce qui complique davantage la réaction. La photodissolution de l'oxyde de fer naturel est très dépendante de la concentration de l'acide oxalique, du pH et de la température, nous avons noté :

- La concentration du Fe^{2+} dissous augmente avec l'augmentation de la concentration en acide oxalique et une diminution de la période d'induction aux concentrations élevées de ce dernier ;

- Le pH est un paramètre déterminant pour la spéciation dans les solutions contenant les ions Fe – oxalate, un domaine de pH optimal de 2,3 – 3,0 a été obtenu en dehors duquel, le taux de réaction a diminué de manière significative ;
- La photodissolution de l'hématite naturelle est très sensible aux variations de la température ;
- La photoréactivité du complexe Fe - oxalate est plus importante en présence d'un composé chimique par rapport à celle observée quand le complexe est seul en solution, la présence du 2,6-DMP accélère le taux de dissolution de l'oxyde de fer naturel.

IV-3- ETUDE PHOTOCHEMIE DU SYSTEME 2,6-DMP – OXYDE DE FER NATUREL

IV-3-1- Etude thermique du système 2,6-DMP – oxyde de fer naturel

Après l'étude préliminaire réalisée sur le comportement de l'hématite naturelle en solution aqueuse, nous avons examiné le comportement du mélange 2,6-DMP - oxyde de fer naturel à l'obscurité et à température de 20 °C avant exposition du mélange à l'irradiation UV. L'étude de l'effet thermique a pour but de vérifier si le substrat (2,6-DMP) subit ou non une adsorption à la surface du catalyseur, elle permet également de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption (état de saturation du semi-conducteur par le substrat) et d'accéder ainsi aux constantes d'équilibre d'adsorption.

La cinétique d'adsorption du 2,6-DMP a été réalisée à pH initial de la solution pour une concentration initiale de 5×10^{-4} M, avec une masse d'oxyde de fer naturel de 1 g.L^{-1} (Figure IV-17). Les résultats obtenus montrent que la concentration du substrat diminue d'une manière très faible, on note un taux d'adsorption de 5% après 7 heures de contact. Par conséquent, pour toutes les expériences en milieu hétérogène nous avons laissé un temps d'agitation de 30 minutes à l'obscurité avant de procéder à l'irradiation des échantillons.

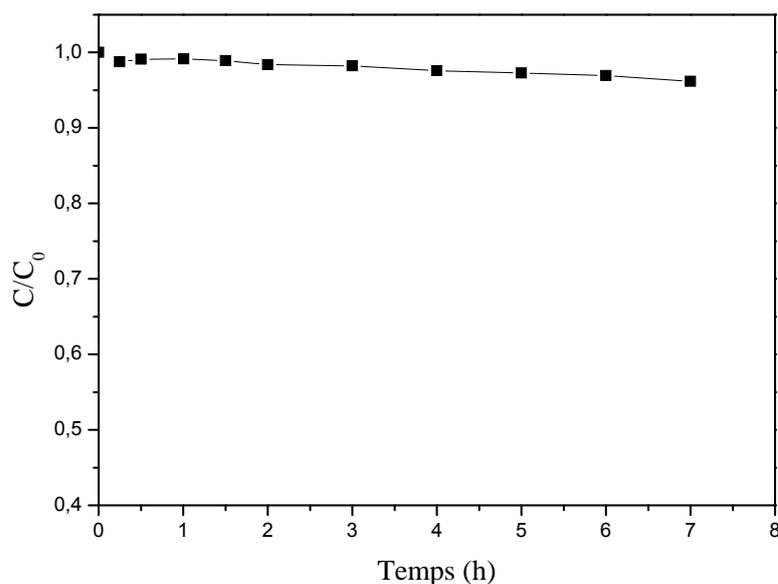


Figure IV-17 : Cinétique de disparition du 2,6-DMP ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) en présence d'une suspension d'oxyde de fer naturel (1g.L^{-1}) à $\text{pH} = 8,3$.

IV-3-2- Cinétique de dégradation photocatalytique du 2,6-DMP

Des suspensions aqueuses d'oxyde de fer naturel brute et calciné ($400 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) avec une concentration de 1g.L^{-1} , renfermant le 2,6-diméthylphenol ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) ont été irradiées avec une lampe polychromatique présentant un maximum d'absorption à 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm . Cette lampe a été choisie dans le souci de minimiser la photolyse directe et de se rapprocher au spectre solaire.

Les résultats illustrés par la figure IV-18 indiquent que l'adsorption du 2,6-DMP sur l'oxyde de fer naturel est négligeable. Le pourcentage d'abattement est de $8,2\%$ après 7 heures d'irradiation UV en absence d'oxyde de fer. Sous irradiation UV (365 nm) et en présence de 1g.L^{-1} d'oxyde de fer naturel et calciné à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, le pourcentage d'abattement après 7 heures est de $8,4\%$, 6% $10,3\%$ et $8,8\%$ respectivement. Pour des temps d'irradiation plus long, nous avons enregistré un taux de dégradation de $14,6\%$ au bout de 24 heures en présence de l'oxyde de fer naturel. Un résultat similaire a été trouvé par Mazelier et al. [28] dans l'étude de la photodégradation du 2,6-DMP en présence de la goethite ou il a obtenu un taux de dégradation d'environ 40% au bout de 50 heures à 365 nm .

Il ressort de ces cinétiques que la photodégradation du polluant étudié à 365 nm est un processus très lent. Le faible pourcentage d'adsorption du 2,6-DMP à la surface de l'oxyde de fer naturel a entravé l'action efficace du paire électron-trou générée sous irradiation.

La calcination n'a pas apporté une amélioration photocatalytique importante à l'oxyde de fer naturel. Dans l'étude qui suit nous avons focalisé notre intérêt seulement sur l'oxyde de fer naturel.

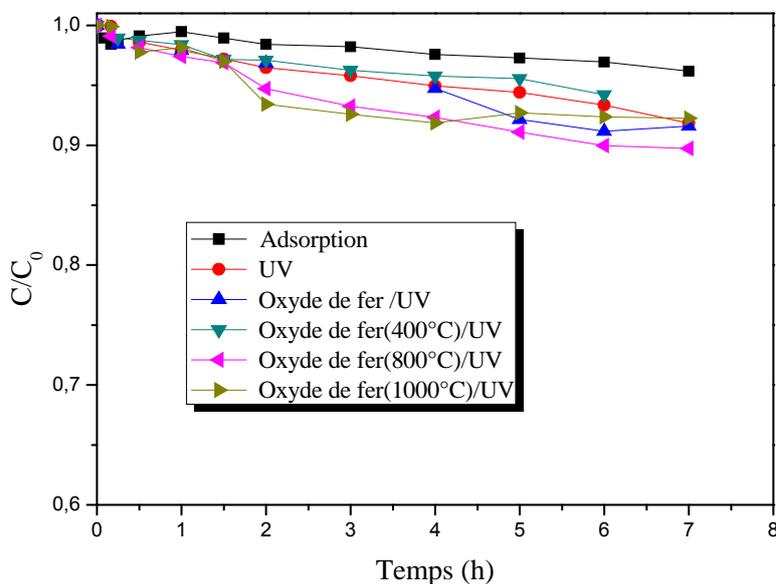
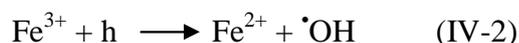


Figure IV-18 : Cinétique de disparition du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) en présence de l'oxyde de fer naturel et calciné (1 g.L^{-1}) ; $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$

La formation du Fe(II) a été suivie lors de la réaction, aucune formation n'a été observée pour tous les systèmes.

IV-3-3- Influence du pH

Nous avons entrepris une étude sur l'influence du pH sur le déroulement de la réaction photochimique. Les mélanges 2,6-DMP – oxyde de fer naturel (5×10^{-4} M, 1 g.L^{-1}) à pH = 3,1 et pH = 8,7 ont été irradiés à 365 nm. L'acidification du milieu a été réalisée en ajoutant quelques gouttes d'acide perchlorique. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-19. On constate globalement qu'une diminution du pH accélère d'une manière modérée la disparition du 2,6-DMP. La vitesse initiale de la transformation à pH = 3,1 est de $1,2 \times 10^{-5} \text{ M.h}^{-1}$ et à pH = 8,7 est de $4 \times 10^{-6} \text{ M.h}^{-1}$ approximativement 3,5 fois plus rapide à pH = 3,1 qu'à pH = 8,7. L'irradiation ultraviolette des ions ferriques (provenant de la photodissolution de l'hématite en milieu acide) avec une longueur d'onde supérieure à 300 nm conduit à la formation des ions ferreux et au radical hydroxyle.



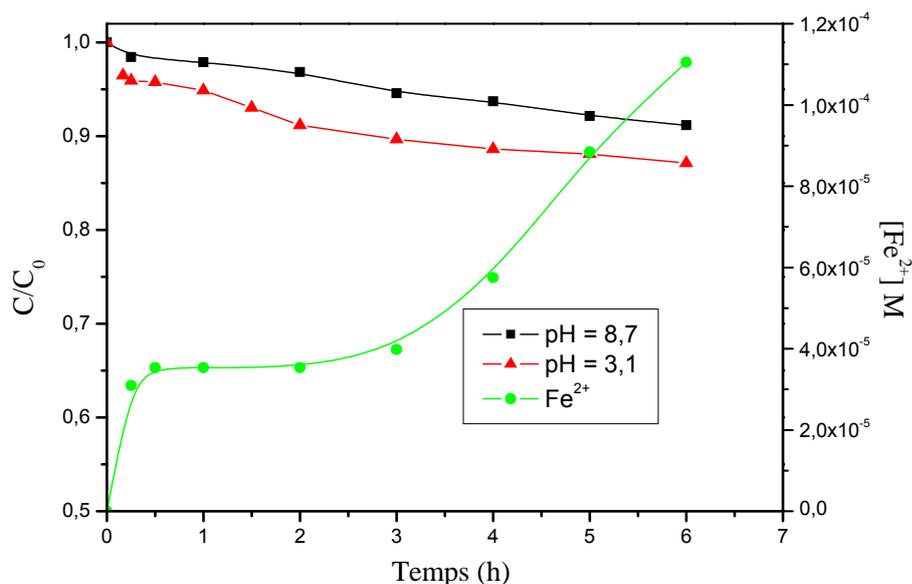


Figure IV-19: Disparition du 2,6-DMP lors de l'irradiation du mélange 2,6-DMP – oxyde de fer (5×10^{-4} M – 1g/L) à 365 nm à pH = 3,1 ; pH = 8,7 et la formation du Fe^{2+} à pH = 3,1.

Le Fe^{2+} provenant de la photodissolution réductrice de l'hématite a été suivi lors de l'irradiation du mélange 2,6-DMP/ hématite en milieu acide par dosage complexométrique à l'orthophénantroline.

IV-3-4- Conclusion

On peut expliquer le faible pourcentage de dégradation du 2,6-DMP en présence ou en absence de la lumière, à pH naturel de la solution (pH = 8,4) ou à pH acide (pH = 3) par la répulsion entre le 2,6-DMP et les particules du catalyseur. Ce dernier possède un $\text{pK}_a = 8,3$ donc aux valeurs de pH étudiées, il est chargé positivement à pH = 3 et les deux formes existent à pH = 8,4. Le substrat possédant un $\text{pK}_a = 10,6$ se trouve sous sa forme moléculaire pour les deux valeurs de pH, donc aucune interaction possible ne peut avoir lieu. Ceci nous amène à procéder à une activation du système 2,6-DMP/ Fe_2O_3 naturel.

IV-3-5- Activation du système hématite – 2,6-DMP – UV par les acides carboxyliques

La littérature mentionne plusieurs travaux sur l'élimination des contaminants dans les systèmes rayonnement UV-A – oxyde de fer – carboxylate. Ainsi, les acides oxalique, citrique et tartrique ont été utilisés dans le système UV-A – oxyde de fer afin d'améliorer l'élimination des polluants tels que les colorants, les herbicides, le benzène, etc..., à travers la formation et la photodécomposition des complexes de fer-carboxylate qui améliorent la génération des

radicaux libres oxydants [29-32]. Ces processus sont d'un grand intérêt car les acides carboxyliques, tel que l'acide oxalique, sont généralement des produits intermédiaires issus de l'oxydation des polluants organiques en solution aqueuse par les radicaux hydroxyle [33]. Nous avons constaté que la vitesse de photodégradation du 2,6-DMP dans le système 2,6-DMP – Hématite – UV est lente donc dans le but d'améliorer la cinétique des réactions de ce système, nous avons introduit des activateurs tels que les acides carboxyliques. Ces derniers permettent de générer des radicaux hydroxyle en présence du rayonnement UV par un mécanisme de dissolution réductrice de l'Hématite en libérant des ions ferreux dans la solution. La coexistence de ces ions avec le peroxyde d'hydrogène formé au cours de la réaction et par combinaison avec le rayonnement UV va donner la réaction de photo-Fenton. Par ailleurs, en plus de la génération d'ions ferreux, l'hématite pourrait oxyder des substances organiques à sa surface [34,35].

IV-3-5-1- Photodégradation du 2,6-DMP dans le système Hématite – carboxylate

Pour étudier l'effet de l'amélioration des acides carboxyliques sur la phototransformation du 2,6-DMP à la surface de l'hématite naturelle, une série d'expériences a été réalisée en ajoutant 1g.L^{-1} d'hématite naturelle et 50 ml de solutions aqueuses contenant du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) et des acides carboxyliques (5×10^{-3} M), y compris l'acide oxalique, citrique, tartrique, malique et malonique séparément. La phototransformation du 2,6-DMP peut être décrite par une cinétique de pseudo premier ordre et les valeurs de la constante de vitesse apparente (k) sont représentées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Constantes de vitesses apparentes et taux d'élimination dans le système (2,6-DMP / hématite / acides carboxyliques)

	Taux d'élimination (%) après 6 heures	k (h^{-1})	R ²
Sans acide	8,2	$1,09 \times 10^{-2}$	0,951
Acide oxalique	78	$26,68 \times 10^{-2}$	0,990
Acide citrique	35,4	$7,21 \times 10^{-2}$	0,972
Acide tartrique	30	$5,03 \times 10^{-2}$	0,920
Acide malique	27,4	$4,92 \times 10^{-2}$	0,959
Acide malonique	11,4	$3,41 \times 10^{-2}$	0,940

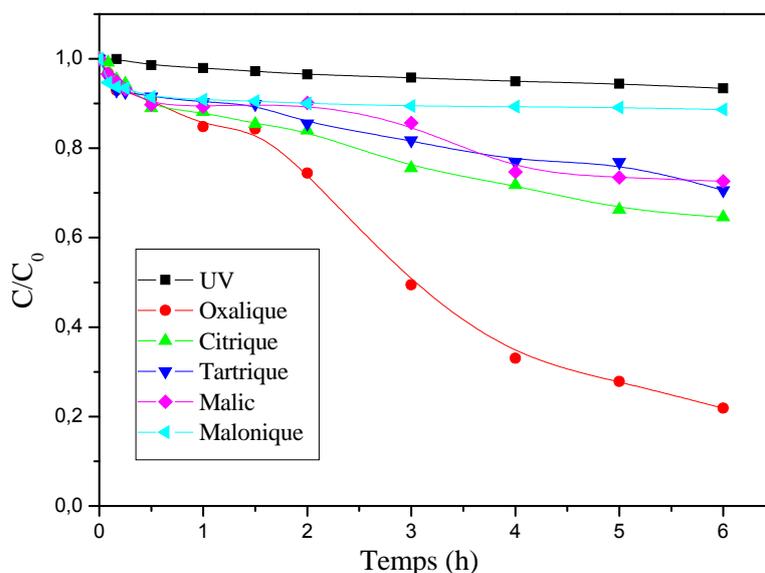


Figure IV-20 : Influence des acides carboxyliques (5×10^{-4} M) sur la photodégradation du 2,6-DMP (5×10^{-3} M) en présence d'oxyde de fer naturel (1g.L^{-1}).

D'après la figure IV-20, on constate que l'accélération de la dégradation du 2,6-DMP en présence de l'hématite naturelle et les différents acides est dans l'ordre suivant : acide oxalique, citrique, tartrique, malique et malonique. L'effet de différents acides carboxyliques s'explique en tenant compte de leur acidité et de leur capacité de former des complexes de Fe(III). Ainsi, selon la littérature, l'agent idéal pour le ligand des oxydes de fer (III), favorisant la dissolution, devrait être un acide fort ayant un anion qui est un bon ligand pour le fer(III). Le composé qui se rapproche de ces exigences est l'acide oxalique qui présente une acidité modérée ($\text{pK}_{a1} = 1,25$; $\text{pK}_{a2} = 4,27$) et forme des complexes de Fe(III) de grande stabilité (ayant des constantes de stabilité $\beta_1 = 7,53$; $\beta_2 = 13,64$ et $\beta_3 = 18,49$) [23,36]. Dans ce cas la réaction pour le ligand favorisant la dissolution peut s'écrire comme suit [10,37]:



La formation et la photodécomposition des complexes de fer-carboxylate mènent à la génération des radicaux libres oxydants qui améliorent la dégradation du 2,6-DMP.

IV-3-5-2- Formation du fer (II)

D'après la figure IV-21, l'acide oxalique conduit à des quantités de fer lixivié plus élevées que tout autre acide carboxylique utilisé. La présence du Fe(II) n'a pas pu être mise en évidence pour les autres acides (sous la limite de détection).

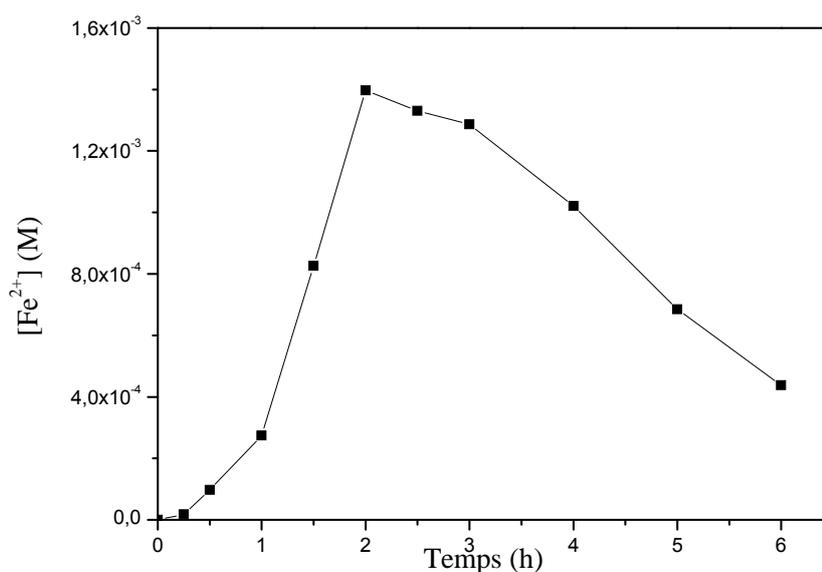


Figure IV-21 : Formation du fer(II) dans le système 2,6-DMP – hématite – carboxylates sous ($5 \times 10^{-4} M - 1 g.L^{-1} - 5 \times 10^{-3} M$ irradiation à 365 nm.

Ainsi, nous concluons que le Fe(II) dissout est le facteur principal de l'augmentation du taux de phototransformation du 2,6-DMP en présence de l'hématite naturelle.

IV-3-6- Dégradation du 2,6-DMP sous irradiation solaire en présence de l'oxyde de fer

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

Un autre aspect intéressant est l'utilisation des Fe_2O_3 dans le processus de photodégradation des polluants réfractaire. En raison de l'utilisation d'une grande partie du spectre solaire, par rapport au TiO_2 par exemple. Les oxydes de fer présentent une forte absorption jusqu'à 600 nm. Cette caractéristique favorise son application pour le traitement des eaux usées utilisant l'énergie solaire comme source d'irradiation en diminuant ainsi les coûts, ce qui les rend plus attrayant pour les applications industrielles.

Pour se faire, une solution de 2,6-DMP ($5 \times 10^{-4} M$) en présence de Fe_2O_3 naturel ($1 g.L^{-1}$) et à pH naturel (pH = 8,5) a été exposée à la lumière solaire au mois de Juin 2013 avec une température moyenne de $30^\circ C$ à l'université Constantine 1. Une solution témoin exempte de Fe_2O_3 a été irradiée dans les mêmes conditions. L'effet photocatalytique améliore très

nettement la dégradation du 2,6-DMP (Figure IV-22), où l'on observe qu'après 2h d'exposition, 16,4% seulement du 2,6-DMP est transformé en absence de catalyseur et 41,5% en sa présence. Au bout de 5 heures d'irradiation solaire et en présence de l'oxyde de fer naturel le taux de transformation du 2,6-DMP est de 52,8%. On remarque que sous irradiation artificielle (365 nm), la dégradation du 2,6-DMP en présence de l'oxyde de fer naturel est très faible (8,4% après 7 heures). Cette accélération en lumière solaire est due à la forte absorption de la lumière par l'oxyde de fer naturel.

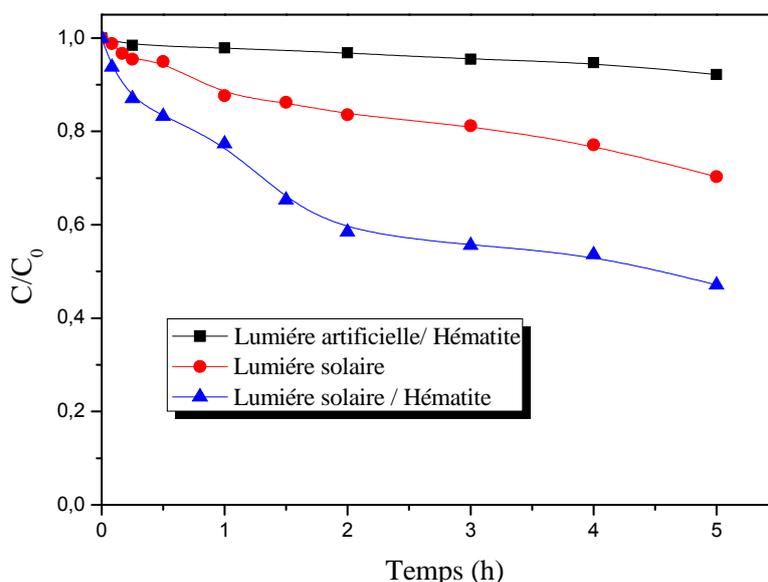
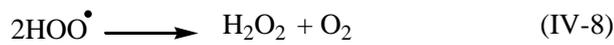
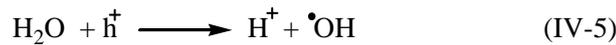


Figure IV-22 : Dégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) en présence d'une suspension d'hématite (1 g.L^{-1}) sous exposition en lumière solaire.

IV-3-6-1- Mécanisme de la photodégradation du 2,6-DMP

Les oxydes de fer peuvent agir en tant que photocatalyseurs naturels pour catalyser la dégradation des polluants organiques dans l'environnement par production des radicaux hydroxyle. L'énergie de la bande interdite (gap) de l'hématite est de 2,02 eV. Lors de la photoexcitation de l'hématite naturelle par une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite il y a création d'un pair électron (e^-) / trou (h^+) [38] (Eq. IV-4), résultant du passage d'un e^- de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (le trou h^+) et un site de réduction (l'électron e^-).



Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés ou les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles [39] (Eq. IV-5). Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxyde [40] (Eq. IV-6). Cette réaction limite la recombinaison des charges. La dismutation de HO_2^\bullet donne le peroxyde d'hydrogène (Eq. IV-8). Ce dernier réagit avec l'électron pour former les radicaux hydroxyle (Eq. IV-9).

IV-3-7- Etude photochimique du 2,6-DMP dans le système hématite naturelle - TiO_2 en lumière solaire

Dans le but de voir l'effet photocatalytique du TiO_2 sur notre hématite naturelle, nous avons procédé à un mélange hématite - TiO_2 pour photodégrader le 2,6-DMP. La figure IV-23 présente les différentes cinétiques à différents pourcentages de TiO_2 ajouté. La photocatalyse en présence de TiO_2 seul dégrade totalement le 2,6-DMP au bout de 2 heures alors que pour 50% TiO_2 et 50% hématite au même temps d'irradiation seulement 60% de substrat a été dégradé. L'hématite seule dégrade partiellement (40%) le 2,6-DMP au bout de 2 heures. Le même taux d'abattement (40%) du 2,6-DMP a été observé au même temps d'irradiation (2h) avec 25% de TiO_2 et 75% d'hématite.

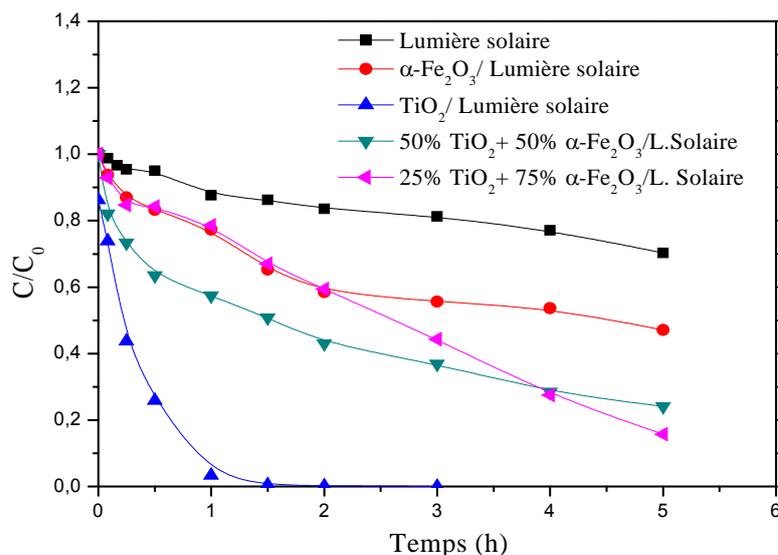


Figure IV-23 : Cinétiques de disparition du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) en présence d'un mélange TiO_2 - Fe_2O_3 naturel à 1 g.L^{-1} sous irradiation solaire.

Ce résultat montre que le TiO_2 améliore la réaction photocatalytique de l'oxyde de fer naturel. La présence de certains matériaux métalliques tels que les oxydes de fer, peut réduire la largeur de la bande interdite du TiO_2 et de ce fait faciliter la migration des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction de l'oxyde de titane et, par conséquent, augmenter le taux de formation des radicaux hydroxyle [24]. Une autre explication possible est que l'électron projeté dans la bande de conduction est capturé par le Fe (III) ce qui empêche la recombinaison électron trou positif à la surface du semi-conducteur [24,41,42].

IV-3-8- Conclusion

- L'accélération de la dégradation du 2,6-DMP en présence de l'hématite naturelle et les différents acides est dans l'ordre suivant : acide oxalique, citrique, tartrique, malique et malonique ;
- L'acide oxalique est l'acide carboxylique le plus efficace pour la photodégradation du 2,6-DMP et aussi pour la dissolution du fer de l'oxyde de fer naturel, une concentration maximale de $1,39 \times 10^{-3}$ M a été obtenue ;
- Les résultats ont montré que l'utilisation de la lumière solaire dans le processus de dégradation du 2,6-DMP est bénéfique, un taux de dégradation de 52,8 % a été obtenu face à un taux de 8,4% en lumière artificiel ;
- L'ajout de différents pourcentages de TiO_2 aux suspensions de l'oxyde de fer naturel améliore sa réaction photocatalytique.

IV-9- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

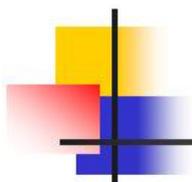
- [1] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reaction Occurrences and Uses*, 2nd ed., Wiley–VCH, Weinheim, (2003) 29–31.
- [2] G.N. Kustova, E.B. Burgina, V.A. Sadykov, and S.G. Poryvaev, *Vibrational Spectroscopic Investigation of the Goethite Thermal Decomposition Products*, *Phys. Chem. Minerals*, 18 (1992) 379-382.
- [3] U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, 2nd Ed., WILEY-VCH, Weinheim, (2000).
- [4] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [5] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment*, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe, (1988).
- [6] P.S. Sidhu, R.J. Gilkes, R.M. Cornell, A.M Poner, J.P.Quirk, *Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids*, *Clays Clay Miner.* 29 (1981) 269-276.
- [7] R. Torres, M.A. Blesa, E. Matijevic, *Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents VIII. Dissolution of hematite*, *J. Colloid Interface Sci.*, 131 (1989) 567-579.
- [8] R.M. Cornell, P.W. Schindler, *Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution*. *Clays Clay Miner.*, 35 (1987) 347-352.
- [9] M.A. Blesa, H.A. Marinovich, E.C. Baumgartner, A.J.G. Maroto, *Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions*, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3713-3717.
- [10] M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, *Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions*, *Hydrometallurgy* 44 (1997) 287-299.
- [11] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, *Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions*, *Hydrometallurgy* 42 (1996) 257-265.
- [12] M.I. Litter, M.A. Blesa, *J. Colloid Interface Sci.*, 125 (1988) 679–687.
- [13] C. Siffert, B. Sulzberger, *Langmuir* 7, (1991) 1627–1634.
- [14] S.O. Pehkonen, R. Siefert, Y. Erel, S. Webb, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 2056–2062.
- [15] M.I. Litter, M. Villegas, M.A. Blesa, *Can. J. Chem.*, 72 (1994) 2037–2043.
- [16] C. Guillard, C.F. Hoang-Van, P. Pichat, F. Marme, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 89 (1995) 221–227.

- [17] S.O. Pehkonen, R.L. Siefert, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 1215–1222.
- [18] B. Sulzberger, H. Laubscher, *Mar. Chem.*, 50 (1995) 103–115.
- [19] P.M. Borer, B. Sulzberger, P. Reichard, S.M. Kraemer, *Mar. Chem.*, 93 (2005) 179–193.
- [20] T.D. Waite, F.M.M. Morel, *J. Colloid Interface Sci.*, 102 (1984) 121–137.
- [21] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press., (1958).
- [22] S.O. Lee, T. Tran, B.H. Jung, S.J. Kim, M.J. Kim, *Dissolution of iron oxide using oxalic acid*, *Hydrometallurgy*, 87 (2007) 91–99.
- [23] R. Chiarizia, E.P. Horwitz, *Hydrometallurgy*, 27 (1991) 339–360.
- [24] E. Rodriguez, G. Fernandez, B. Ledesma, P. Alvarez, F.J. Beltran, *Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids*, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 240–249.
- [25] Y. Zhang, N. Kallay, E. Matijevicy, *Langmuir* 1, (1985) 201–206.
- [26] N. Xu, Y. Gao, *Appl. Geochem.*, 23 (2008) 783–793.
- [27] J.S. LaKind, A.T. Stone, *Reductive dissolution of goethite by phenolic reductants*, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 53 (1989) 961.
- [28] Mazellier, M. Bolte, *Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132 (2000) 129–135.
- [29] N. Deng, F. Wu, F. Luo, M. Xiao, *Chemosphere*, 36 (1998) 3101–3112.
- [30] W. Feng, D. Nansheng, Z. Yuegang, *Chemosphere*, 39 (1999) 2079–2085.
- [31] L. Wang, C.B. Zhang, F. Wu, N.S. Deng, *J. Coord. Chem.*, 59 (2006) 803–813.
- [32] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, E. Glebov, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 360–365.
- [33] C. Decoret, J. Royer, B. Legube, M. Dore, *Environ. Technol. Lett.*, 5 (1984) 207–218.
- [34] M.C. Lu, *Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite*, *Chemosphere*, 40 (2000) 125–130.
- [35] B. Zinder, G. Furrer, W. Stumm, *The coordination chemistry of weathering II. Dissociation of Fe(III) oxides*, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50 (1986) 1861–1869.
- [36] V.R. Ambikadevi, M. Lalithambika, *Appl. Clay Sci.*, 16 (2000) 133–145.
- [37] D. Papias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, *Hydrometallurgy*, 43 (1996) 219–230.

- [38] S.C. Ameta, R. Ameta, J. Vardia, Z. Ali , J. Ind. Chem. Soc., 76 (1999) 281-287.
- [39] S. Yamazaki, S. Matsunaka, K. Hori, Water Research, 35 (2001) 1022-1028.
- [40] K. Tanaka, M. Capule, T. Hisanaga, Chemical Physics Letters, 187 (1991) 73-76.
- [41] F. Mazille., T. Schoettl., C. Pulgarin., Appl. Catal. B Environ. 89 (2009) 635-644.
- [42] F. Mazille., A. Lopez., C. Pulgarin., Appl. Catal. B Environ. 90 (2009) 321-329.

CHAPITRE V

PHOTODEGRADATION DU 2,6-DMP EN PRESENCE DE L'OXYDE DE FER NATUREL ET L'ACIDE OXALIQUE



CHAPITRE 5 : PHOTODEGRADATION DU 2,6-DMP EN PRESENCE DE L'OXYDE DE FER NATUREL ET DE L'ACIDE OXALIQUE

La présence d'agents complexant du fer tels que les acides (poly)carboxyliques augmentent fortement la dissolution des oxydes de fer dans les milieux aquatiques naturels. Comme on l'a vu dans le chapitre 4, l'acide oxalique est plus efficace que les autres acides carboxyliques. En effet, les complexes formés entre les oxalates et le fer ont une absorption dans l'UV et qui s'étend jusque dans le domaine du visible. Ils pourront donc subir sous irradiation un mécanisme de photo-oxydo-réduction impliquant, comme dans le cas des complexes aqueux, un transfert de charge entre le ligand et le métal. L'absorption de la lumière par ces complexes va conduire à la formation d'espèces radicalaires qui vont être capables d'attaquer et de dégrader d'autres composés chimiques présents dans le milieu.

Dans ce chapitre, une étude approfondie est portée sur la photodégradation du 2,6-DMP en présence de l'oxyde de fer naturel et de l'acide oxalique.

V-1- DEGRADATION DU 2,6-DMP EN PRESENCE DE L'ACIDE OXALIQUE ET L'OXYDE DE FER NATUREL SOUS IRRADIATION ARTIFICIELLE

V-1-1- L'effet de la concentration de l'acide oxalique

Plusieurs études ont démontré l'effet de la concentration en acide oxalique sur la photodégradation des polluants organiques [1-4]. Afin d'élucider cet effet, une série d'expériences sous irradiation UV ont été effectuées en tenant constante la concentration du 2,6-DMP et de l'hématite naturelle (5×10^{-4} M et $1,0 \text{ g.L}^{-1}$) respectivement. Les résultats expérimentaux reportés sur la (Figure V-1) permettent de comparer les courbes de disparition du 2,6-DMP à différentes concentrations d'acide oxalique. En présence de l'acide oxalique, un complexe d'oxyde de fer-oxalate est formé et un système de photo-Fenton est mis en place d'où la formation des radicaux hydroxyle qui sont responsables de la dégradation. Les données expérimentales sont bien adaptées par une cinétique de pseudo-premier-ordre et les constantes de vitesse apparentes (k_{app}) pour la photodégradation du 2,6-DMP sont énumérées dans le (Tableau V-1).

Tableau V-1 : Constantes de vitesse apparentes et valeurs du pH initial pour les différentes concentrations en acide oxalique (C_{ox}).

C_{ox} (M)	pH	$k_{app} \times 10^{-2}$ (h^{-1})	R^2	Pourcentage de dégradation (%) après 7 heures
10^{-4}	5,31	1,24	0,928	10,84
10^{-3}	3,04	11,02	0,922	55,20
$2,5 \times 10^{-3}$	2,73	18,81	0,976	68,02
5×10^{-3}	2,31	26,68	0,990	84,22
$7,5 \times 10^{-3}$	2,03	11,41	0,992	54,27

Les résultats ont montré que la photodégradation du 2,6-DMP est sensible à la concentration en oxalate ou elle est nettement accélérée. La concentration optimale de l'acide oxalique est de 5×10^{-3} M, une concentration plus élevée d'oxalate ($7,5 \times 10^{-3}$ M) mènerait à une valeur de pH faible au début de la réaction, chose qui n'est pas favorable au système de photo-Fenton [5] ou le pH optimal est égal à 3. D' autre part l'oxalate excessif mènerait à la formation d'une grande quantité de Fe^{3+} qui réduirait la formation de H_2O_2 comme décrit dans l'Equation (V-7).

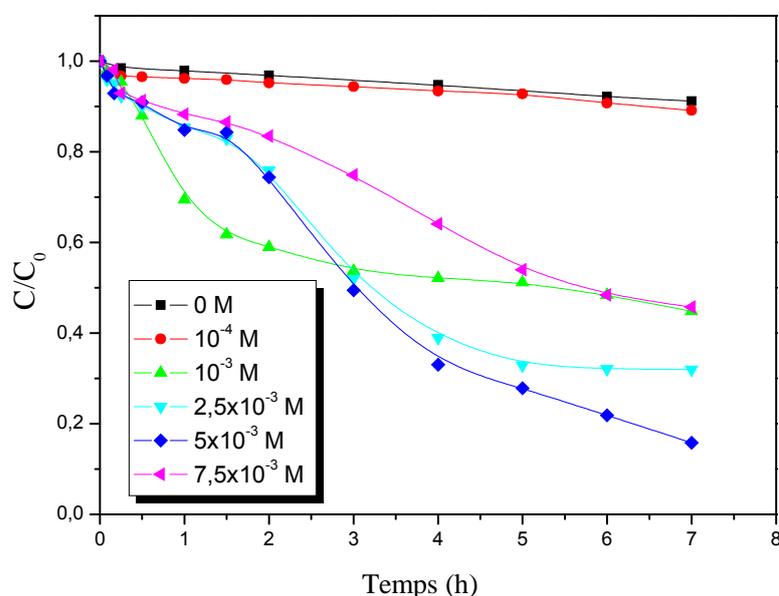
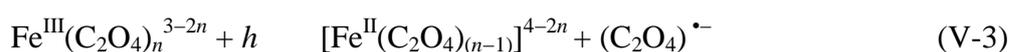
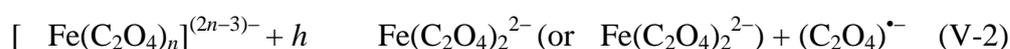
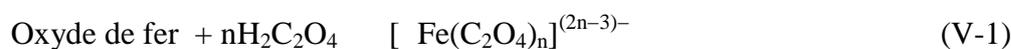


Figure V-1 : Effet de la concentration de l'acide oxalique sur la cinétique de disparition du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) en présence de l'hématite naturelle ($1 g.L^{-1}$), $\lambda_{irr} = 365$ nm.

Il est bien connu que le processus photochimique en présence d'oxyde de fer et d'oxalate forme les espèces Fe^{2+} et les radicaux oxalates [6 - 9]. Les complexes Fe(III) – oxalate existent sous forme dissoutes et adsorbés à la surface de l'oxyde de fer [1, 5]. En premier lieu, l'acide oxalique est adsorbé à la surface de l'oxyde de fer pour former l'espèce $[Fe^{III}(C_2O_4)_n]^{(2n-3)-}$ (Eq. V-1). Ce complexe peut être excité pour former le complexe $[Fe^{II}(C_2O_4)_{(n-1)}]^{4-2n}$ et le radical oxalate $(C_2O_4)^{\bullet-}$ (Eq. V-2). Dans la solution, les espèces $[Fe^{III}(C_2O_4)_n]^{(2n-3)-}$ pourraient être également excités sous irradiation pour former $[Fe^{II}(C_2O_4)_{(n-1)}]^{4-2n}$ et le radical oxalate $(C_2O_4)^{\bullet-}$ (Eq. V-3). Le radical $(CO_2)^{\bullet-}$ a été obtenu à partir de la transformation du radical oxalate (Eq. V-4), d'où l'électron excité est transféré à l'oxygène adsorbé pour former l'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ (Eq. V-5). Fe^{3+} réagit avec $O_2^{\bullet-}$ pour former les ions Fe^{2+} et O_2 . Fe^{2+} réagit avec $O_2^{\bullet-}$ pour former les ions Fe^{3+} et H_2O_2 dans une solution acide (Eqs. V-6 et V-7). Les radicaux hydroxyle ($\bullet OH$) et les ions Fe^{3+} peuvent être produits par la réaction de Fe^{2+} et H_2O_2 (Eq. V-8) d'où le processus de photo-Fenton. Lei et al. [3] ont reporté que les complexes oxyde de fer – oxalate incluent les complexes $[Fe^{III}(C_2O_4)_n]^{(2n-3)-}$ ou $[Fe^{II}(C_2O_4)_{(n-1)}]^{4-2n}$ à la surface et les complexes $[Fe^{III}(C_2O_4)_n]^{(2n-3)-}$ ou $[Fe^{II}(C_2O_4)_{(n-1)}]^{4-2n}$ en solution, qui sont beaucoup plus photoactifs que les espèces Fe^{3+} et Fe^{2+} . Le signe () symbolise la surface du catalyseur.



V-1-1-1- Formation du Fe(II)

La figure V-2 montre la variation de la concentration en Fe^{2+} en fonction du temps de réaction en présence de différentes concentrations initiales de l'acide oxalique avec 1 g.L^{-1} d'hématite naturelle. Durant la photoréaction, l'oxyde de fer naturel serait photodissout. Les résultats indiquent que la génération de Fe^{2+} sous irradiation UV dépend fortement de la concentration en oxalate. Évidemment, la concentration la plus élevée en oxalate mènerait à

une forte concentration en Fe^{2+} . Les complexes Fe(III) – oxalate produisent les espèces Fe^{2+} par la photo-réduction des espèces Fe^{3+} dissoutes.

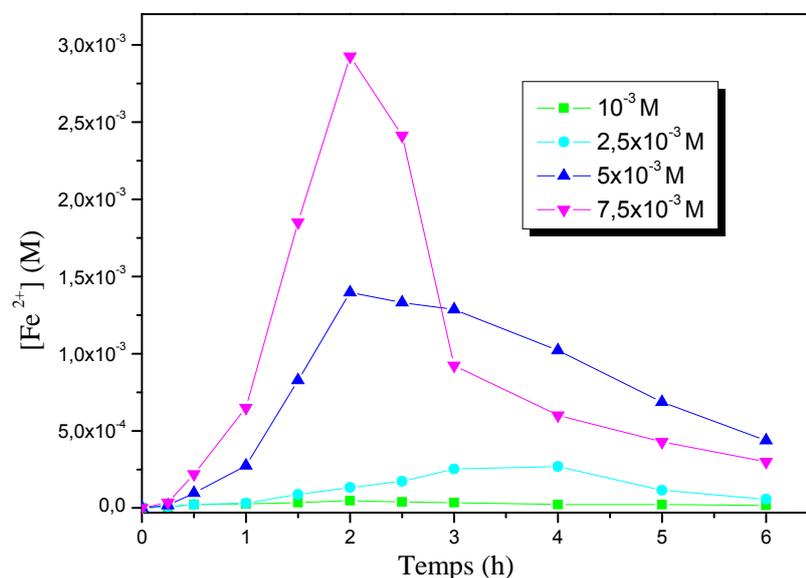


Figure V-2 : Formation du Fe^{2+} lors de l'irradiation du mélange 2,6-DMP – hématite (5×10^{-4} M – 1 g.L^{-1}) en présence de différentes concentrations en acide oxalique.

Au début du processus photochimique, la concentration de Fe^{2+} augmente rapidement et atteint un maximum du fait que les complexes Fe(III) – oxalate peuvent être facilement photodissouts et réduits sous irradiation [7] et les espèces Fe^{2+} pourraient être formés pendant cette période comme indiqué par les Eqs. (V-3) et (V-6). Vers la fin du processus photochimique, la formation des espèces Fe^{2+} diminuent de manière significative avec la diminution de l'acide oxalique qui mènent graduellement à l'augmentation du pH et à la précipitation des espèces Fe^{3+} sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

V-1-1-2- Formation du peroxyde d'hydrogène

La variation de la concentration en H_2O_2 en fonction du temps de réaction dans les suspensions hématite naturelle (1 g.L^{-1}) – acide oxalique avec des concentrations initiales de ce dernier allant de 0 à 5×10^{-3} M, sous illumination UV sont représentés sur la (Figure V-3). H_2O_2 est principalement produit par la réaction de Fe^{2+} avec $\text{O}_2^{\cdot -}$ Eq. (V-7) [6, 10, 11]. La concentration de H_2O_2 dans le système dépend des taux de sa génération et de sa consommation. En l'absence de l'acide oxalique, H_2O_2 n'a pas été détecté pendant les 6 heures de réaction. En présence de l'acide oxalique, H_2O_2 a été détecté à une concentration maximale de $1,2 \times 10^{-4}$ M pour une concentration de l'acide oxalique égale à 5×10^{-3} M. Les résultats

montrent que la concentration en H_2O_2 augmente de manière significative avec l'augmentation de la concentration initiale de l'acide oxalique. Le peroxyde d'hydrogène est un intermédiaire important dans les suspensions aqueuses d'oxyde de fer et d'oxalate sous irradiation UV.

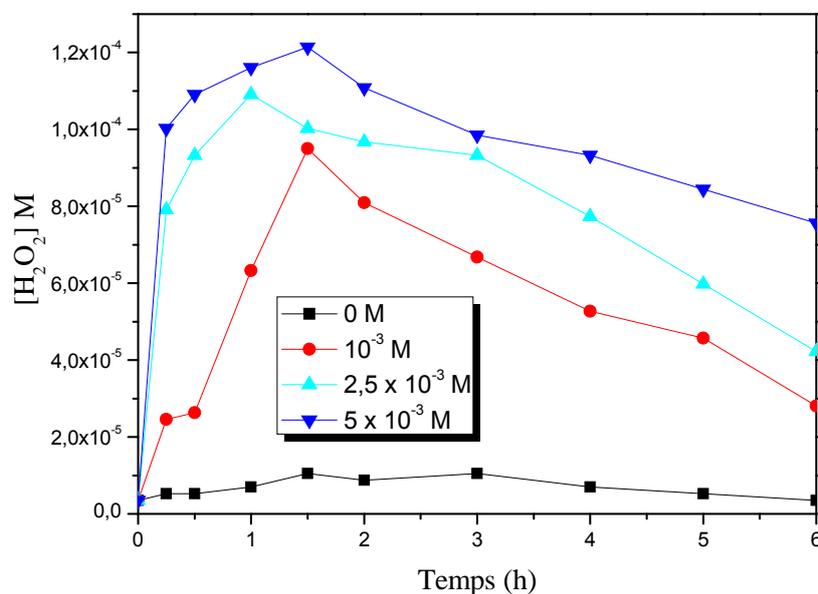


Figure V-3 : Effet de la concentration en acide oxalique sur la formation du peroxyde d'hydrogène sous irradiation UV en présence d'hématite naturelle (1 g.L^{-1}) et du 2,6-DMP ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$).

V-1-2- Effet de la dose de l'oxyde de fer naturel

L'influence de la dose d'oxyde de fer sur la cinétique de photodégradation du 2,6-DMP ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) en présence d'acide oxalique ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) a été étudiée en utilisant différentes concentrations allant de $0,5$ à 2 g.L^{-1} . Les cinétiques de disparition du 2,6-DMP sont représentées sur la (Figure V-4). Lorsque l'on augmente la masse de l'oxyde de fer en suspension, la cinétique de disparition du 2,6-DMP n'est que très peu affectée, on peut noter que la masse optimale est égale à 1 g.L^{-1} . En photocatalyse, au-dessus d'une certaine valeur, la masse du catalyseur peut avantager l'agrégation des particules et inhiber la transmission des photons.

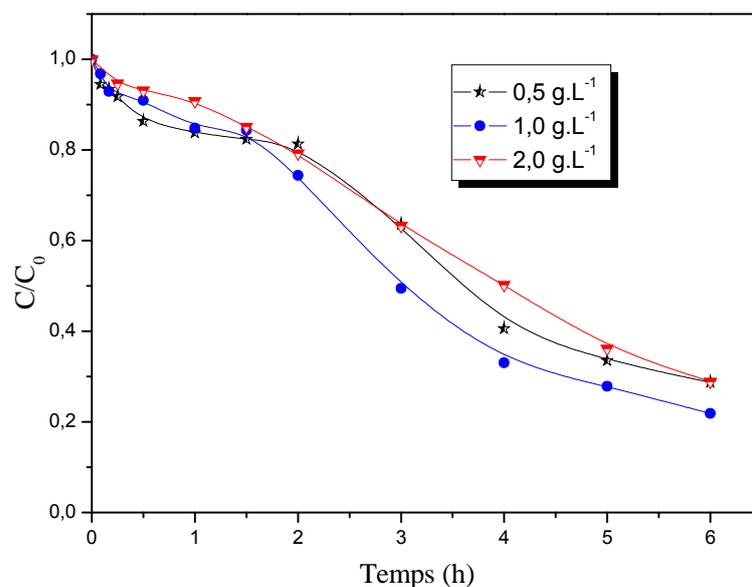


Figure V-4 : Influence de la dose de l'oxyde de fer naturel sur la cinétique de photocatalyse du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) en présence d'acide oxalique (5×10^{-3} M) ; pH = 8,3 ; $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm.

V-1-3- Effet de la concentration du 2,6-DMP

L'effet de la concentration initiale du 2,6-DMP a été également présenté pour étudier la dépendance de la concentration initiale du 2,6-DMP à l'égard de sa dégradation. L'élimination du 2,6-DMP en concentrations comprises entre 5×10^{-5} M – 5×10^{-4} M par irradiation du mélange oxyde de fer – acide oxalique (1 g.L^{-1} – 5×10^{-3} M) en solution aqueuse est illustrée sur la (Figure V-5). L'allure des courbes de dégradation reste globalement inchangée en passant d'une concentration à l'autre, c'est-à-dire qu'on observe une décroissance exponentielle avec une cinétique d'ordre apparent égal à 1 dans tous les cas.

Les courbes font apparaître clairement que la dégradation du 2,6-DMP prend un temps plus long lorsque la concentration initiale est élevée. Comme il est résumé dans le tableau V-2, cette observation se traduit par la diminution continue de la constante de vitesse k , et par l'augmentation continue du temps de demi-vie ($t_{1/2}$). Ce dernier représente le temps nécessaire pour la transformation de la moitié des molécules présentes initialement. Il est lié à la constante de vitesse par la relation $t_{1/2} = \ln 2/k$.

Ainsi, le temps de demi-vie qui est de 0,82 heures pour une concentration de 5×10^{-5} M s'élève à 2,6 heures pour 5×10^{-4} M. L'augmentation de $t_{1/2}$ exprime la difficulté à éliminer des concentrations plus élevées.

Tableau V-2 : Constantes de vitesses apparentes et temps de demi-vie à différentes concentrations du 2,6-DMP dans le système hématite - acide oxalique.

	5×10^{-5} M	10^{-4} M	$2,5 \times 10^{-3}$ M	5×10^{-4} M
k_{app} (h^{-1})	0,840	0,599	0,314	0,266
$t_{1/2}$ (h)	0,82	1,15	2,20	2,60

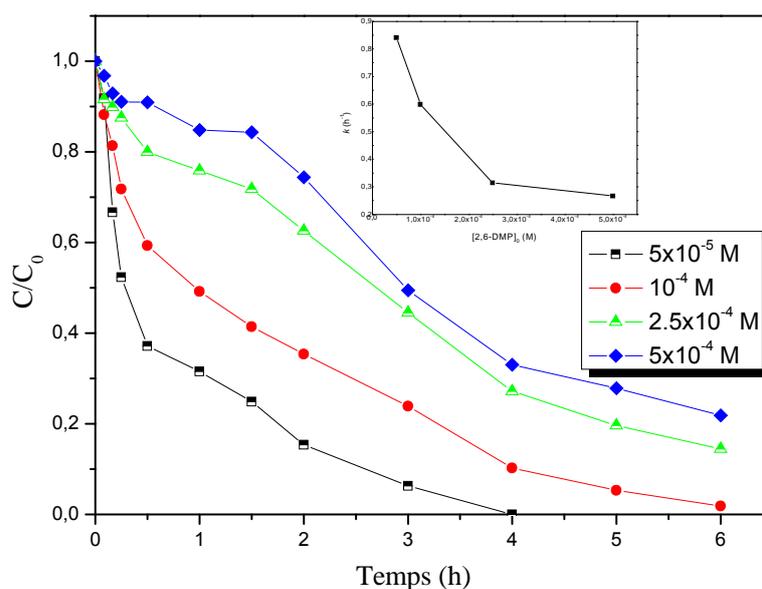


Figure V-5 : Effet de la concentration initiale du 2,6-DMP dans le système like-photo-Fenton ; acide oxalique (5×10^{-3} M) ; Fe_2O_3 (1 g.L^{-1}).

La figure en insertion montre que les valeurs de k diminuent de manière significative avec l'augmentation de la concentration initiale de 2,6-DMP, ceci est dû à la compétition entre le 2,6-DMP et les sous-produits de réaction, une telle compétition devient plus importante à des concentrations plus élevées.

V-1-4- Effet de l'isopropanol

Afin de mieux comprendre le rôle des radicaux $\cdot OH$ dans le mécanisme réactionnel, 2,0% d'isopropanol a été ajouté à une suspension d'oxyde de fer naturel - 2,6-DMP en présence d'oxalate et sous irradiation UV. L'isopropanol est employé comme piège à radicaux hydroxyle, la constante de vitesse de la réaction de ces radicaux sur l'isopropanol est $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [12]. Les résultats montrent que la photodégradation du 2,6-DMP est totalement inhibée comparée à la photodégradation du 2,6-DMP en absence d'isopropanol (Figure V-6).

Ceci montre que les $\cdot\text{OH}$ sont les seules espèces responsable de la dégradation du 2,6-DMP dans le système oxyde de fer – oxalate.

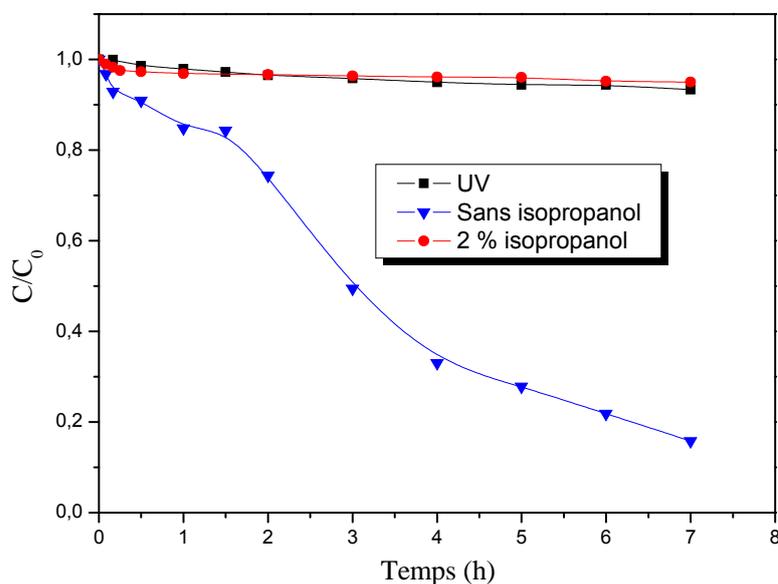


Figure V-6 : Effet de l'isopropanol sur la photodégradation de 2,6-DMP en présence de l'oxyde de fer naturel (1g.L^{-1}) et l'acide oxalique (5×10^{-4} M).

V-1-5- Effet de la valeur initiale du pH

Le pH est une grandeur qui caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à la photocatalyse l'optimisation de la photodégradation du substrat en fonction du pH est indispensable. Le pH peut conditionner à la fois la charge superficielle du catalyseur ainsi que la structure des composés à oxyder (forme dissociée ou forme moléculaire). Nous avons effectué des irradiations de suspensions oxyde de fer – 2,6-DMP (1g.L^{-1} – 5×10^{-4} M) en présence de la concentration optimale de l'acide oxalique (5×10^{-3} M) à 365 nm dans une gamme de pH allant de 2- 11, l'ajustement de la solution se fait par l'ajout de l'acide perchlorique (HClO_4) ou de la soude (NaOH).

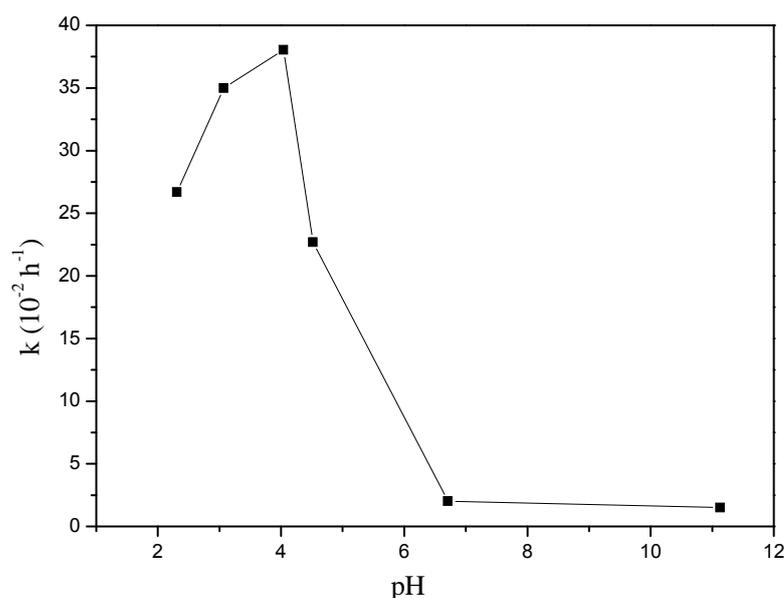


Figure V-7: Influence du pH sur la photodégradation du 2,6-DMP (5×10^{-3} M) dans le système oxalate – oxyde de fer naturel (5×10^{-3} M – 1 g.L⁻¹).

La figure V-7 montre la variation de la constante de vitesse (k) en fonction du pH. On constate que la photodégradation du 2,6-DMP dépend fortement du pH dans le système oxalate – oxyde de fer. Le pH= 4 est la valeur optimale avec une constante de vitesse de $3,8 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$. Balmer et Sulzberger [6] avaient signalé que les espèces Fe(III) – oxalate les plus importantes étaient $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_2^-$ et $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ qui sont fortement photoactives quand le pH est environ de 4, vu que lorsque le pH est au dessus de 4,27 c'est la forme anionique $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ de l'acide oxalique qui prédomine. Dans notre étude, les espèces $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_2^-$ et $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ pourraient exister en concentration élevée dans la solution et à la surface à pH = 4,5. On remarque aussi que la valeur de la constante de vitesse (k) diminue quand la valeur du pH s'élève jusqu'à pH = 5, en raison de la faible photoactivité de espèces $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)^+$ et $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)]^+$ qui sont prédominantes à cet intervalle de pH [1,3,13,14]. Quand le pH est au delà de 6, les espèces de fer prédominantes seront Fe(OH)_2 et Fe(OH)_3 comme précipité et la photodégradation de 2,6-DMP est complètement inhibée.

V-1-6- Variation du pH dans le système (2,6-DMP – oxalate – oxyde de fer naturel)

La figure V-8 montre la variation du pH en fonction du temps de réaction en utilisant 1 g.L⁻¹ d'oxyde de fer naturel avec différentes concentrations initiales d'acide oxalique et sous irradiation UV. On constate que la valeur du pH augmente graduellement avec le temps de réaction.

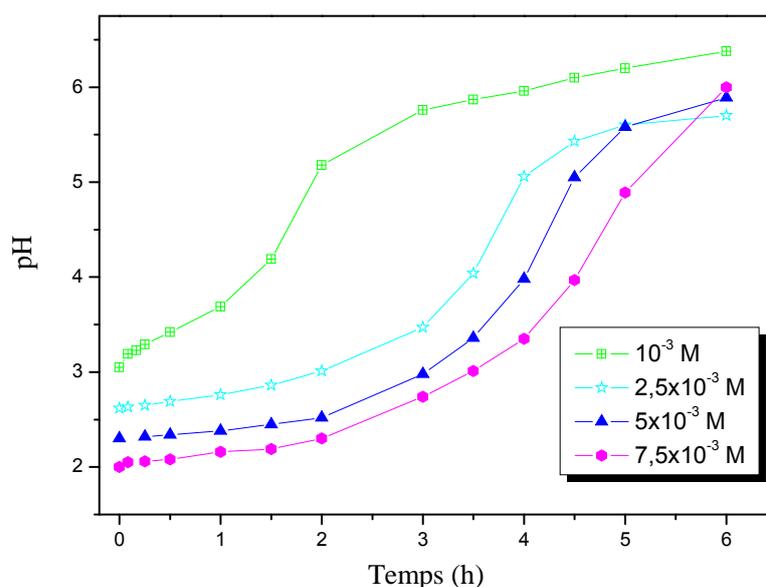


Figure V-8 : Variation du pH au cours de la dégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) avec différentes concentrations en acide oxalique en présence de 1 g.L^{-1} d'oxyde de fer naturel sous irradiation UV.

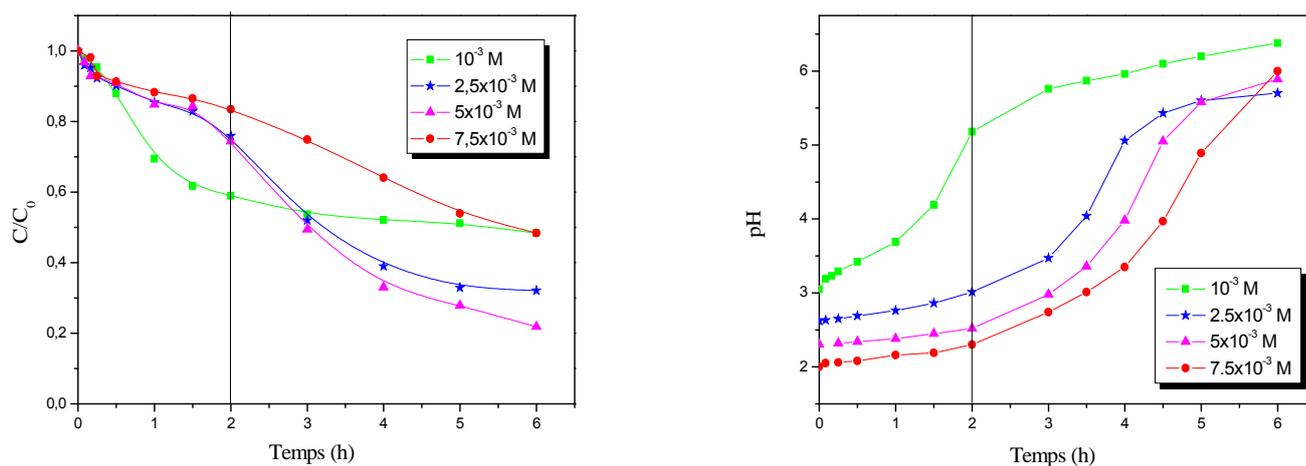
Les valeurs initiales du pH augmentent considérablement de 2,0 ; 2,3 ; 2,6 et 3,0 au début de la réaction à 6,0 ; 5,8 ; 5,7 et 6,3 après 6 heures de photo-réaction pour les concentrations initiales en acide oxalique de $7,5 \times 10^{-3}$ M, 5×10^{-3} M, $2,5 \times 10^{-3}$ M et 10^{-3} M respectivement. Les valeurs du pH dans les suspensions augmentent lentement au bout de 2 heures de réaction pour les concentrations initiales en acide oxalique de $2,5 \times 10^{-3}$ M, 5×10^{-3} M, $7,5 \times 10^{-3}$ M. Cependant, nous avons noté une augmentation rapide de pH particulièrement au début de la réaction quand la concentration initiale de l'acide oxalique est de 10^{-3} M. Ainsi la valeur de pH augmente beaucoup plus lentement quand la concentration initiale de l'acide oxalique est élevée que dans le cas où la concentration est faible parce qu'une concentration initiale plus élevée d'acide oxalique mène à une valeur plus faible de pH.

L'augmentation de la valeur de pH est attribuée à la dégradation de l'acide oxalique. Ce dernier devrait être dégradé de deux manières, (i) les oxalates sont adsorbés et complexés avec l'oxyde de fer comme décrit par l'équation (V-1) [15,16], (ii) les oxalates pourraient être transformés par les $\cdot\text{OH}$ générés comme décrit par l'équation (V-9) [15-17].



V-1-7- Effet de la variation du pH sur la dégradation du 2,6-DMP

Dans le système oxyde de fer – oxalate à différentes concentrations de l'acide oxalique nous avons constaté qu'il y'a une dépendance remarquable de la variation du pH avec la dégradation du 2,6-DMP. La figure V-9 illustre l'effet de la concentration de l'acide oxalique (A) et la variation du pH (B) pour pouvoir démontrer cette dépendance.



(A) Effet de la concentration en acide oxalique

(B) Variation du pH

Figure V-9 : Effet de la variation du pH sur la photodégradation du 2,6-DMP en présence de l'oxyde de fer (1 g.L^{-1}) et différentes concentrations de l'acide oxalique.

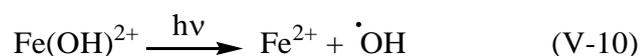
Dans les trois suspensions de l'acide oxalique ($2,5 \times 10^{-3}$ M, 5×10^{-3} M et $7,5 \times 10^{-3}$ M), le pH augmente lentement au bout de 2 heures de réaction jusqu'à atteindre une valeur de pH = 3 ou on remarque une augmentation rapide du pH. Pour une concentration de 10^{-3} M de l'acide oxalique le pH augmente rapidement au cours des deux premières heures de réaction.

En parallèle et comme la valeur optimale du pH est dans l'intervalle de 3–4,5 nous remarquons que la dégradation du 2,6-DMP au bout de 2 heures de réaction est très lente du fait qu'à ce temps le pH est inférieur à 3 pour des concentrations initiales en acide oxalique de $2,5 \times 10^{-3}$ M, 5×10^{-3} M et $7,5 \times 10^{-3}$ M. Au-delà de 2 heures la dégradation du 2,6-DMP est accélérée avec l'augmentation du pH dans l'intervalle optimale de pH. Par contre la dégradation du 2,6-DMP est plus rapide pour une concentration en acide oxalique de 10^{-3} M au début de la réaction ou le pH initial est de 3, au fur et à mesure que ce pH augmente la photodégradation du 2,6-DMP diminue à cause de la diminution des espèces actives du fer.

D' autre part, une augmentation de la concentration d'oxalate mènerait à la formation d'une grande quantité de Fe^{3+} qui réduirait la formation de H_2O_2 comme décrit dans l'Eq. (7) et provoquerait une diminution de la dégradation du 2,6-DMP ($[acide\ oxalique] = 7,5 \times 10^{-3} M$).

V-1-8- Effet de l'oxygène

Des suspensions d'oxyde de fer naturel – 2,6-DMP ($1\text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-4} M$) en présence d'acide oxalique ($5 \times 10^{-3} M$) ont été irradiés à 365 nm dans un système désoxygéné (par barbotage d'azote), aéré et saturé d'oxygène. La concentration de Fe(II) en solution en fonction du temps est présentée sur la (Figure V-10b). Dans le système désoxygéné, la concentration des ions Fe(II) est élevée par rapport aux deux autres systèmes. On a aussi constaté une inhibition dans la dégradation du 2,6-DMP dans le système désoxygéné par rapport au système aéré et au système saturé en oxygène (Figure V-10a). Selon l'équation (V-7) dans le système désoxygéné, il ne peut pas y' avoir une formation du peroxyde d'hydrogène due à l'absence de l'oxygène par conséquent, la réaction de photo-Fenton ne peut pas avoir lieu. Cependant la dégradation est due au espèces $Fe(OH)^{2+}$ présentes en solution qui génèrent aussi les radicaux hydroxyle sous irradiation UV selon la réaction suivante :



Ces résultats indiquent aussi que la quantité de Fe^{2+} dissoute n'est pas un facteur limitant par rapport à la photodégradation du 2,6-DMP de l'oxyde de fer naturel avec l'acide oxalique.

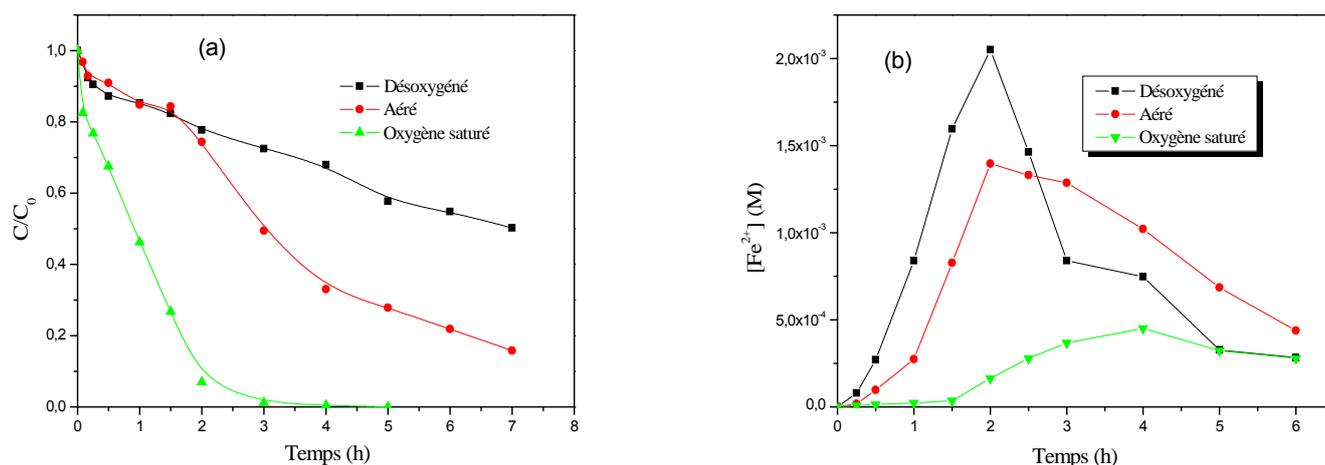


Figure V-10 : Cinétiques de disparition du 2,6-DMP ($5 \times 10^{-4} M$) sous irradiation des systèmes : désoxygéné, aéré et saturé d'oxygène en présence de Fe_2O_3 (1 g.L^{-1}) et d'acide oxalique ($5 \times 10^{-3} M$) (a), formation du Fe^{2+} dans les trois systèmes (b).

D'autre part, il a été remarqué qu'en présence d'oxygène avec un excès d'oxalate, l'oxydation du fer(II) est très importante et rapide [18]. Ces conditions peuvent entraîner une diminution importante de la valeur du rendement quantique de formation de fer(II) [19]. Ceci explique la faible concentration du Fe (II) dans le système saturé. Par ailleurs, les radicaux produits tels que $C_2O_4^{\bullet-}$ et $CO_2^{\bullet-}$, cités ultérieurement, peuvent réagir aussi avec l'oxygène en formant l'anion superoxyde, qui est une source non négligeable de génération de H_2O_2 . Une réaction entre le fer(II) (formé même à faible concentration) et H_2O_2 peut alors avoir lieu conduisant à la formation de radicaux hydroxyle $\bullet OH$ réduisant ainsi la concentration du Fe(II).

L'accélération de la photodégradation du 2,6-DMP dans le système saturé en oxygène (un taux d'abattement de 100% au bout de 5 heures) par rapport au système aéré (un taux d'abattement de 72% au bout de 5 heures) est due probablement à la quantité de H_2O_2 qui doit être plus élevée dans le système saturé en O_2 . Ces résultats sont en bon accord avec Abida et al. [20] qui expliquent ce phénomène par la génération des espèces réactives ($O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 et $\bullet OH$) dans les solutions aqueuses en présence d'oxygène.

V-1-9- Effet de différents anions inorganiques

Sur terre, l'eau se comporte comme un solvant quasi universel et un véhicule de la plupart des substances se trouvant à la surface ou à l'intérieur de la croûte terrestre (exemple : sels minéraux. Ces substances influent directement sur la qualité des eaux donc sur ses traitements. Les analyses physico-chimiques de l'eau ou des rejets ont souvent révélé la présence des ions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements. L'effet des ions sur la dégradation photocatalytique dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter par photocatalyse et du milieu de traitement.

Pour cette raison, nous avons réalisé une série d'expériences de dégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) dans le système oxyde de fer naturel – acide oxalique ($1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3}$ M) sous irradiation UV, à pH initial et en présence des anions cités ci-dessus à différentes concentrations. Le cation accompagnateur est dans tous les cas le sodium, une espèce connue pour son inertie chimique et photochimique.

V-1-9-1- Effet des ions chlorures et sulfates

Les figures V-11 et V-12 montrent l'effet de l'ajout des ions chlorures et sulfates sur les cinétiques de disparition du 2,6-DMP en présence de différentes concentrations des chlorures et des sulfates variant de 10^{-5} M à 10^{-2} M.

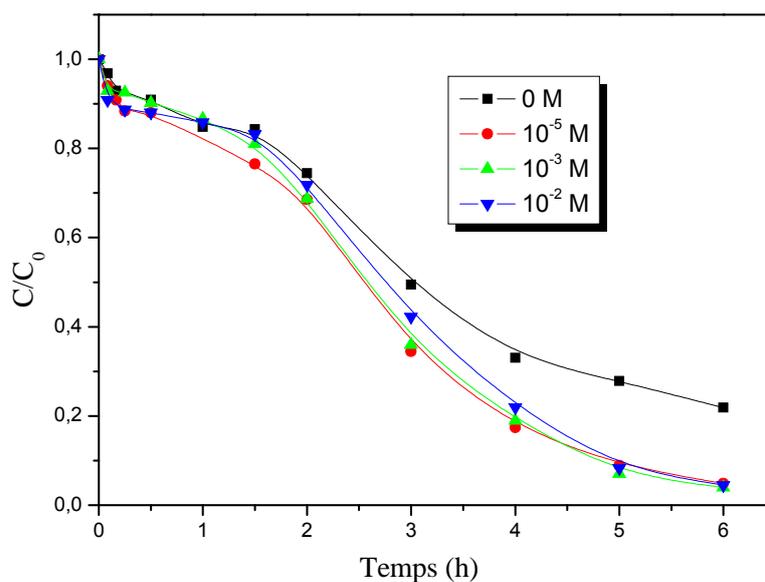


Figure V-11 : effet des ions chlorures sur la photodégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) dans le système oxyde de fer naturel – oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3}$ M).

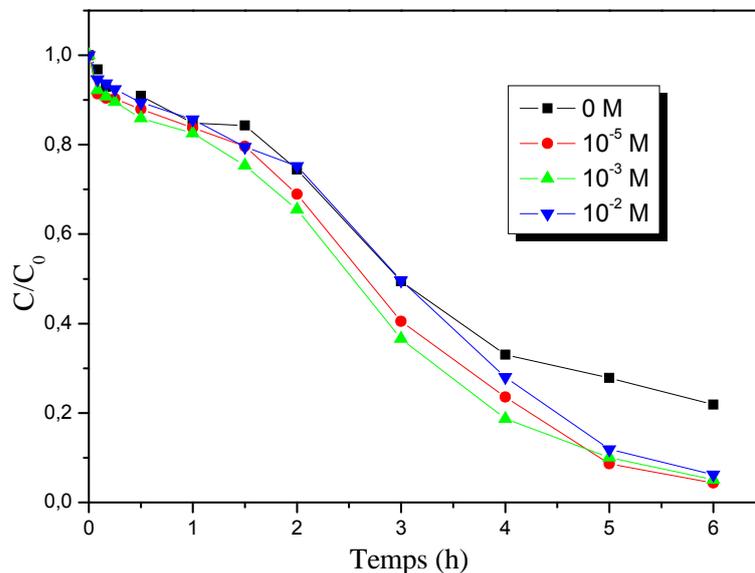
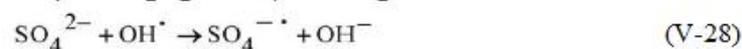
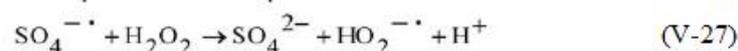
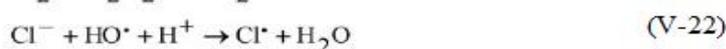
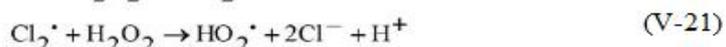
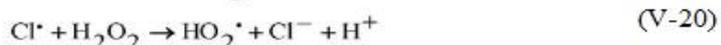
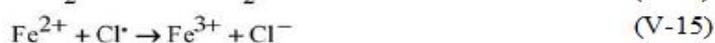
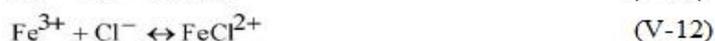


Figure V-12 : effet des sulfates sur la photodégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) dans le système oxyde de fer naturel – oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3}$ M).

Les deux types d'anions ont un effet accélérateur sur la réaction de dégradation photocatalytique du 2,6-DMP, L'augmentation de la concentration en sels engendre une

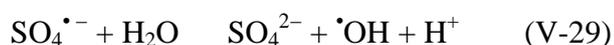
diminution presque négligeable de cet effet accélérateur. On constate qu'après 6 heures de réaction le taux d'abattement du 2,6-DMP est environ de 95 % en présence des ions Cl^- pour les trois concentrations étudiés alors qu'il est de 78% en absence de ces dernières.

Les résultats obtenus étaient inattendus, En effet, dans l'étude de nombreux composés, les auteurs ont trouvés que les chlorures et les sulfates inhibent à la fois l'adsorption et la photodégradation des composés organiques en photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 . Il est intéressant de noter que les anions sulfates et chlorures ont une grande influence sur le piégeage des radicaux hydroxyle. Ces derniers peuvent former des complexe avec les ions $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ en réduisant ainsi la concentration des ions de fer libres dans la solution qui sont nécessaires pour le mécanisme Fenton. Nous présentons les réactions additionnelles en présence des anions chlorures et sulfates dans les réactions de Fenton [21].



Les réactions V-22 et V-28 conduisent à la formation des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et Cl^{\cdot} . Ces derniers sont des oxydants forts, ($E^0(\text{Cl}^{\cdot} / \text{Cl}^-) = 2,5 \text{ V}$) et ($E^0(\text{SO}_4^{\cdot-} / \text{SO}_4^-) = 2,6 \text{ V}$). Cependant ils ont un potentiel d'oxydation de même grandeur que celui des radicaux hydroxyle ($E^0(\text{OH}^{\cdot} / \text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V}$). Ils peuvent donc réagir avec des composés organiques par des

réactions d'addition /d'élimination radicalaire [22], en arrachant un atome d'hydrogène du carbone saturé, en l'ajoutant à un carbone non saturé ou aromatique et en enlevant un électron de l'anion carboxylate et de certaines molécules neutres [23]. De plus, ils peuvent participer au processus de dégradation photocatalytique par la réaction suivante (cas des sulfates) [24].



La réaction (V-29) peut augmenter la vitesse de réaction photocatalytique par contribution à la formation des radicaux $\bullet\text{OH}$.

V-1-9-2- Effet des ions carbonate/bicarbonates

Dans les eaux naturels (pH = 6,5 – 8,5), les ions carbonates sont moins présents que les ions hydrogenocarbonates ($\text{pK}_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,2$) [25]. L'influence de la présence et de la teneur en carbonates a été étudiée dans les mêmes conditions citées préalablement. L'ajout des ions carbonates à des concentrations de 5×10^{-5} M, 10^{-4} M et 10^{-2} M au système oxyde de fer – oxalate à pH initial de 2,3 donne un pH final de la solution de 2,4, 2,6 et 8,1 respectivement. Aux valeurs de pH de 2,4 et 2,6 les espèces prédominantes sont CO_2 ou H_2CO_3 et à pH 8,1 les espèces prédominantes sont les bicarbonates selon les réactions suivantes :



La figure V-13 montre que la présence des bicarbonates dans le milieu étudié a un effet inhibiteur sur l'efficacité de la dégradation du 2,6-DMP. Plus la concentration des bicarbonates est élevée plus l'inhibition est grande. A forte concentration (10^{-2} M), la dégradation est presque complètement inhibée à cause de l'augmentation du pH qui atteint une valeur de 8,1. Par conséquent, l'influence de ces anions sur la cinétique de dégradation est faible pour les concentrations de 5×10^{-5} M et 10^{-4} M au début de la réaction. On note qu'au bout de 2 heures de réaction les anions n'ont presque pas d'effet sur la cinétique de disparition du 2,6-DMP à cause de la valeur de pH qui fait que les espèces prédominantes sont $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$. Après 2 heures, on note une inhibition ceci est due à l'augmentation du pH à des valeurs supérieures qui mène à l'augmentation de la concentration des ions bicarbonates dans la solution.

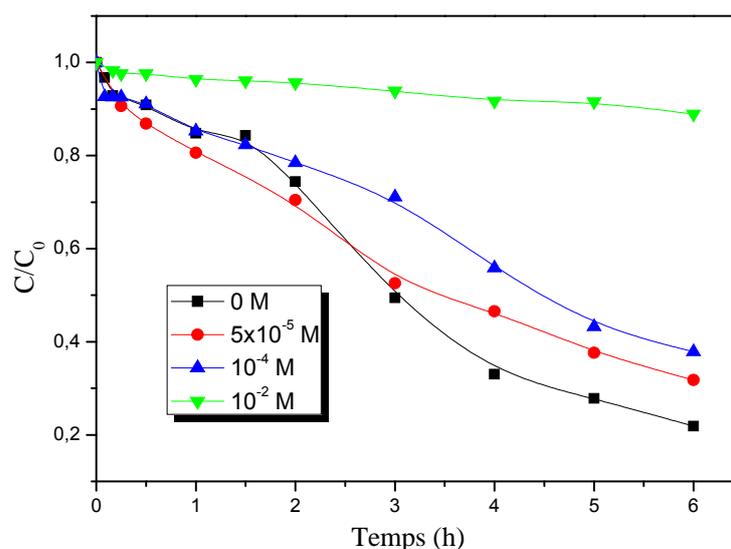
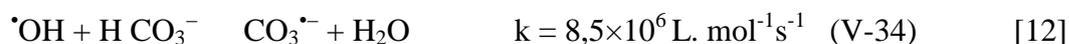
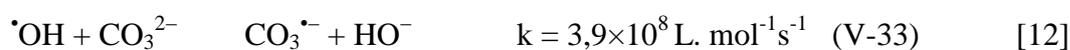


Figure V-13: Effet des carbonates sur la photodégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) dans le système oxyde de fer naturel – oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3}$ M).

Cet effet inhibiteur est attribué à l'adsorption des anions bicarbonates à la surface des particules de semi-conducteur lorsque la surface du semi-conducteur est chargée positivement à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ [26,27]. Dans nos expériences, le pH final était aux environs de 5,6 c'est à dire en dessous de pH_{pzc} de l'oxyde de fer qui est de 8,3. Par conséquent, l'adsorption des anions inorganiques, chargés négativement, est considérablement renforcée et une addition des carbonates réduit la vitesse de réaction surtout pour les concentrations élevées. D'autre part, les anions carbonates et bicarbonates n'ont pas tendance à former des complexes avec les ions de fer dans la solution [28]. Ils ne peuvent que piéger les radicaux hydroxyle dans la solution comme indiqué dans les réactions V-33 et V-34.



Le potentiel d'oxydation des radicaux $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ($E^0(\text{CO}_3^{\cdot-} / \text{CO}_3^{2-}) = 1,85 \text{ V}$) est cependant inférieur à celui de $\cdot\text{OH}$ ($E^0(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V}$) et ils sont donc moins efficaces dans la dégradation des polluants organiques.

Deux facteurs contribuent généralement à l'inhibition de la photocatalyse des micropolluants organiques :

- La capture des radicaux hydroxyle par les anions, conduisant à la formation d'espèces oxydantes beaucoup moins performantes.

- L'adsorption des anions à la surface des particules de semi-conducteur qui provoque un recul de l'adsorption du micropolluant et ralentit l'oxydation directe de ce dernier par les trous positifs.

La contribution relative des deux facteurs varie d'un anion à l'autre en raison de leurs différente réactivité avec $\cdot\text{OH}$ et des différences d'affinité avec la surface de photocatalyseur.

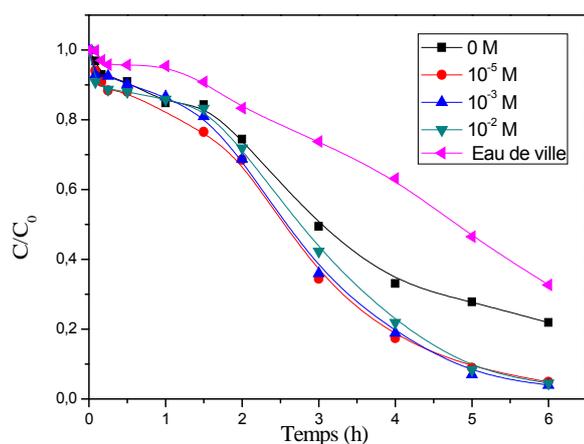
V-1-9-3- Effet des ions inorganiques présents dans l'eau de la ville

Afin de voir l'effet des ions inorganiques étudiés dans ce travail, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- présents dans une même solution sur la photodégradation du 2,6-DMP dans le système oxyde de fer – oxalate nous avons remplacé l'eau ultra pure par l'eau de ville. Le tableau V-3 présente les analyses physico-chimiques de l'eau de la ville utilisée [29]. La concentration des ions chlorures, sulfates, bicarbonates dans l'eau de la ville est égale à 4×10^{-3} M, $2,45 \times 10^{-3}$ M, $3,1 \times 10^{-3}$ M respectivement. Les analyses de l'eau de la ville montrent la présence des ions phosphates et nitrates en faible concentration $2,1 \times 10^{-8}$ M et $1,3 \times 10^{-4}$ M respectivement. Dans la littérature ces ions ont un effet inhibiteur sur la dégradation des polluants organiques à forte concentration [30,31]. De ce fait leur effet sur la dégradation sur le 2,6-DMP sera mineur.

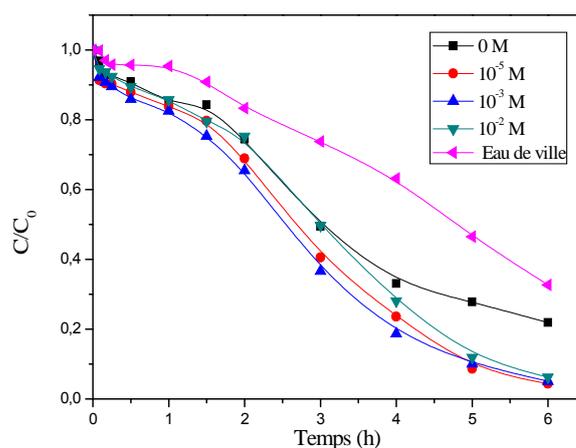
Tableau V-3 : Analyse physico-chimique de l'eau de ville utilisée [29].

Paramètre	Concentration
pH	8,24
HCO_3^- (mg/l)	157,38
NO_3^- (mg/l)	6,60
NO_2^- (mg/l)	ND
NH_4 (mg/l)	0,060
PO_4^{3-} (mg/l)	0,002
SO_4^{2-} (mg/l)	235,3
Cl^- (mg/l)	142,0
Ca^{2+} (°f)	37,4
Mn^{2+} (µg/l)	0,21
Zn^{2+} (mg/l)	0,49
Cr^{3+} (µg/l)	1
Oxydabilité (mg/l)	0,32

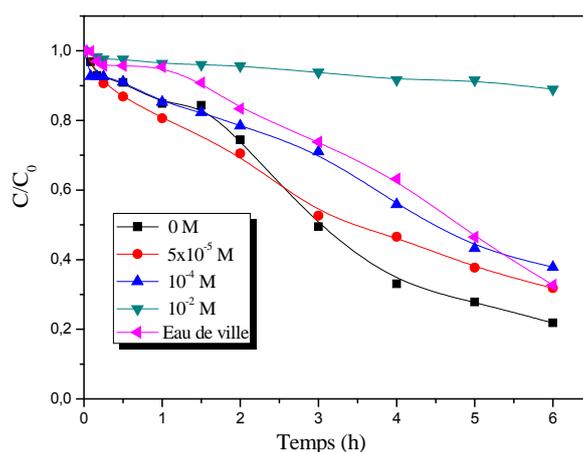
ND : Non détectable.



(a) Effet des chlorures
 $[Cl^-] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans l'eau de la ville



(b) Effet des sulfates
 $[SO_4^{2-}] = 2,45 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans l'eau de la ville



(c) Effet des bicarbonates, $[HCO_3^-] = 3,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans l'eau de la ville

Figure V-14 : Effet des ions inorganiques sur la dégradation du 2,6-DMP ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) dans le système oxyde de fer – oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) dans une solution aqueuse d'eau de ville.

Les résultats montrent une diminution dans la dégradation du 2,6-DMP, ceci est dû au piégeage des radicaux hydroxyle par les ions bicarbonates (Figure V-14). L'effet inhibiteur des ions bicarbonates l'emporte sur l'effet accélérateur des ions chlorures et sulfates.

V-1-10- Effet de la température

Dans l'objectif du développement d'un procédé photocatalytique industriel, il est utile de savoir si la température de l'effluent à épurer peut avoir un impact sur les phénomènes physico-chimiques impliqués dans son traitement. Il faudrait dans cette hypothèse inclure un système de réchauffement ou de refroidissement au procédé final. L'étude de l'influence de la température est donc un pré-requis nécessaire. Nous nous sommes intéressés à l'influence de la température sur la photodégradation du 2,6-DMP dans le système oxyde de fer – oxalate dans la gamme de température de 20°C à 50°C. On remarque d'après la figure V-15, que le pourcentage de la dégradation de 2,6-DMP augmente en fonction du temps et avec l'augmentation de la température.

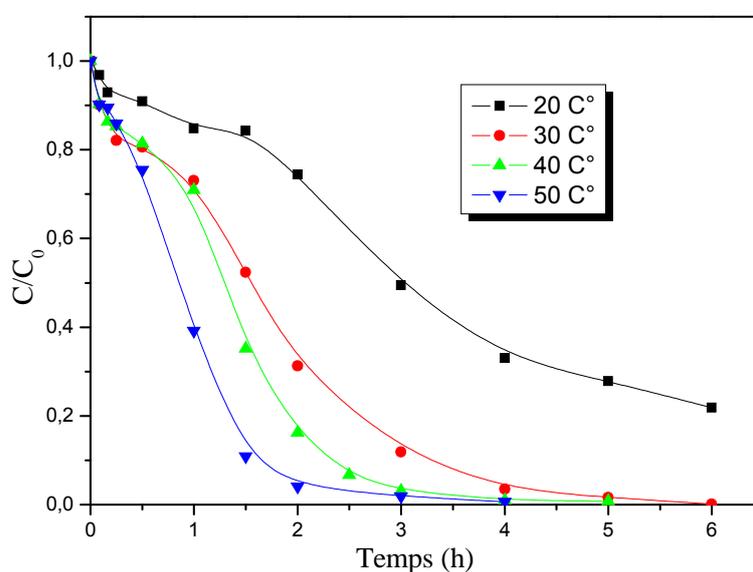


Figure V-15: Effet de la température sur la photodégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) dans le système oxyde de fer naturel – oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3}$ M).

Après 1 heure d'irradiation, le taux de dégradation du 2,6-DMP est de 15% et 26% pour les températures 20°C et 30°C tandis que, pour la température 40°C et 50°C le taux de dégradation est de 29% et 60% respectivement. En augmentant le temps d'irradiation, une augmentation considérable dans le taux de dégradation du 2,6-DMP a été observée, 100% à 50°C et 99%, 98% et 72% à 20°C, 30°C, et 40°C respectivement après 5 heures d'irradiation. La formation du fer (II) dans l'intervalle de température étudié est représentée sur la figure V-16.

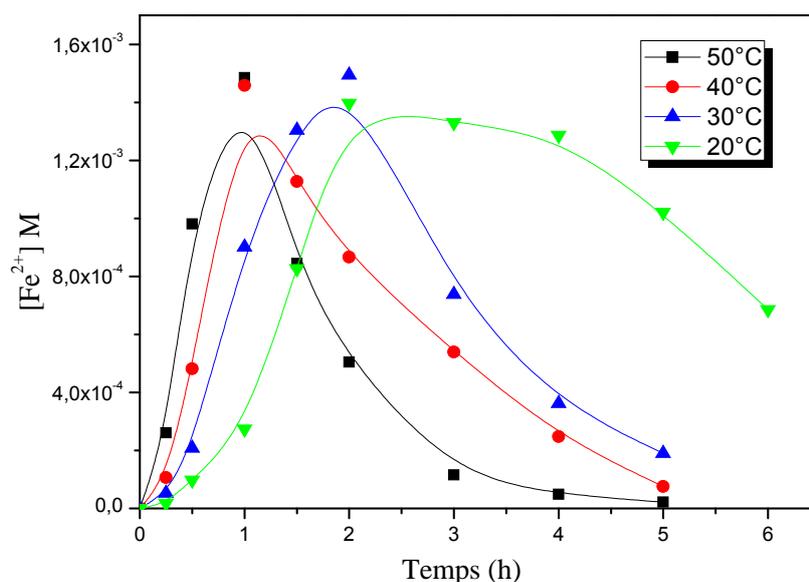


Figure V-16 : Formation du Fe²⁺ dans le mélange 2,6-DMP – hématite (5×10⁻⁴ M – 1 g.L⁻¹) pour différentes valeurs de la température en présence de l'acide oxalique (5×10⁻⁴ M).

Les résultats montrent que la température a un effet accélérateur sur la dissolution de l'oxyde de fer en présence de l'acide oxalique et sous irradiation UV. Ce qui a provoqué une accélération aussi dans la dégradation du 2,6-DMP en raison de la présence des ions ferreux à des temps d'irradiations courts. Sur le tableau V-4 sont représentées les constantes de vitesses apparentes pour la photodégradation du 2,6-DMP, les concentrations maximales de Fe²⁺ et les temps correspondants à la formation maximale de Fe²⁺ pour chaque valeur de la température.

Tableau V-4 : Constantes de vitesses apparentes pour la photodégradation du 2,6-DMP, les concentrations maximales de Fe²⁺ et les temps correspondants à la formation maximale de Fe²⁺ pour chaque valeur de la température.

Température (°C)	20	30	40	50
k _{app} (h ⁻¹)	0,266	0,988	1,09	1,35
[Fe ²⁺] _{max} (M)	1,40x10 ⁻³	1,49x10 ⁻³	1,46x10 ⁻³	1,49x10 ⁻³
Temps de formation de [Fe ²⁺] _{max} (h)	2	2	1	1

Ces résultats peuvent être expliqués en considérant que les températures élevées favorisent la décomposition de H_2O_2 . Lee et al. [32] ont étudié la décomposition de H_2O_2 à différentes températures et ont trouvé que le taux de décomposition augmente de façon exponentielle de 30 °C à 50 °C. En outre, dans la plupart des réactions chimiques, une augmentation de température produit une augmentation de la constante de vitesse de réaction et l'accélération de la production d'espèces radicalaires et de leur réaction avec les molécules dans le milieu.

V-1-11- Effet du peroxyde d'hydrogène

Pour une concentration de 5×10^{-3} M d'acide oxalique, la formation de H_2O_2 varie de 0 à $7,5 \times 10^{-5}$ M passant par une concentration maximale de $1,2 \times 10^{-4}$ M en présence de 1 g.L^{-1} d'oxyde de fer naturel (Figure V-3 (paragraphe V-1-2)). Cette variation a conduit à un taux d'abattement du 2,6-DMP de 78 % après 6 heures d'irradiation. Dans le but d'évaluer la concentration optimale de H_2O_2 dans le système oxyde de fer naturel - acide oxalique (1 g.L^{-1} - 5×10^{-3} M) sous irradiation UV, une série d'expériences a été établit en présence de différentes concentrations de H_2O_2 variant de 10^{-3} M à 10^{-2} M (Figure V-17).

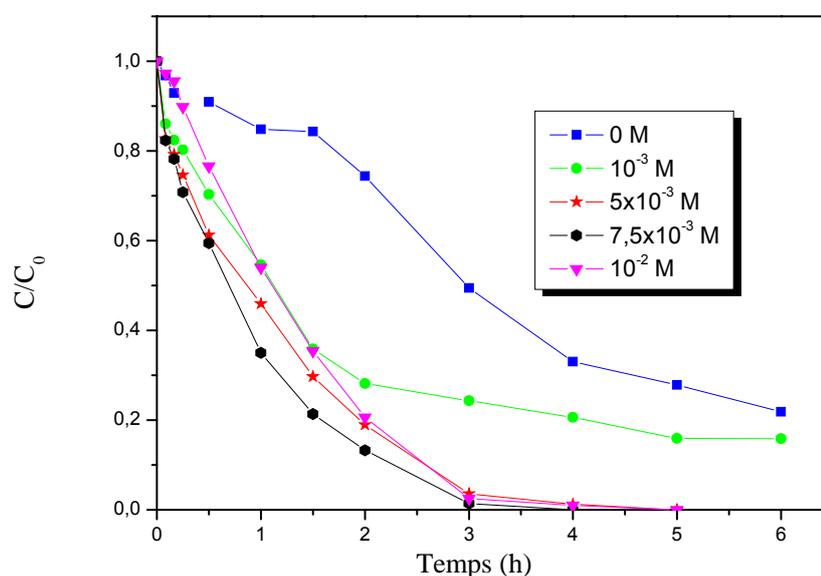


Figure V-17 : Effet de H_2O_2 sur la photodégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) dans le système oxyde de fer naturel – oxalate (1 g.L^{-1} – 5×10^{-3} M).

On remarque qu'effectivement la concentration de H_2O_2 générée par le système oxyde de fer naturel - oxalate n'est pas suffisante pour la dégradation complète du 2,6-DMP. Une nette

accélération est observée pour $[H_2O_2] = 10^{-3}$ M et augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 . La vitesse d'élimination se stabilise à une valeur maximale dans la région $[5 \times 10^{-3}$ M – $7,5 \times 10^{-3}$ M]. Pour des concentrations supérieures à $7,5 \times 10^{-3}$ M, la tendance s'inverse et la vitesse d'élimination du 2,6-DMP montre une régression. La concentration optimale est donc de $7,5 \times 10^{-3}$ M ou on atteint un taux de dégradation de 100% au bout de 4 heures d'irradiation. Le tableau V-5 résume les constantes de vitesse ainsi que le taux de dégradation pour les différentes concentrations en H_2O_2 .

Tableau V-5 : Constantes de vitesse apparentes et le taux de dégradation pour les différentes concentrations en H_2O_2 .

$[H_2O_2]$ (M)	0	10^{-3}	5×10^{-3}	$7,5 \times 10^{-3}$	10^{-2}
k_{app} (h^{-1})	0,266	0,319	1,06	1,27	1,17
% de dégradation après 4 heures	67	79	98	100	99

L'accélération de la disparition du 2,6-DMP dans le système étudié est attribuée à la quantité ajoutée de H_2O_2 qui constitue une source supplémentaire des radicaux $\cdot OH$ qui se fait à partir de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène avec les différentes espèces de fer présentes en solution ou en surface (Fe^{2+} , $Fe^{II}(C_2O_4)_2^{2-}$...).

En effet il a été rapporté que la vitesse de formation des radicaux $\cdot OH$ dépend de la concentration de H_2O_2 , de la nature d'oxyde de fer [33,34] et du pH [35].

Le recul de la vitesse aux fortes concentrations de H_2O_2 s'explique, comme dans les cas des autres procédés, par une importance accrue de l'interception des radicaux par H_2O_2 .

V-1-12- Photoégradation des xylénols dans le système (oxyde de fer- oxalate)

Des solutions aqueuses des xylénols (5×10^{-4} M) ont été irradiées à 365 nm en présence de l'oxyde de fer naturel à 1 g.L^{-1} et l'acide oxalique à 5×10^{-3} M. D'après les courbes de dégradation des xylénols la cinétique de disparition est de pseudo premier ordre (Figure V-18). La dégradation des xylénols a été comparée par le calcul des constantes de vitesse apparentes et le taux de dégradation après 5 heures de dégradation (Tableau V-6). Ainsi le 2,4-DMP se dégrade plus lentement que le 2,6-DMP, le 3,5-DMP et le 2,5 –DMP. Le taux de dégradation le plus élevé a été observé avec le 3,5-DMP.

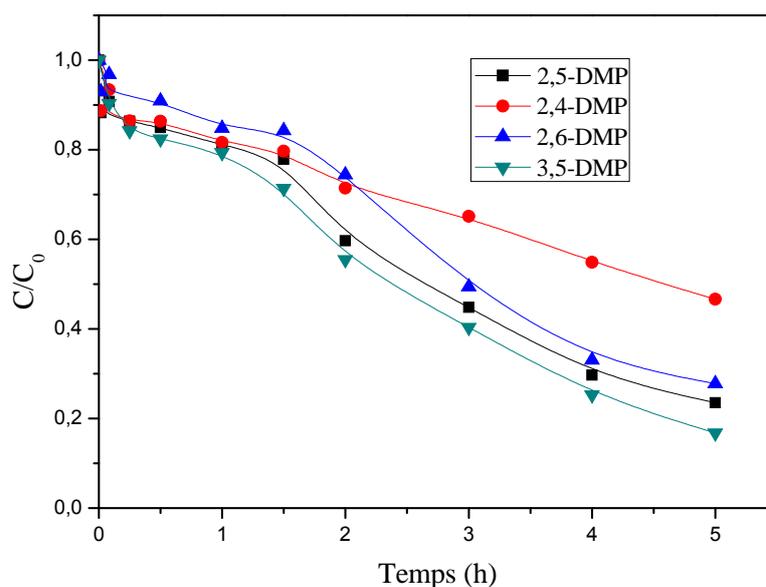


Figure V-18 : Cinétiques de disparition des xylénols (5×10^{-3} M) dans le système Oxyde de fer naturel – oxalate (5×10^{-3} M – 1 g.L^{-1}) irradié à 365 nm.

Tableau V-6 : Constantes de vitesse apparentes et taux de dégradation des xylénols dans le système oxyde de fer – oxalate sous irradiation à 365 nm.

Xylénols	2,5-DMP	2,4-DMP	2,6-DMP	3,5-DMP
$k_{\text{app}} (\text{h}^{-1})$	0,282	0,133	0,266	0,340
% de dégradation (5 heures)	76	54	73	84

Le mécanisme d'addition des radicaux hydroxyle sur les composés aromatiques aboutit à la formation de radicaux cyclohexadiényles. La présence d'un substituant électro-donneur augmente la réactivité des positions *ortho* et *para*. Les résultats observés d'après la figure V-18 peuvent être expliqués par l'effet *ortho-para* orienteur du groupement OH. Le groupement hydroxyle ($-\text{OH}$) du cycle phénolique et le groupement méthyle ($-\text{CH}_3$) sont en *ortho-para* orienteur avec activation. Le radical hydroxyle, étant un réactif électrophile, attaque l'atome de carbone riche en électrons du xylénol et conduit à l'oxydation des substrats. Parmi les isomères du xylénol, lorsque les deux groupements $-\text{CH}_3$ sont en position *méta* par rapport au groupement $-\text{OH}$, deux positions en *ortho* et une position en *para* sont susceptibles pour l'attaque du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), cas du 3,5-DMP. Pour le 2,5-DMP, une position *ortho* et une position *para* sont disponibles pour les radicaux hydroxyle. Tandis

que dans le cas du 2,4-DMP et du 2,6-DMP, une position *ortho*, et une position *para* sont disponibles respectivement pour l'attaque des $\cdot\text{OH}$ qui se traduit par une cinétique de disparition plus rapide pour le 3,5-DMP suivi du 2,5-DMP. Atkinson et al. [36] ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyle est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique.

V-1-13- Influence du type d'oxydes de fer sur la photodégradation du 2,6-DMP en présence d'oxalate

L'activité photocatalytique des différents types d'oxyde de fer peut être attribuée à la différence de leurs propriétés physico-chimiques, de leurs degrés de cristallinité ainsi que de leurs propriétés de surface différentes. Le procédé expérimental suivi consiste à étudier la dégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) par l'hématite naturelle et calcinée à 400 °C, 800°C et 1000 °C à une concentration égale à 1g.L^{-1} et en présence de la concentration optimale en acide oxalique (5×10^{-3} M). Les résultats indiquent que les oxydes de fer utilisés ont des activités photocatalytiques différentes (Figure V-19).

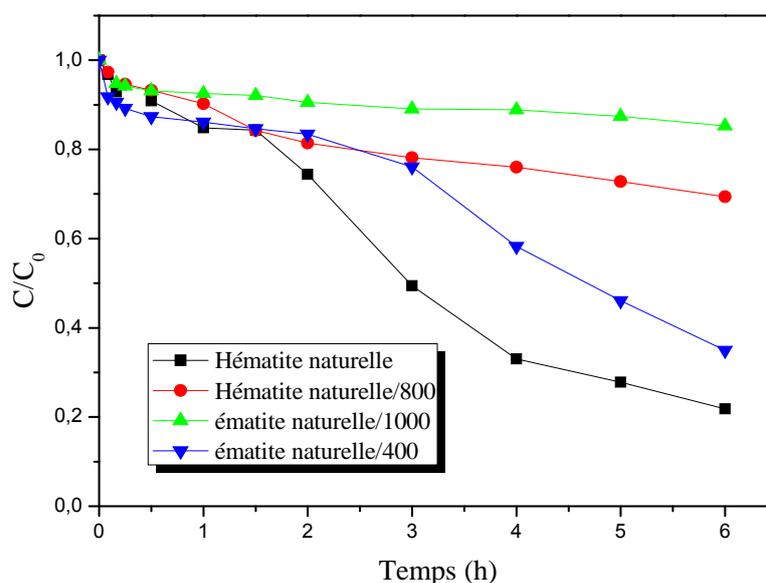


Figure V-19 : Dégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) par différents types d'oxyde de fer (1g.L^{-1}) en présence d'acide oxalique (5×10^{-3} M) sous irradiation UV.

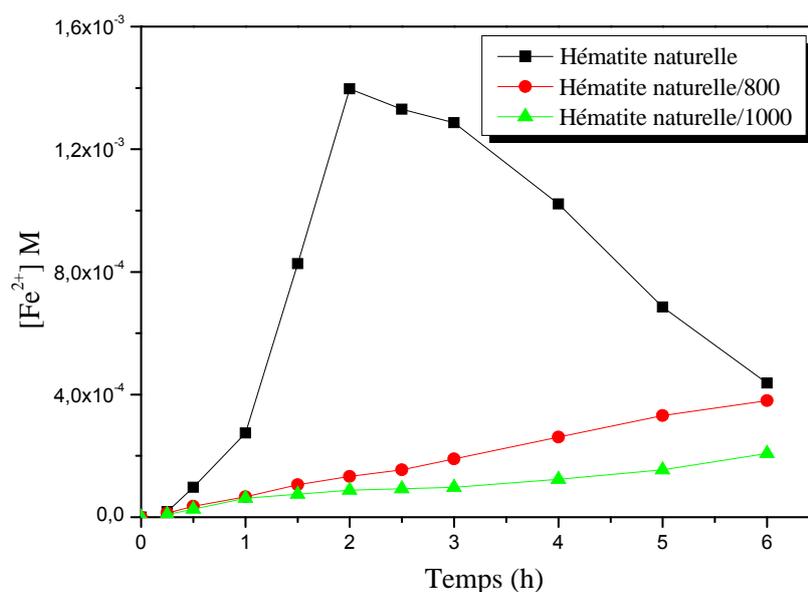


Figure V-20 : Formation du Fe^{2+} dans le système (2,6-DMP - oxalate) pour différents types d'oxydes de fer (1g.L^{-1}) sous irradiation UV.

Les oxydes de fer naturel calcinés à 800°C et 1000°C ayant une structure d'hématite pure, la phase thermodynamiquement la plus stable, ont les surfaces spécifiques les plus faibles $17,893$, $1,215\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement. De ce fait, la formation des complexes de Fe(III) -oxalate sur la surface de ces derniers sera difficile ce qui mènera à une concentration très faible du fer dissous dans la solution [37]. Cette réduction de la concentration du fer a réduit l'activité des deux oxydes pour la photodégradation du 2,6-DMP. La surface spécifique de l'oxyde de fer naturel et l'oxyde de fer naturel calciné à 400°C est de $79,015$ et $70,253\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement, une diminution dans la surface spécifique a mené à une diminution dans le taux de dégradation du 2,6-DMP de 78% à 65% après 6 heures de réaction.

La figure V-20 montre la formation du Fe^{2+} en présence d'hématite naturelle et calciné à 800°C et 1000°C . Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de la concentration des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sur la dégradation des polluants organiques dans les systèmes de photo-Fenton, et ont signalé que l'excès ou la carence des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} gêneraient la dégradation des polluants organiques [38]. Un résultat similaire, concernant l'effet de la surface spécifique sur la dégradation des polluants a été obtenue par Liu et al. [37] dans l'étude du 2-mercaptobenzothiazole en présence de différents oxydes de fer et l'acide oxalique.

V-2- PHOTODEGRADATION DU 2,6-DMP DANS LE SYSTEME OXYDE DE FER NATUREL – OXALATE – LUMIERE SOLAIRE

Dans la nature le fer, l'acide oxalique et le soleil peuvent mettre en place un système de photo-Fenton homogène où le fer existe sous forme dissoute ou un système de photo-Fenton hétérogène où le fer est sous sa forme solide [39]. En partant de ce concept, nous avons exposé le système 2,6-DMP – oxyde de fer – oxalate à la lumière solaire dans le but de voir l'influence de l'irradiation solaire. L'exposition à la lumière solaire a été faite au mois de Juin 2013 avec une température moyenne de 30 °C à l'université Constantine 1.

L'étude de l'effet du rayonnement solaire sur le processus de dégradation photocatalytique, a été réalisée avec une solution du 2,6-DMP à 5×10^{-4} M, renfermant une suspension du Fe_2O_3 à 1 g.L^{-1} en présence de l'acide oxalique (5×10^{-3} M) (Figure V-21). Le taux d'abattement du 2,6-DMP est de 100% en présence de l'acide oxalique seul et environ 90% dans le système oxyde de fer – oxalate au bout de 3 heures d'irradiation. Sous irradiation artificielle le taux d'abattement est de 50% pour le même temps d'irradiation. L'application du rayonnement solaire a permis un taux de dégradation plus élevé que la lumière artificielle aux conditions étudiées. En effet, les complexes formés entre les oxalates et le fer ont une absorption dans l'UV et qui s'étend jusque dans le domaine du visible. En plus, l'intensité du flux photonique émis par la lumière naturelle a amélioré la dégradation du 2,6-DMP.

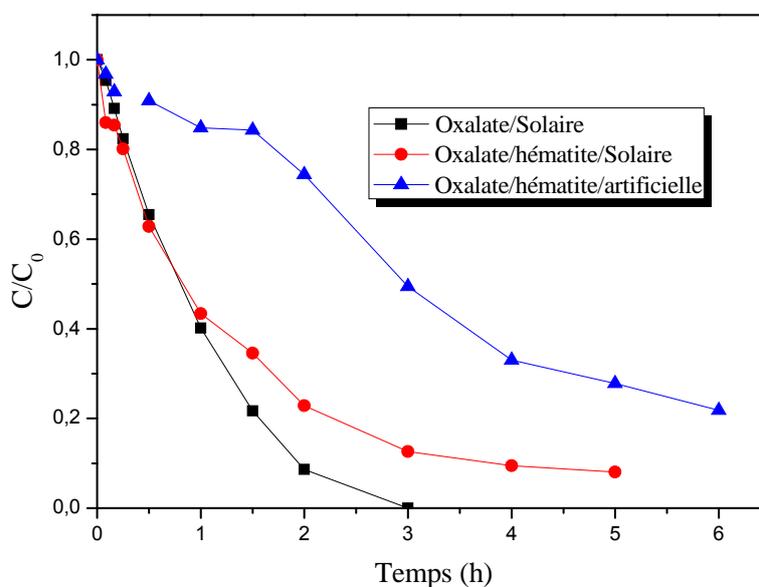


Figure V-21 : dégradation du 2,6-DMP dans le système oxyde de fer naturel – oxalate – lumière solaire ; $[2,6\text{-DMP}] = 5 \times 10^{-4}$ M ; $[\text{acide oxalique}] = 5 \times 10^{-3}$ M ; $[\text{oxyde de fer}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$.

Cependant on constate que les cinétiques de dégradation du 2,6-DMP en présence de l'acide oxalique seul et de l'oxyde de fer – oxalate sont les mêmes au bout d'une heure d'irradiation. Après ce temps un ralentissement de la dégradation du 2,6-DMP est observé jusqu'à 3 heures d'irradiation ou elle devient pratiquement stable dans la suspension de l'oxyde de fer – oxalate. Ceci est dû comme cité au paragraphe V-6 à l'augmentation du pH dans le système oxyde de fer – oxalate qui mène à la précipitation des espèces de fer. Ce qui n'est pas le cas dans la solution homogène de l'acide oxalique seul. Sur le tableau V-7 sont présentés le pH initial et final ainsi que le taux d'abattement du 2,6-DMP dans les différents systèmes.

Tableau V-7 : Valeurs du pH initial et final ainsi que le taux d'abattement du 2,6-DMP dans les différents systèmes.

Systèmes	pH initial	pH final	% de dégradation (3h)
2,6-DMP / oxalate/oxyde de fer/ lumière artificielle	2,3	5,8	50
2,6-DMP/ acide oxalique/ lumière solaire	2,3	3,9	100
2,6-DMP / oxalate/oxyde de fer/ lumière solaire	2,3	5,7	90

Nous avons aussi suivi la formation du Fe^{2+} dans le système oxyde de fer – oxalate – lumière solaire (Figure V-22).

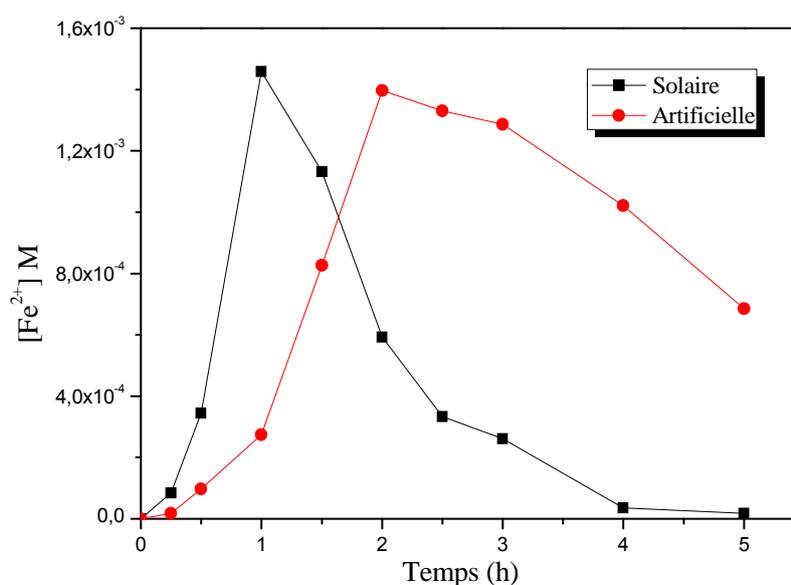


Figure V-22 : Formation du Fe^{2+} dans le système oxyde de fer – oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) sous irradiation solaire et artificielle

On constate que la formation des ions ferreux est plus accélérée sous lumière solaire, bien que la concentration maximale soit similaire à celle sous irradiation artificielle. Une accélération de la formation du Fe^{2+} s'accompagne d'une accélération de la consommation du peroxyde d'hydrogène, comme il a été reporté par Rodríguez et al. [40] dans l'étude de la dégradation du bisphénol A (BPA) en présence de l'hématite et la magnétite et l'acide oxalique sous irradiation solaire.

V-3- PHOTODEGRADATION DU 2,6-DMP DANS LE SYSTEME OXYDE DE FER – OXALATE DANS L'EAU DE LA VILLE SOUS IRRADIATION SOLAIRE

L'application du rayonnement solaire pour la dégradation du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) dans différents types d'eau a été étudiée par analyse de l'influence de la composition chimique des eaux sur la photodégradation de 2,6-DMP dans le système oxyde de fer – oxalate ($1 \text{g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3}$ M). Les expériences ont été effectuées dans l'eau ultra pure et l'eau de la ville. Les analyses de l'eau de la ville utilisée dans notre expérience sont présentées dans le tableau V-3. Les résultats montrent une faible inhibition au début de la réaction dans la cinétique de disparition dans l'eau de la ville par rapport à celle dans l'eau ultra pure. Après 2 heures, nous avons noté une accélération de la dégradation du 2,6-DMP ou on atteint un taux de dégradation de 90% au bout de 5 heures d'irradiation, le même taux de dégradation que dans l'eau Ultra pure (Figure V-23).

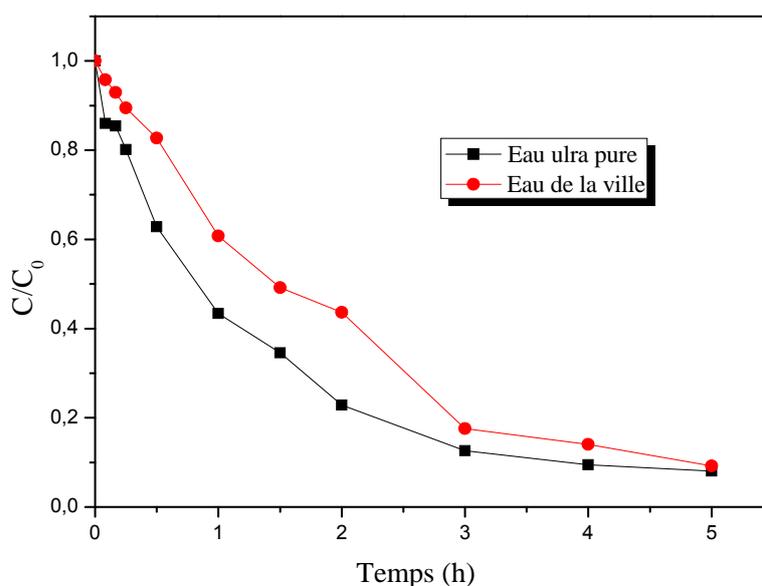


Figure V-23 : Dégradation du 2,6-DMP dans une solution aqueuse d'eau de la ville en présence du système oxyde de fer naturel – oxalate – lumière solaire
 $[2,6\text{-DMP}] = 5 \times 10^{-4}$ M; $[\text{acide oxalique}] = 5 \times 10^{-3}$ M ; $[\text{oxyde de fer}] = 1 \text{g.L}^{-1}$.

Cependant, la dégradation est plus rapide dans l'eau ultra pure. Ceci peut être principalement dû à l'absence de composés organiques et inorganiques dans l'eau ultra pure qui peuvent consommer le rayonnement solaire. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs pour la dégradation de quelques herbicides dans différents types d'eau [41-43]. Il est bien connu que les espèces inorganiques (chlorures, sulfates, phosphates, etc.) inhibent la vitesse de réaction à cause des réactions de complexation avec les ions Fe (II) ou Fe (III) qui peuvent affecter la distribution et la réactivité des espèces de fer et de leurs effet de piège à radicaux hydroxyle [44]. Il a également été observé qu'ils réduisent de manière significative la vitesse de réaction seulement si elles se trouvent à des concentrations supérieures à 500 mg.L⁻¹[45,46]. Nous avons démontré dans l'étude de l'influence des ions inorganiques (paragraphe V-9) que les ions chlorures et sulfates ont un effet accélérateur donc l'effet inhibiteur vient principalement des ions bicarbonates. On peut donc conclure, vu le taux de dégradation que le système oxyde de fer – oxalate – lumière solaire reste efficace même dans une solution aqueuse d'eau de la ville.

V-4- ETUDE DE LA MINERALISATION

La mesure de la DCO est un bon indicateur de l'efficacité d'un POA puisqu'elle informe sur le degré de minéralisation de la solution traitée. Le suivi de la DCO a été effectué dans le système 2,6-DMP – oxyde de fer naturel (10⁻⁴ M – 1g.L⁻¹) en présence de l'acide oxalique (5×10⁻³ M) et sous irradiation à 365 nm. La valeur initiale de la DCO contient à la fois le 2,6-DMP et l'acide oxalique. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V-24. Le taux de minéralisation est de l'ordre de 85% pour le 2,6-DMP au bout de 14 heures d'irradiation.

On constate que la vitesse de minéralisation est rapide au début du traitement, puis elle s'atténue. En effet, au début du traitement, le polluant et ses dérivés aromatiques sont facilement oxydés par les radicaux hydroxyle pour donner des composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent bien à l'oxydation vis-à-vis des radicaux hydroxyle. D'autre part, ce ralentissement peut être dû à la formation de complexes ferro- et/ou ferri avec ces acides qui sont stables. Des travaux ultérieurs s'intéressant à la dégradation de différentes molécules organiques par le procédé Photo-Fenton [47-52] ont démontré que l'oxydation par les radicaux hydroxyle génère la formation des acides carboxyliques.

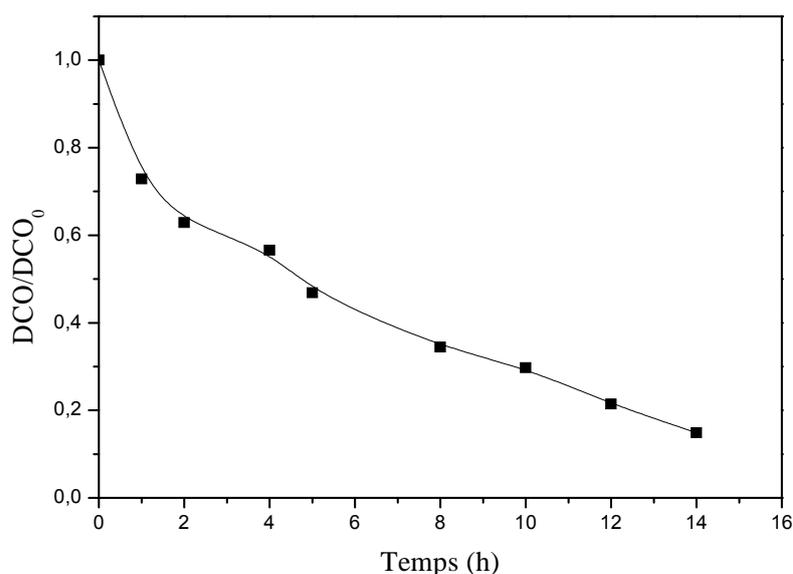


Figure V-24 : Evolution de la DCO en fonction du temps dans le système 2,6-DMP – oxyde de fer naturel (10^{-4} M – 1g.L^{-1}) en présence de l'acide oxalique (5×10^{-3} M) et sous irradiation à 365 nm.

Compte tenu de ces résultats, on peut dire que le procédé photo-Fenton hétérogène en présence de l'oxyde de fer naturel est efficace pour la dégradation du 2,6-DMP. En effet, même s'il reste encore de la matière organique à la fin du traitement, cette dernière existe sous forme d'acides carboxyliques qui est biodégradable et non toxique.

V-5- COMPARAISON DE L'EFFICACITE DES PROCEDES EN MILIEU HETEROGENE

Afin de confirmer encore l'effet positif de l'acide oxalique sur le processus de photo-Fenton hétérogène et l'efficacité de l'hématite naturelle comme photocatalyseur, une comparaison entre différents procédés a été menée pour la dégradation du 2,6-DMP sous irradiation solaire et artificiel et en remplaçant l'eau ultra pure par l'eau de la ville. Nous avons pris les conditions optimales, la concentration en acide oxalique est de 5×10^{-3} M, et de 1g.L^{-1} pour l'hématite et les taux de dégradation sont pris après 5 heures de réaction. D'après les résultats présentés sur la figure V-25, la meilleure dégradation du 2,6-DMP a été réalisée dans le système hématite – acide oxalique – lumière solaire pour les deux milieux l'eau ultra pure et l'eau de la ville. Ce résultat montre l'efficacité du système utilisant directement des matières naturelles, l'oxyde de fer et l'acide oxalique ainsi que l'énergie solaire pour décomposer les polluants organiques.

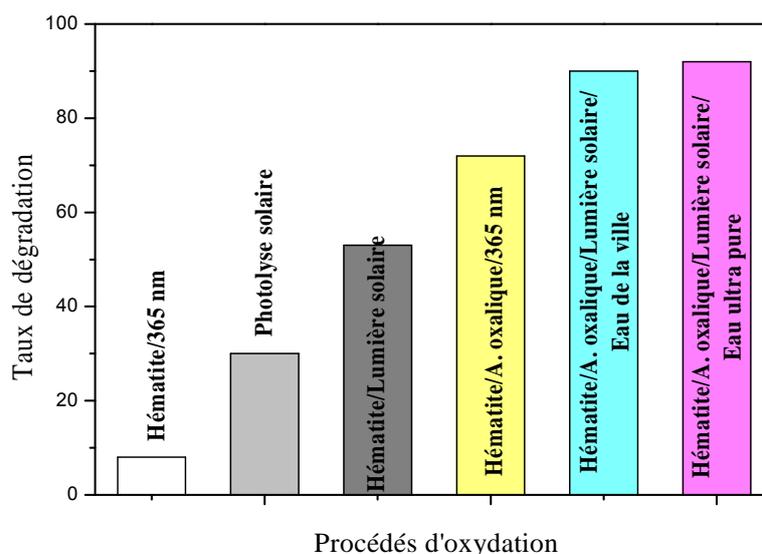


Figure V-25 : Comparaison des performances des différents procédés en milieu hétérogène [2,6-DMP] = 5×10^{-4} M ; [Acide oxalique] = 5×10^{-3} M ; [hématite] = 1 g.L^{-1} .

V-6- ETUDE ANALYTIQUE DU 2,6-DMP DANS LE SYSTEME OXYDE DE FER – OXALATE – UV_{365 nm}

La figure V-26 représente le chromatogramme d'un mélange 2,6-DMP – oxyde de fer naturel (5×10^{-4} M – 1 g.L^{-1}) en présence d'acide oxalique (5×10^{-3} M) sous irradiation à 365 nm. Les irradiations ont été effectuées à pH naturel (pH=2,3) et à température de $20^\circ\text{C} \pm 2$. En plus du pic correspondant au 2,6-DMP, le chromatogramme met en évidence la formation de plusieurs intermédiaires. Le pic de temps de rétention de 2,261 minutes correspond au complexe Fe(III) – oxalate.

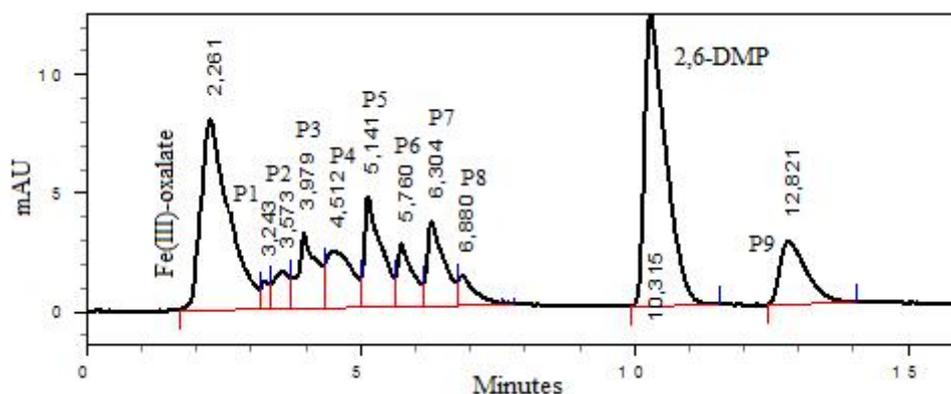


Figure V-26 : Chromatogramme HPLC d'une solution aqueuse du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) dans le système oxyde de fer naturel - oxalate (1 g.L^{-1} - 5×10^{-3} M) après 5 heures d'irradiation. Conditions HPLC : Eluant : MeOH/Eau (50/50) (v/v), débit = 1 ml.min^{-1} , $\lambda_{\text{détection}} = 270 \text{ nm}$.

La chromatographie liquide à détection barrette d'iode nous a permis d'enregistrer les spectres d'absorption UV-visible, de quelques photoproduits. Pour cela nous avons détecté les photoproduits à deux longueurs d'onde (Figure V-27). Le photoproduit (P7) apparaît majoritairement à 260 nm avec le photoproduit (P9) (Figure V-27a). Alors qu'à 290 nm le photoproduit (P5) apparaît majoritairement avec le photoproduit (P3) (Figure V-27b).

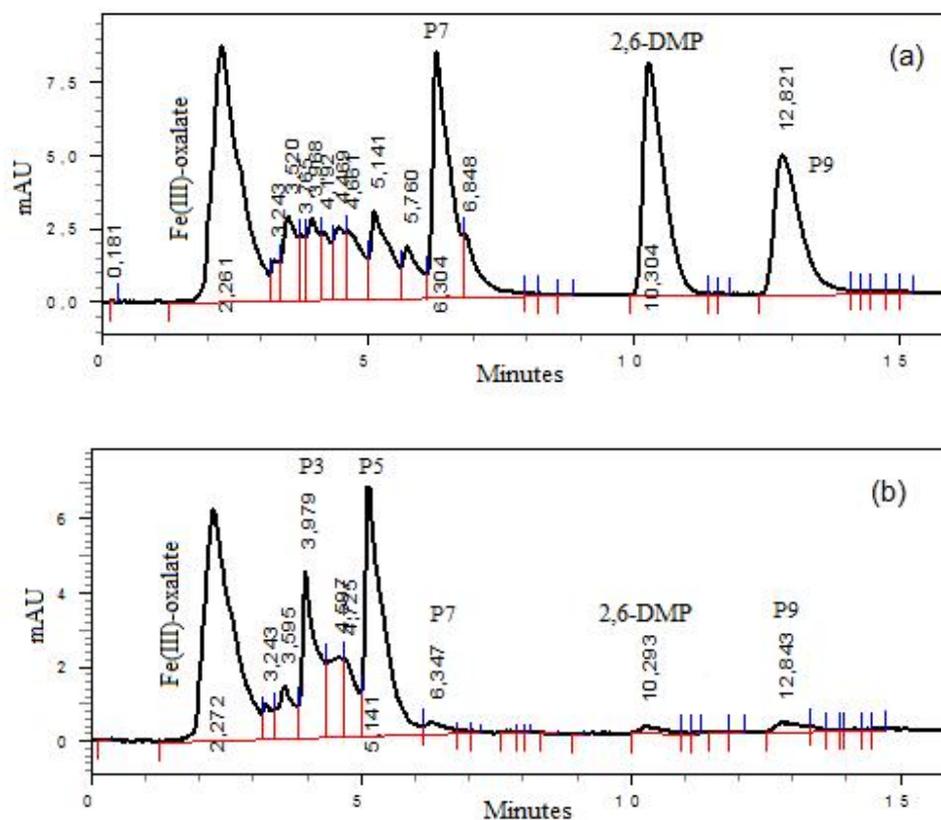


Figure V-27 : Chromatogramme HPLC d'une solution aqueuse du 2,6-DMP ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) dans le système oxyde de fer naturel - oxalate ($1 \text{ g. L}^{-1} - 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) après 5 heures d'irradiation. Conditions HPLC : Eluant : MeOH/Eau (50/50) (v/v), débit = 1 ml. min^{-1}
 (a) $\lambda_{\text{detection}} = 260 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{detection}} = 290 \text{ nm}$

Les spectres UV-Vis des différents photoproduits sont présentés sur la figure V-28. La détection à 260 nm, domaine d'absorption des quinones a révélé une absorption maximale du produit P7 à 255 nm qui correspond très probablement à la 2,6-diméthylbenzoquinone (Figure V-28a). Le spectre UV-Vis du photoproduit P9 présente deux bandes à 260 nm et 337 nm (Figure V-28b), nous pensons qu'il s'agit d'un dimère. A 290 nm, nous avons aussi enregistré deux spectres UV-Vis du photoproduit P5 et P3 qui sont apparus majoritairement. Les deux photoproduits ont un maximum d'absorption à 284 nm (Figure V-28c et V-28d). Le photoproduit P5 est probablement la 2,6-diméthylhydroquinone.

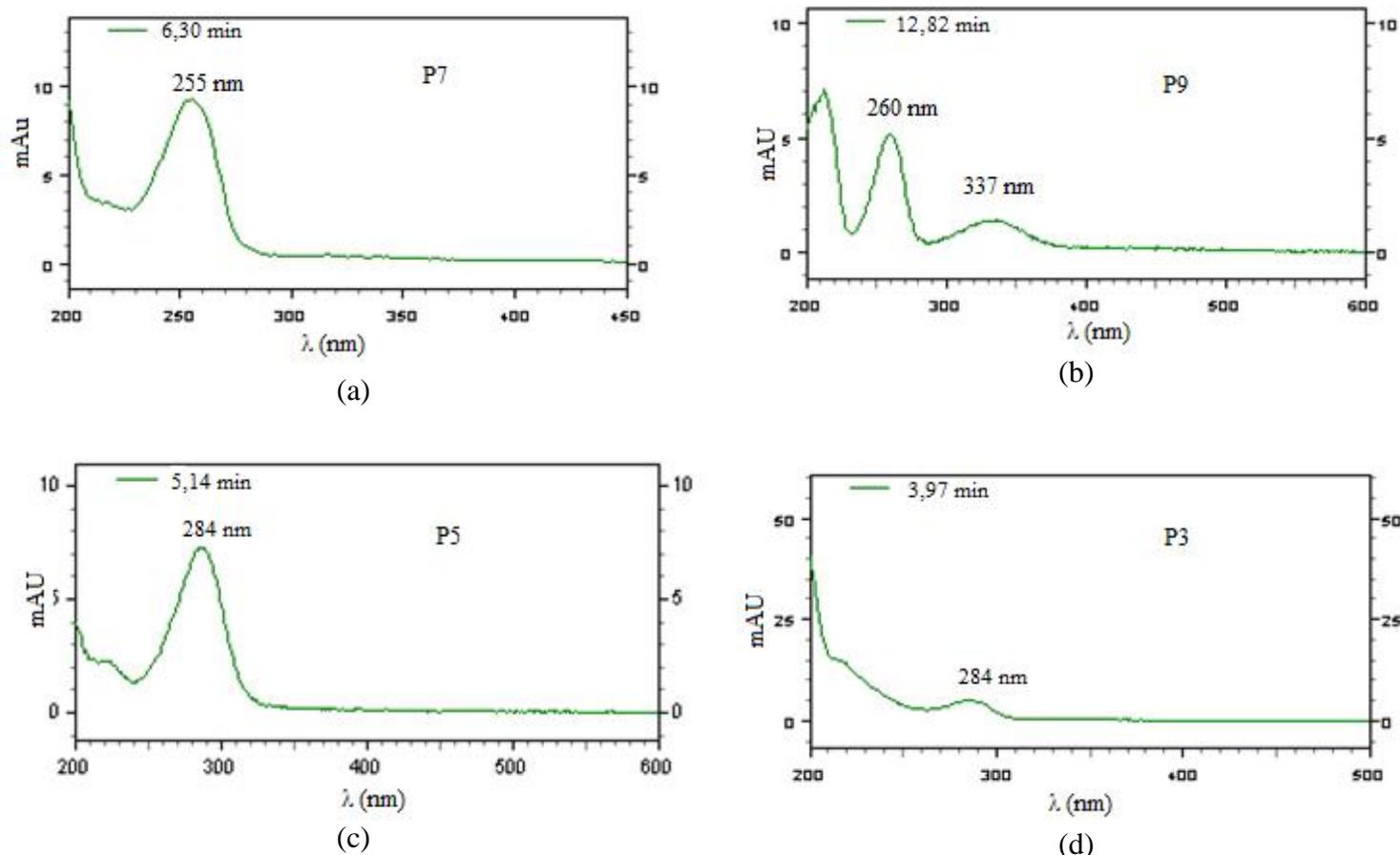


Figure IV-28 : Spectres UV-Visible des photoproduits par HPLC/UV à détection barrettes diode.

Ces résultats ne nous renseignent que très peu sur la nature de ces photoproduits, cependant nous avons donc essayé de les caractériser par GC-MS.

V-6-1- Identification des sous-produits par GC-MS

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

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

Dans le cas où l'analyse par HPLC n'a pas pu identifier les intermédiaires formés à cause de non disponibilité commerciale, nous avons effectué l'identification des sous-produits par couplage GC-MS. Bien que l'analyse par HPLC du mélange réactionnel, 2,6-DMP – oxyde de fer naturel ($5 \times 10^{-4} \text{ M} - 1 \text{ g.L}^{-1}$) en présence d'acide oxalique ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) après 5 heures d'irradiation à 365 nm, révèle l'existence de 9 photoproduits, le couplage GC-MS nous a permis de détecter plusieurs produits de dégradation (Figure V-29).

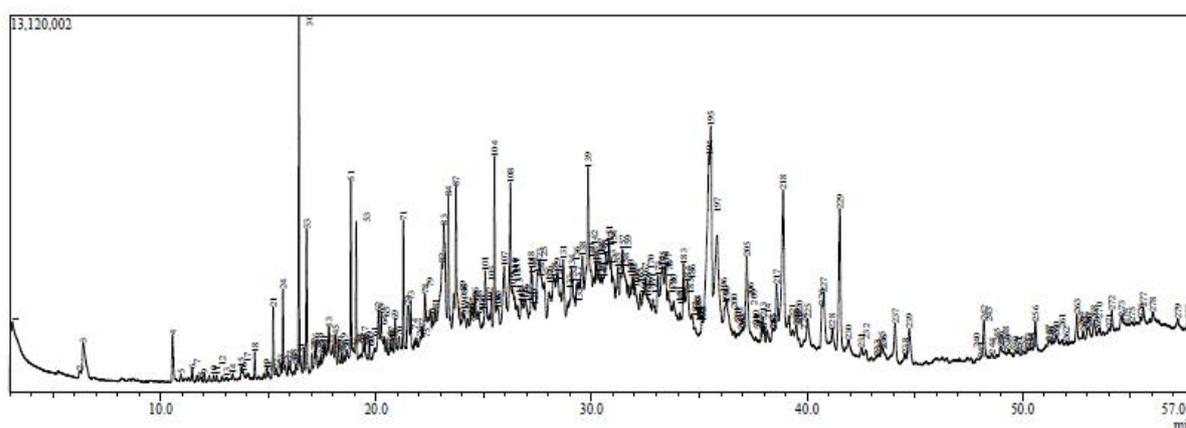


Figure V-29: Chromatogramme GC-MS d'une solution 2,6-DMP – oxyde de fer naturel ($5 \times 10^{-4} \text{ M} - 1 \text{ g.L}^{-1}$) en présence d'acide oxalique ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) après 5 heures d'irradiation à 365 nm.

Nous n'avons pas pu identifier tous les pics visualisés sur le chromatogramme GC-MS, certains sous-produits paraissent être composés de plusieurs cycles aromatiques sont des molécules qui peuvent se recombinaient entre elles comme l'ont montré Legube et al. [53]. En plus de la formation des dimères nous avons aussi noté la formation d'un grand nombre d'oligomères, ce même résultat a été obtenu par Mazelier et al. [54]. Le spectre du pic le plus intense est sûrement un phtalate. Les composés phtaliques sont fréquemment rencontrés en spectroscopie de masse et proviennent essentiellement d'impuretés pendant la phase

d'extraction. L'identification a été effectuée par l'interprétation des spectres de masse et a été vérifiée avec les résultats de la littérature.

V-6-2- Interprétation des spectres de masses

Nous présentons ci-dessous les spectres de masse de quelques photoproduits que nous avons pu identifier, les tableaux donnant les différents fragments de chaque photoproduit ainsi que la structure proposée.

➤ Photoproduit P1

Le photoproduit P1 a un temps de rétention de 6,2 minutes et de masse molaire 136 daltons. D'après le spectre de masse (Figure V-30), ce photoproduit a un fragment de $m/z = 108$ qui correspond à $[M - 2CH_3]^+$ à partir des données spectrales du tableau V-8 on en déduit que le composé P1 est la 2,6-diméthylbenzoquinone.

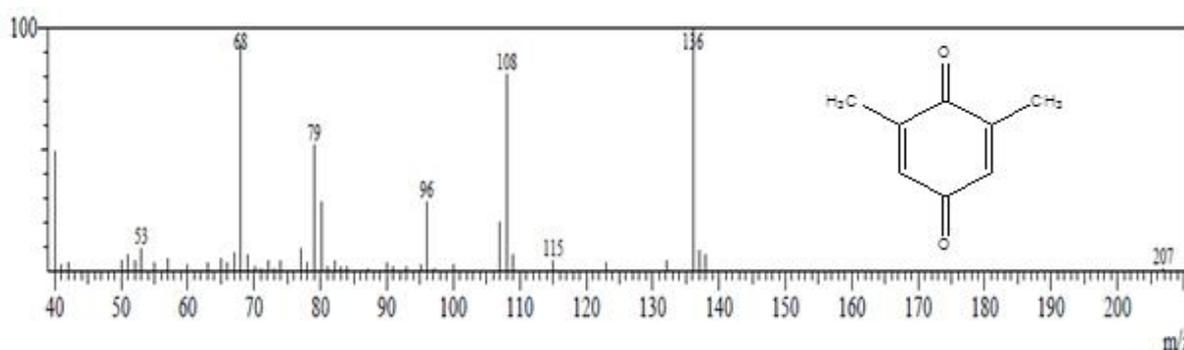


Figure V-30 : Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P1.

Tableau V-8 : Données spectrales du photoproduit P1

Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
136	$[M]^+$	
108	$[M - 2CH_3]^+$	
79	$[M - 2CH_3 - CO]^+$	
68	$[C_5H_7]^+$	
53	$[C_4H_5]^+$	

➤ Photoproduit P2

Ce photoproduit a un temps de rétention de 12,5 minutes et une masse molaire de 154daltons. Le spectre de masse (Figure V-31) présente un pic moléculaire à 153 qui correspond à $[M-1]^+$. Ce photoproduit a été obtenu par ouverture du cycle aromatique. Les données spectrales sur le tableau V-9 indiquent qu'il s'agit de l'acide 2-méthyl-6-oxohepta-2,4-diénoïque.

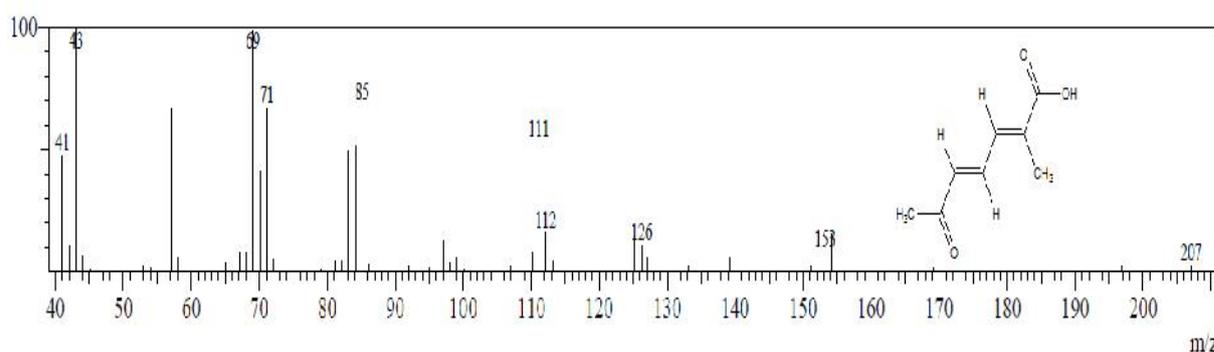


Figure V-31 : Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P2.

Tableau V-9 : Données spectrales du photoproduit P2.

Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
153	$[M-1]^+$	
126	$[(M-1)-CO]^+$	
111	$[(M+1) - CO - OH]^+$	
71	$[C_5H_{11}]^+$	
69	$[C_5H_9]^+$	
43	$[C_3H_7]^+$	

➤ Photoproduit P3

L'identification du photoproduit P3 a été effectuée en examinant son spectre de masse (Figure V-32) qui présente un pic à 152 daltons correspondant à $[M]^+$ et un autre pic à $m/z = 58$ attribué à $[C_2H_5CO + H]^+$. L'ion moléculaire $[M]^+$ à m/z 152 et d'autres fragments caractéristiques présentés dans le tableau V-10 montrent que ce photoproduit de temps de rétention de 13,7 minutes correspond à un dérivé hydroxylé sur le noyau aromatique. Il s'agit de la 2-hydroxy-3,5-diméthylbenzoquinone (OHDMBQ).

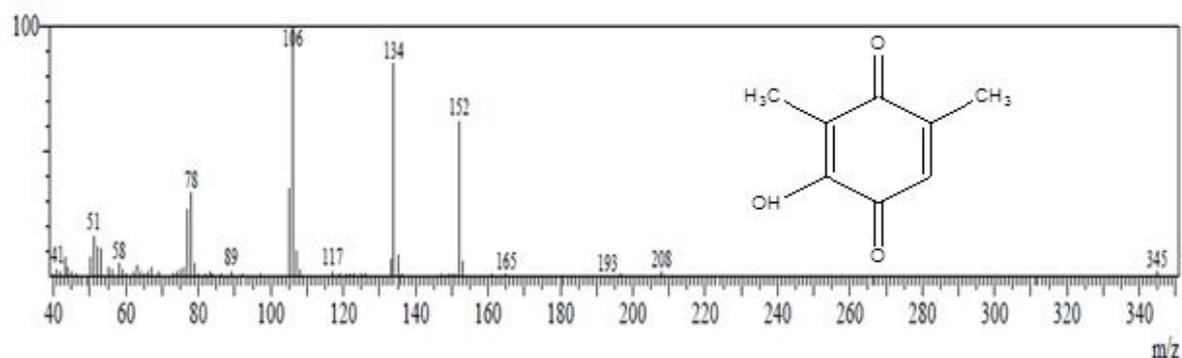


Figure V-32 : Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P3.

Tableau V-10 : Données spectrales du photoproduit P3.

Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
152	$[M]^+$	
134	$[(M-1) - OH - H]^+$	
106	$[(M-1) - OH - 2CH_3 - H]^+$	
78	$[(M-1) - OH - 2CH_3 - CO]^+$	
58	$[C_2H_5CO + H]^+$	
41	$[C_3H_5]^+$	

➤ Photoproduit P4

Le temps de rétention de ce photoproduit est de 13,8 minutes et de masse molaire 154 daltons. Son spectre de masse représenté sur la figure V-33 montre des pics, $m/z = 154$, 139 et un autre à 113 représentatifs de $[M]^+$, $[M-CH_3-H]^+$ et $[(M + 1)-2CH_3-OH + 2H]^+$ respectivement. Les données spectrales sont représentées sur le tableau V-11. La structure proposée est celle de la 2-hydroxy-3,5-diméthylhydroquinone (OHDMHQ).

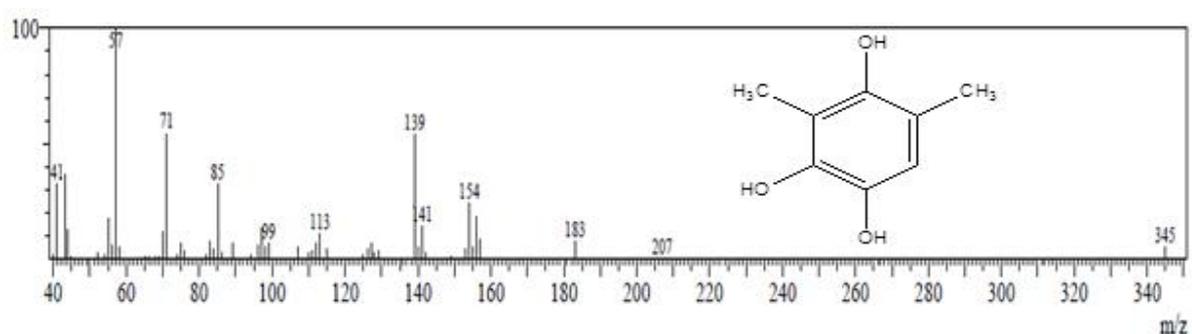
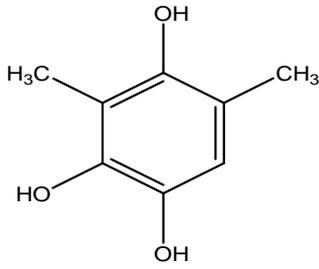


Figure V-33 : Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P4.

Tableau V-11 : Données spectrales du photoproduit P4.

Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
154	$[M]^+$	
139	$[M - CH_3 - H]^+$	
113	$[(M + 1) - 2CH_3 - OH + 2H]^+$	
71	$[C_5H_{11}]^+$	
57	$[C_4H_9]^+$	
41	$[C_3H_5]^+$	

➤ **Photoproduit P5**

Le photoproduit P5 a un temps de rétention de 14,9 minutes et de masse molaire 138 daltons. Ce photoproduit a un fragment de $m/z = 137$ attribué à l'ion $[M-1]^+$ et un autre à $m/z = 113$ (Figure V-34) . Le tableau V-12 montre les différents fragments. La structure est probablement celle de la 2,6-diméthylhydroquinone. Ce composé a été observé lors de la phototransformation du 2,6-DMP par la goethite [54].

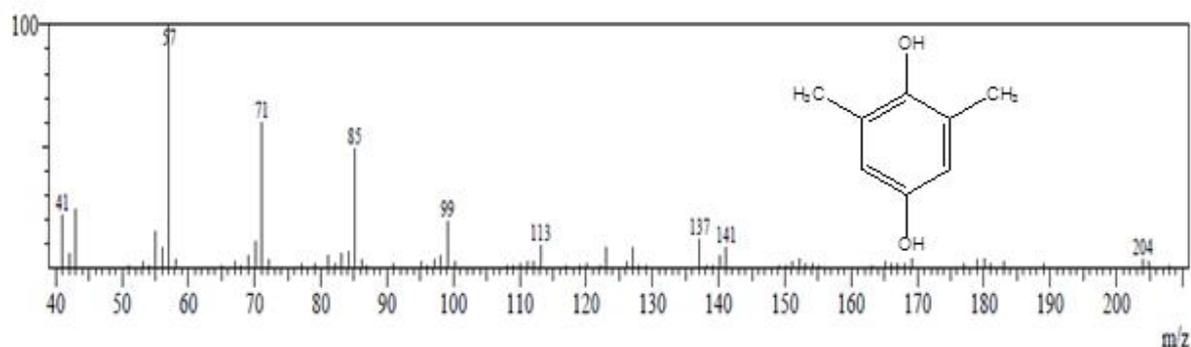
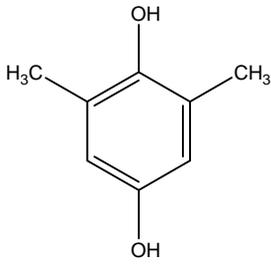


Figure V-34 : Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P5.

Tableau V-12 : Données spectrales du photoproduit P5.

Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
137	$[M-1]^+$	
113	$[(M+1) - 2CH_3 + 2H]^+$	
85	$[(M+1) - 2CH_3 - CO + 2H]^+$	
71	$[C_5H_{11}]^+$	
57	$[C_4H_9]^+$	
41	$[C_3H_5]^+$	

➤ **Photoproduit P6**

Le temps de rétention de ce photoproduit est de 16,2 minutes et de masse molaire de 240 daltons. Son spectre de masse représenté sur la figure V-35 montre deux pics intenses à m/z 197 et 105 représentatifs de $[M-3CH_3-H]^+$ et $[C_6H_4O_2 - 3H]^+$ respectivement. Le tableau V-13 montre les différents fragments. Ce photoproduit est un intermédiaire du photoproduit P7 comme il est indiqué dans le mécanisme réactionnel, il s'agit du 3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-diphénoquinone.

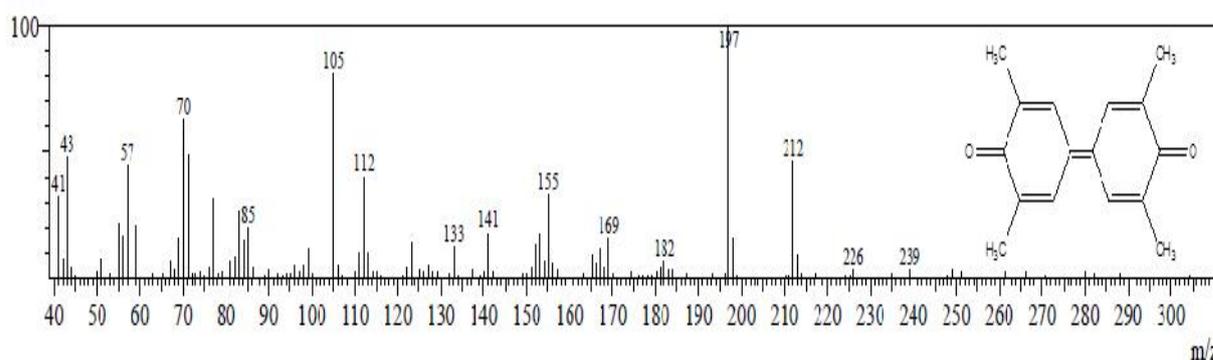
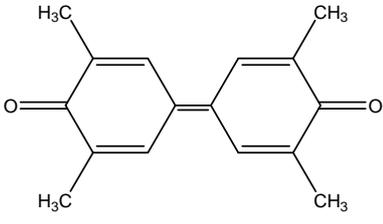


Figure V-35 : Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P6.

Tableau V-13 : Données spectrales du photoproduit P6.

Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
239	$[M-1]^+$	
226	$[M-CH_3 + 2H]^+$	
212	$[M - 2CH_3]^+$	
197	$[M - 3CH_3 - H]^+$	
182	$[M - 4CH_3 - 2H]^+$	
105	$[C_6H_4O_2 - 3H]^+$	
70	$[C_5H_{10}]^+$	
57	$[C_4H_9]^+$	
43	$[C_3H_7]^+$	

➤ **Photoproduit P7**

Ce composé de temps de rétention 24,7 minutes et de masse molaire de 242 daltons présente un pic intense à $m/z = 122$ qui peut être attribué à l'ion $[C_8H_{10}O]^+$ (Figure V-36) . Ce photoproduit est issu de la dimérisation du radical 2,6-diméthylphénoxy et d'après les données spectrales dans le tableau V-14, il s'agit du 3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-dihydroxybiphényle (TMDHB).

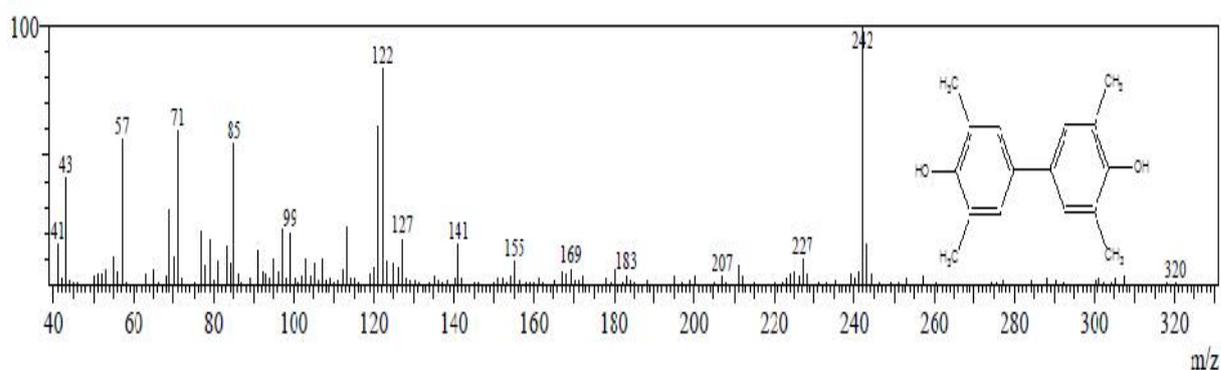
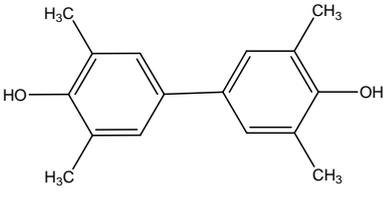


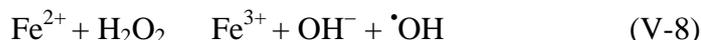
Figure V-36 : Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P7.

Tableau V-14 : Données spectrales du photoproduit P7.

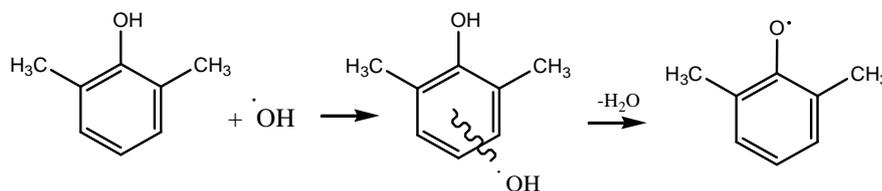
Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
242	$[M]^+$	
122	$[M - C_8H_{10}O + 2H]^+$	

V- 6-3- Proposition du mécanisme réactionnel de dégradation

La dégradation du 2,6-DMP dans une suspension d'oxyde de fer naturel – oxalate irradiée à 365 nm conduit à un mélange complexe de photoproduits. Comme nous l'avons observé la dégradation du 2,6-DMP dans ce système se fait entre le fer (II) dissout de l'hématite naturelle et le H_2O_2 généré dans la solution ou les radicaux hydroxyle sont responsables de la dégradation (réaction de Fenton).



Les radicaux hydroxyle formés conduisent à un adduit radicalaire avec le 2,6-DMP (adduit 2,6-DMP- $HO\cdot$: radical dihydroxy-2,6-diméthylcyclohexadiényle). Sehested et al. [55] ont observé que l'attaque des radicaux $HO\cdot$ sur le xylène se faisait principalement avec formation d'un adduit radicalaire. Tersian et al. [56] ont étudié l'attaque du 2,6-DMP par deux radicaux hydroxyle en radiolyse pulsée ils ont mis en évidence la formation du radical 2,6-diméthylphénoxyyle à partir de l'adduit 2,6-DMP par élimination de l'eau.



Une autre voie de dégradation même minoritaire se produit à la surface de l'oxyde de fer ou le 2,6-DMP est photoadsorbé et ensuite oxydé par les trous positifs formés au niveau de la surface de l'oxyde de fer, conduisant à la formation du radical 2,6-diméthylphénoxyyle (Figure V-37). L'électron est piégé par l'oxygène dissous conduisant à la formation de l'ion superoxyde $O_2^{\cdot -}$ [54].

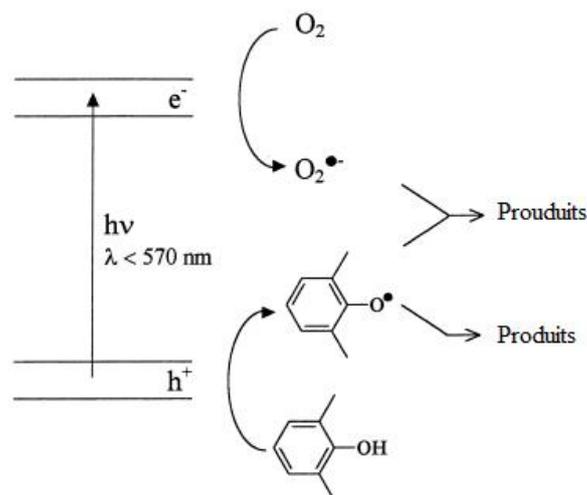


Figure V-37 : Voie de dégradation du 2,6-DMP à la surface de l'oxyde de fer naturel.

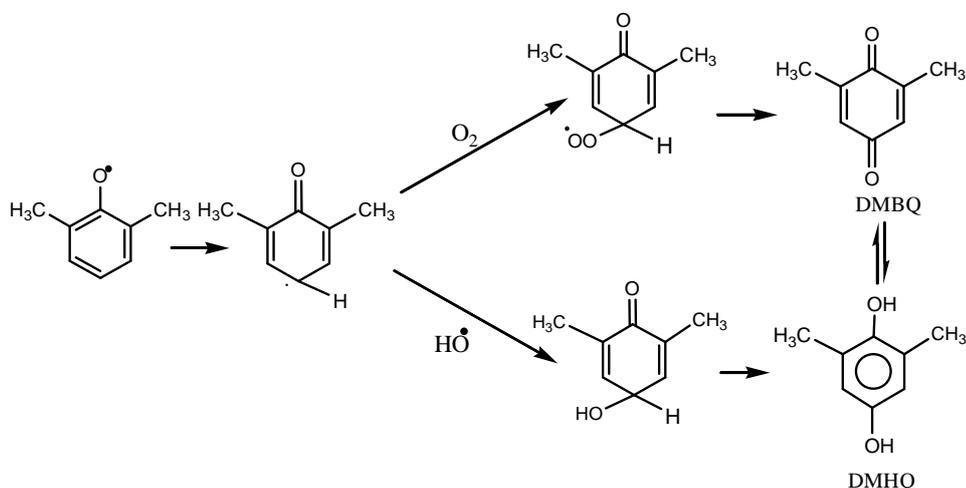
Le radical 2,6-diméthylphénoxy est l'intermédiaire commun des deux voies. A partir de ce radical, nous pouvons décrire la formation des différents photoproduits. Les produits de dégradation ont été identifiés et leurs structures sont en accord avec le mécanisme proposé.

Les structures identifiées des sous-produits sont formés par diverses voies d'oxydation :

- Hydroxylation/Oxydation
- Dimérisation
- Ouverture du cycle aromatique

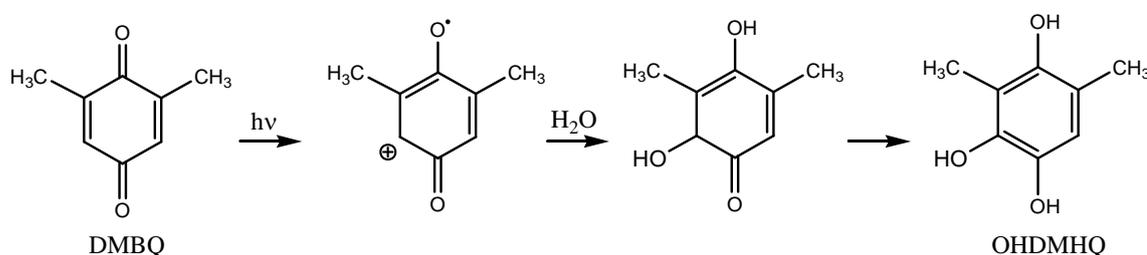
V-6-3-1- Hydroxylation du cycle aromatique

L'hydroxylation du cycle aromatique par la réaction d'addition de radicaux HO• conduit à la formation de la 2,6-diméthylbenzoquinone (DMBQ) et de la 2,6-diméthylhydroquinone (DMHQ) :

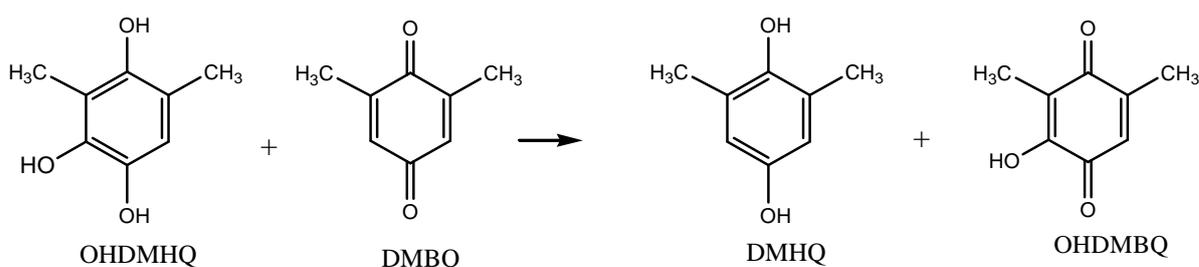


La forme mésomère en position *para* du radical 2,6-diméthylphénoxy peut réagir avec l'oxygène pour former la 2,6-diméthylbenzoquinone. Le même radical 2,6-diméthylphénoxy conduit à la formation de la 2,6-diméthylhydroquinone. La formation de la 2,6-diméthylbenzoquinone est attribuée aussi à une oxydation de la 2,6-diméthylhydroquinone par l'une des espèces présentes dans la solution (O_2 , HO^\bullet , HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$) qui est en équilibre avec cette dernière.

La 2-hydroxy-3,5-diméthylbenzoquinone (OHDMBQ), un photoproduit minoritaire (<1% de la masse totale) qui résulte de la phototransformation directe de la DMBQ [57] ou de l'oxydation ultérieure de la DMBQ passant par la formation de la 2-hydroxy-3,5-diméthylhydroquinone (OHDMHQ) suivant le mécanisme suivant :

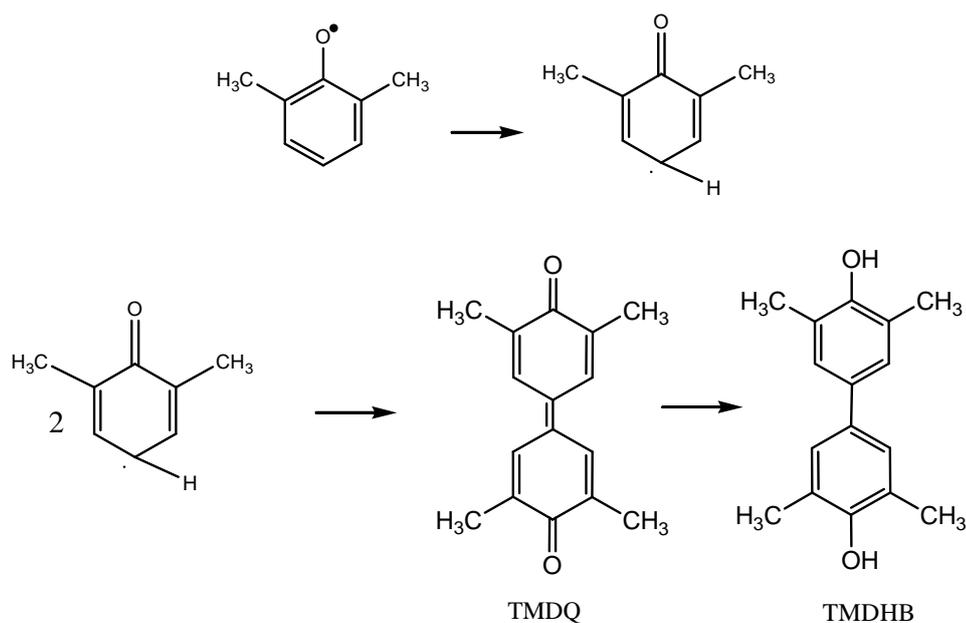


Puis l'OHDMHQ réagit avec une autre molécule de DMBQ pour donner OHDMBQ et DMHQ [57]:



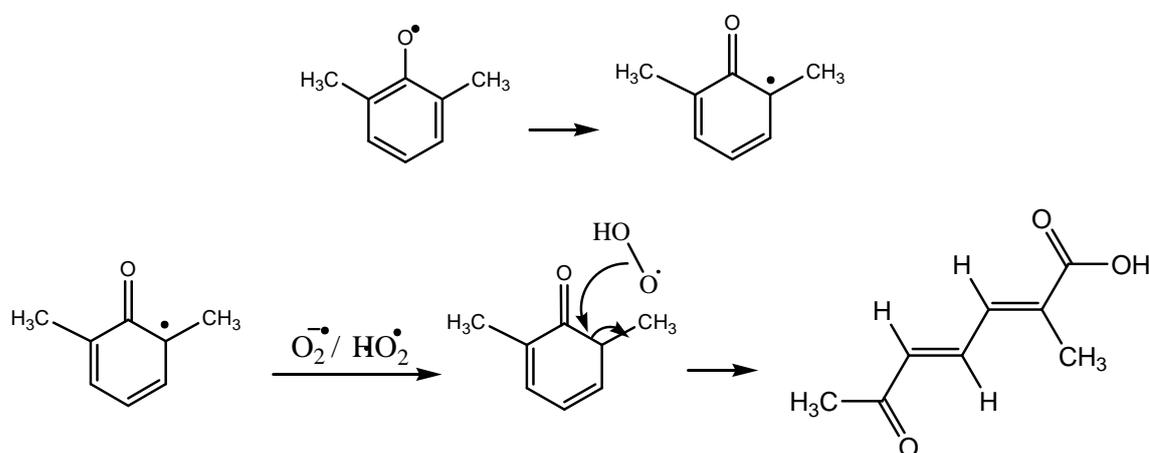
V- 6-3-2- Dimérisation

Le couplage de deux radicaux phénoxy donne la formation du dimère (3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-dihydroxybiphényle) (TMDHB) passant par la formation du 3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-diphénoquinone (TMDQ) suivant le mécanisme [58] :



V-6-3-3- Ouverture du cycle aromatique

Mazelier et al. [54, 58] ont rapporté que la présence de l'ion suproxyde ($O_2^{\cdot-}$) qui mène à la formation de deux isomères par ouverture du cycle aromatique. La forme mésomère en position *ortho* du radical 2,6-diméthylphénoxy réagit avec $O_2^{\cdot-}$ ou HO_2^{\cdot} comme suit :



La figure V-38 présente un mécanisme réactionnel général de la formation des principaux photoproduits issus de la dégradation du 2,6-DMP dans une suspension d'oxyde de fer naturel – oxalate irradié à 365 nm.

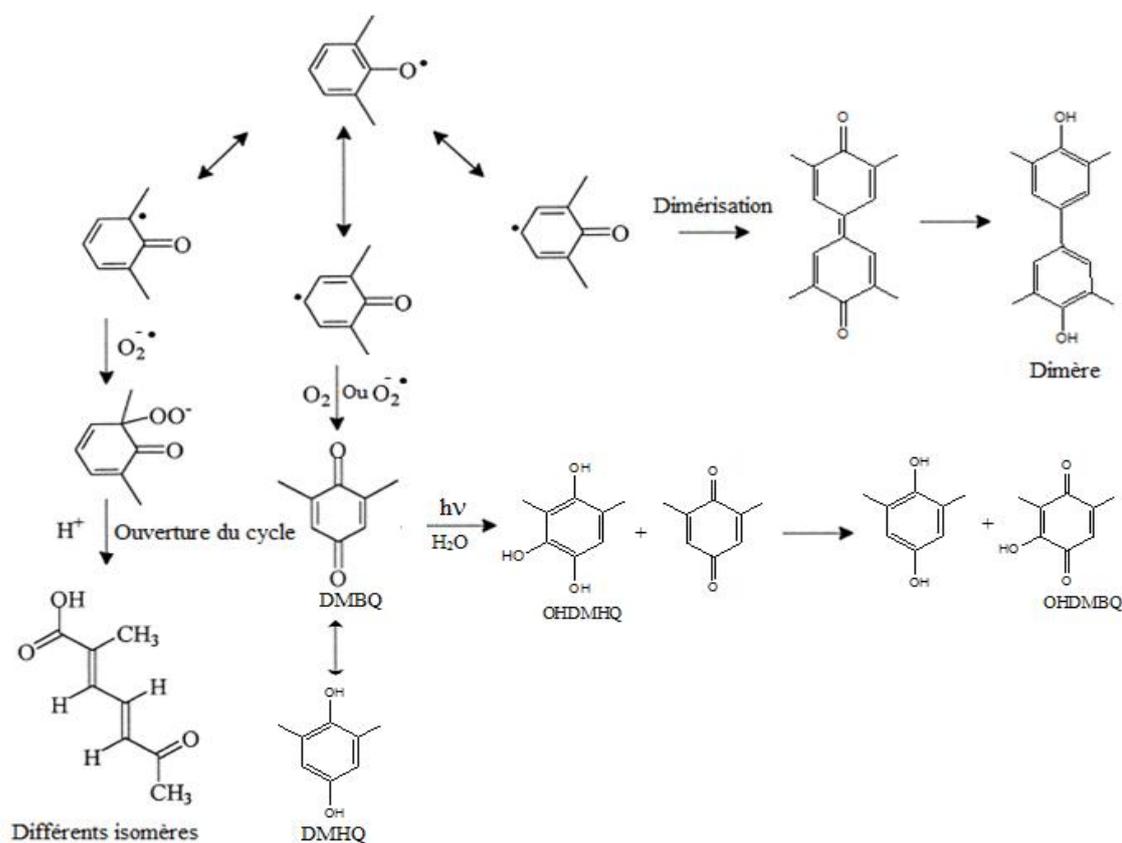


Figure V-38: Mécanisme réactionnel général de la formation des principaux sous-produits

V-7- CONCLUSION

- Le processus photochimique en présence d'oxyde de fer et d'oxalate forme les espèces Fe^{2+} et les radicaux oxydants ;
- La concentration de l'acide oxalique est un facteur critique qui affecte la dégradation du 2,6-DMP, la concentration optimale est de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$;
- Les complexes Fe(III) – oxalate produisent les espèces Fe^{2+} par la photo-réduction des espèces Fe^{3+} dissoutes, la concentration de Fe^{2+} dépend fortement de la concentration de l'acide oxalique ;
- Les résultats montrent que la concentration en H_2O_2 augmente de manière significative avec l'augmentation de la concentration initiale de l'acide oxalique ;
- L'ajout de l'isopropanol confirme que les $\cdot\text{OH}$ sont impliqués dans le processus de dégradation du 2,6-DMP ;
- La photodégradation du 2,6-DMP dépend fortement du pH dans le système oxalate – oxyde de fer, le pH optimal est égal à 4,5 ;
- La variation du pH dans les suspensions de l'oxyde de fer naturel dépend fortement de la concentration en acide oxalique ;

- Une diminution importante de la concentration du fer(II) est dû à l'oxydation de ce dernier en présence d'un excès d'oxygène ;
- La photodégradation du 2,6-DMP est nettement améliorée dans le milieu saturé en oxygène ;
- A forte concentration, les ions chlorures et sulfates accélèrent la dégradation du 2,6-DMP alors que la présence des carbonates/bicarbonates a un effet inhibiteur sur l'efficacité de la dégradation du 2,6-DMP. Plus la concentration des carbonates est élevée plus l'inhibition est grande ;
- La température a un effet accélérateur sur la dissolution de l'oxyde de fer en présence de l'acide oxalique et sous irradiation UV. Ceci a provoqué une accélération aussi dans la dégradation du 2,6-DMP ;
- L'addition du peroxyde d'hydrogène améliore fortement la cinétique de disparition du 2,6-DMP ;
- Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation des xylénols par le procédé like-photo-Fenton est fonction de la position du méthyle sur le cycle aromatique ;
- L'hématite naturelle possède une activité photocatalytique en présence de l'acide oxalique supérieure aux oxydes de fer calcinés pour la dégradation du 2,6-DMP;
- Les complexes Fe(III)-oxalate absorbent fortement la lumière solaire, 90 % du 2,6-DMP ont disparu en 3 heures de temps d'irradiation;
- Le système oxyde de fer – oxalate – lumière solaire reste efficace même dans une solution aqueuse d'eau de la ville.
- Un taux de minéralisation de l'ordre de 85% a été obtenu pour le 2,6-DMP au bout de 14 heures d'irradiation dans le système oxyde de fer – oxalate –UV_{365nm}.
- La comparaison des différents procédés étudiés a montré que la meilleure dégradation du 2,6-DMP a été réalisée dans le système hématite – acide oxalique – lumière solaire pour les deux milieux l'eau ultra pure et l'eau de la ville.
- Les produits de dégradation ont été identifiés par GC-MS et leurs structures sont en accord avec le mécanisme proposé.
- Les structures identifiées des sous-produits sont formés par diverses voies d'oxydation :
 - ✓ Hydroxylation/Oxydation
 - ✓ Dimérisation
 - ✓ Ouverture du cycle aromatique

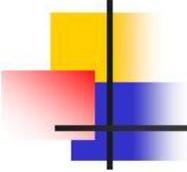
V-8- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F.B. Li, X.Z. Li, X.M. Li, T.X. Liu, J. Dong, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311 (2007) 481–490.
- [2] C.S. Liu, F.B. Li, X.M. Li, G. Zhang, Y.Q. Kuang, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 252 (2006) 40–48.
- [3] J. Lei, C. Liu, F. Li, X. Li, S. Zhou, T. Liu, M. Gu, Q. Wu, *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 1016–1024.
- [4] E. Rodriguez, G. Fernandez, B. Ledesma, P. Alvarez, F.J. Beltran, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (2009) 240–249.
- [5] L. Lunar, D. Sicilia, S. Rbio, D. Perez-Bendito, U. Nickel, *Water Research*, 34 (2000) 1791.
- [6] M.E. Balmer, B. Sulzberger, *Environmental Science & Technology*, 33 (1999) 2418–2424.
- [7] C. Siffert, B. Sulzberger, *Langmuir* 7, (1991) 1627–1634.
- [8] P. Mazellier, B. Sulzberger, *Environmental Science & Technology* 35 (2001) 3314–3320.
- [9] B.C. Faust, J. Allen, *Environmental Science & Technology* 27 (1993) 2517–2522.
- [10] Y.G. Zuo, J. Hoigne, *Science*, 260 (1993) 71–73.
- [11] Y.G. Zuo, J. Hoigne, *Environmental Science & Technology*, 26 (1992) 1014–1022.
- [12] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988) 513.
- [13] X.G. Wang, C.S. Liu, X.M. Li, F.B. Li, S.G. Zhou, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 426–433.
- [14] F. Gulshan, S. Yanagida, Y. Kameshima, T. Isobe, A. Nakajima, K. Okada, *Water Research*, 44 (2010) 2876–2884.
- [15] B. Sulzberger, H. Laubscher, *Marine Chemistry*, 50 (1995) 103.
- [16] R.M. Smith, A.E. Martell, *Critical Stability Constants*, 4, Plenum Press, New York, (1976).
- [17] D.L. Sedlak, J. Hoigné, *Atmospheric Environment* 27A, (14) (1993) 2173–2185.
- [18] O. Abida, *Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique*, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, (2005).
- [19] R. Livingston, *J. Phys. Chem.*, 44 (1940) 601.

- [20] O. Abida, G. Mailhot, M. Litter, M. Bolte, *Photochemical and Photobiological Sciences*, 5 (2006) 395–402.
- [21] S. L. Orozco, E. R. Bandala, C. A. A. Bulnes, B. Serrano, R. S. Parra, I. H. Perez, Effect of Iron Salt on The Color Removal of Water Containing the Azo-Dye Reactive Blue Using Photo-assisted Fe(II)/ and Fe(III)/ H₂O₂ Systems, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 198 (2008) 144.
- [22] P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18 (1989) 1637–1655.
- [23] G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 460-467.
- [24] M. Kositzki, A. Antoniadis, I. Poullis, I. Kiridis, S. Malato, *Sol. Energy* 77 (2004) 591-600.
- [25] A. Lair, C. Ferronato, J.M. Chovelon, J.M. Herrmann, Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193 (2008) 193–203.
- [26] A. Piscopo, D. Robert, J.V. Weber, *Catal. Appl. B* 35 (2001) 117–124.
- [27] H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, *J. Photochem. Photobiol. A* 108 (1997) 37–44.
- [28] P. Pappolymerou, K. Ntampeglitis, A. Riga, V. Karayannis, K. Soutsas, Effect of System Parameters and of Inorganic Salts on the Decolorisation and Degradation of Procion H-ex1 Dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ Processes, *Desalination*, 211 (2007) 72.
- [29] S. MERABET, Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux brutes et distribuées du barrage réservoir de Beni Haroun, thèse de magister, Université Constantine 1, (2010).
- [30] L.G. Devi, K.S. A. Raju, S.G. Kumar, K. E. Rajashekhar Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (2011) 341–349.
- [31] W. Yin, J. Wu, P. Li, X. Wang, N. Zhu, P. Wu, B. Yang, Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions, *Chemical Engineering Journal*, 184 (2012) 198–204.
- [32] Y. Lee, C. Lee, J. Yoon, High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by Fe³⁺/H₂O₂ system, *Chemosphere*, 51 (2003) 963–971.
- [33] W.P. Kwan, Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: Experimental and model results. PhD Thesis, MIT, USA, (2003).

- [34] S-H. Kong, R.J.Watts, J-H. Choi, Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 37 (1998) 1473.
- [35] S. Chou, C. Huang, Decomposition of hydrogen peroxide in a catalytic fluidized-bed reactor. *Appl. Catal. A: Environ.*, 185 (1999b) 237.
- [36] D.B. Atkinson, M.A. Smith, Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonic flows: termolecular association of OH + NO between 90 and 220 k. *J. Phys.Chem.*, 98 (1994) 5797-5800.
- [37] C. Liu, F. Li, X. Li, G. Zhang, Y. Kuang, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252 (2006) 40–48.
- [38] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, *Appl. Catal. B*, 47 (2004) 219.
- [39] Q. Lan, F.B. Li, C.X. Sun, C.S. Liu, X.Z. Li, *J. Hazard. Materi.* 174 (2010) 64–70
- [40] E. M. Rodríguez, G. Fernández, P.M. Álvarez, R. Hernández, F.J. Beltrán, Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Effects of pH and light source, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102 (2011) 572–583.
- [41] F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicide in waters, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 278–287.
- [42] F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: rate constants and model predictions, *Water Res.* 41 (2007) 4073–4084.
- [43] F. Orellana-Garcia, M. A. Alvarez, V. Lopez-Ramon, J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, A. J. Mota, Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of operational variables and solution chemistry, *Chemical Engineering Journal*, 255 (2014) 307–315.
- [44] J. De Laat, G. Truong Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere*, 55 (2004) 715–723.
- [45] A. Zapata, I. Oller, E. Bizani, I.A. Sanchez-Perez, I. Maldonado, S. Malato, Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture, *Catalysis Today*, 144 (2009) 94–99.
- [46] J. Bacardit, J. Stotzner, E. Chamarro, S. Esplugas, Effects of salinity on the photo-Fenton process, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 7615–7619.

- [47] B. Boye, M.M. Dieng, E. Brillas, Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 3030-3035.
- [48] E. Brillas, B. Boye, M.M. Dieng, Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) 148-154.
- [49] E. Brillas, M.A. Banos, J.A. Garrido, Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-ethoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1697-1705.
- [50] E. Brillas, J.C. Calpe, J. Casado, Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes, *Water Res.*, 34 (2000) 2253-2262.
- [51] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M.A. Oturan, Catalytic behavior of the Fe^{3+}/Fe^{2+} system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene, *Appl. Catal. B: Environ.*, 72 (2007) 382-394.
- [52] K. Hanna, S. Chiron, M.A. Oturan, Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation, *Water Res.*, 39 (2005) 2763-2773.
- [53] B. Legube, B. Langlais, B. Sohm, M. Doré, *Ozone Sci Eng.*, 3 (1981) 33-48.
- [54] P. Mazellier, M. Bolte, Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132 (2000) 129-135.
- [55] K. Sehested, H. Corfitzen, G.C. Christensen, E.J. Hart E, *J. Phys. Chem.*, 75 (1975) 310.
- [56] R. Terzian, N. Serpone, M.A. Fox, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 90 (1995) 125.
- [57] P. Mazellier, M. Bolte, Photochemical behaviour of 2,6-dimethylbenzoquinone in the absence and in the presence of iron (III), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98 (1996) 141-147.
- [58] P. Mazellier, M. Sarakha, A. Rossi, M. Bolte, The aqueous photochemistry of 2,6-dimethylphenol. Evidence for the fragmentation of the α C-C bond, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115 (1998) 117-121.



CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

L'utilisation des procédés d'oxydation avancée, procédé Fenton/photo-Fenton en phase homogène et hétérogène génèrent des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), ces derniers sont capables de dégrader la quasi-totalité des composés organiques récalcitrants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur grande réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques. Au cours de ce travail ces radicaux ont été utilisés pour la dégradation des diméthylphénols en solution aqueuse. En phase homogène, les procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton et photo-Fenton ont été choisis pour l'oxydation du 3,5-DMP. En phase hétérogène, nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation du 2,6-DMP en présence d'un oxyde de fer naturel sous irradiation artificielle et solaire ainsi que dans le système oxyde de fer naturel en présence de l'acide oxalique.

La dégradation des diméthylphénols par photolyse directe (irradiation UV à 254 nm et pH libre) est lente et partielle. La dégradation s'accompagne d'un abaissement du pH à des valeurs acides qui peut être expliqué par la formation de composés organiques acides comme produits intermédiaires de dégradation. La photolyse du 3,5-DMP est modérément accélérée par une augmentation du pH du milieu.

Le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a permis d'améliorer la dégradation du 3,5-DMP grâce à une production importante des radicaux oxydants $\text{HO}\cdot$. La concentration optimale de H_2O_2 est de 10^{-2} M car au-delà de cette valeur on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction, en raison de l'ampleur prise par les réactions d'autoinhibition.

Les résultats obtenus montrent que les solutions aqueuses contenant le 3,5-DMP peuvent être dégradées de façon efficace par le système Fenton et photo-Fenton. Cependant, il existe très peu de différence dans les cinétiques de disparition entre les réactions de Fenton et photo-Fenton. La consommation du peroxyde d'hydrogène est l'étape cinétiquement limitante pour la dégradation du 3,5-DMP. La capacité du procédé est renforcée par l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} ou de H_2O_2 jusqu'à une limite qui dépend du rapport des concentrations initiales des trois composés impliqués dans la réaction ($[\text{3,5-DMP}]_0$, $[\text{Fe}^{2+}]_0$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$). Le pH affecte considérablement la dégradation du 3,5-DMP en influençant directement sur la génération des radicaux hydroxyle, un maximum de dégradation a été observé à $\text{pH} = 3$.

La comparaison des performances des différents procédés utilisés pour la dégradation du 3,5-DMP en milieu homogène a montré que le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254\text{nm}}$ est le plus efficace.

La première étape en phase hétérogène a été l'étude du comportement de l'oxyde de fer naturel en solution aqueuse à pH libre de la solution, ainsi qu'en présence des acides conventionnels tels que l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique. A pH libre les spectres obtenus à différents temps ne présentent aucune absorbance appréciable. Par contre, une augmentation remarquable de l'absorbance a été observée en présence de l'acide chlorhydrique. La dissolution de l'hématite naturelle dans différentes concentrations de l'acide oxalique à l'obscurité et à température ambiante est très faible. L'irradiation des suspensions d'oxyde de fer – acide oxalique à 365 nm améliore considérablement le taux de dissolution. Cette dissolution a été évaluée en fonction des concentrations de l'acide oxalique, du pH et de la température pour des suspensions contenant 1g.L^{-1} de l'oxyde de fer naturel. La cinétique de formation du Fe(II) est nettement accélérée en présence du 2,6-DMP.

L'analyse par chromatographie liquide a montré que la concentration du 2,6-DMP (5×10^{-4} M) est restée pratiquement inchangée dans les suspensions d'hématite naturelle (1g.L^{-1}) à l'obscurité et à température ambiante. Cependant l'irradiation de ces suspensions n'apporte pas une grande amélioration sur la dégradation du 2,6-DMP, un taux d'abattement de 8,4% et de 12,9% à pH = 8,7 et pH = 3,1 a été obtenu au bout de 6 heures d'irradiation respectivement. Par ailleurs l'analyse du Fe(II) montre une formation de cet élément à pH acide.

Dans le but d'améliorer les cinétiques de réactions du système oxyde de fer – 2,6-DMP, nous avons introduit des activateurs tels que les acides carboxyliques. L'accélération de la dégradation du 2,6-DMP en présence de l'hématite naturelle et les différents acides est dans l'ordre suivant : acide oxalique, citrique, tartrique, malique et malonique. L'acide oxalique est l'acide carboxylique le plus efficace pour la photodégradation du 2,6-DMP.

Une nette amélioration de la dégradation du 2,6-DMP dans une suspension de l'hématite naturelle a été obtenue sous irradiation solaire. Nous avons noté un taux d'abattement de 52,8 % après 5 heures d'irradiation. Le couplage oxyde de fer naturel/ TiO_2 / lumière solaire à différents pourcentages de TiO_2 ajouté améliore la réaction photocatalytique de notre hématite sous irradiation solaire.

En dernier, une étude de la dégradation du 2,6-DMP dans le système oxyde de fer naturel – oxalate – UV a été détaillée. En optimisant les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation, nous avons étudié la minéralisation dans les conditions optimales et nous avons proposé un mécanisme réactionnel de la dégradation.

Le procédé oxyde de fer naturel – oxalate – UV s'est avéré un procédé efficace d'élimination du 2,6-DMP. La photodégradation du 2,6-DMP est sensible à des concentrations en oxalate élevées ou elle est nettement accélérée. Les complexes Fe(III) – oxalate produisent les espèces Fe^{2+} par la photo-réduction des espèces Fe^{3+} dissoutes et conduisent aussi à la formation du peroxyde d'hydrogène. Ce dernier entre en réaction avec les ions ferreux donnant lieu à la réaction de photo-Fenton. Cette dégradation est effectuée majoritairement par l'action oxydante du radical hydroxyle produit dans le milieu réactionnel, ceci a été confirmé par l'ajout de 2% d'isopropanol comme piège à radicaux.

Le pH joue un rôle important dans la formation du complexe Fe(III)-oxalate à la surface d'hématite, nous avons trouvé un intervalle de pH optimal de 3-4,5. Au-delà d'un pH = 6 la photodégradation de 2,6-DMP est complètement inhibée en présence des espèces $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$.

Le rôle de l'oxygène est complexe dans le système étudié puisqu'il est indispensable à la dégradation du polluant. En présence d'oxygène et en milieu aéré le fer(II) est facilement oxydé en fer(III). Ce processus permet d'expliquer les faibles concentrations du Fe(II) obtenus en présence d'oxygène.

La température et aussi l'ajout de H_2O_2 améliorent le procédé alors que la présence des bicarbonates l'inhibe fortement à forte concentration. Par contre une accélération est observée avec les autres ions couramment présents dans les eaux tels que les chlorures et les sulfates.

Les résultats obtenus sous irradiation solaire montrent que le complexe Fe(III)-oxalate absorbe fortement la lumière du jour, 92 % du 2,6-DMP ont disparu en 5 heures. De même, il a été observé l'accélération de la formation des ions ferreux. L'expérience menée sur le système oxyde de fer naturel – oxalate sous irradiation solaire dans une solution aqueuse d'eau de la ville montre une légère inhibition par rapport au système d'eau ultra pure. Ceci montre l'efficacité du système oxyde de fer naturel- oxalate sous irradiation solaire.

L'étude a montré aussi que les temps nécessaires pour la minéralisation des diméthylphénols étudiés sont supérieurs à ceux obtenus pour leur élimination. Cela est dû à la transformation du produit initiale aux photo-produits intermédiaires, et en particulier des intermédiaires finaux avant la minéralisation (acides carboxyliques) relativement réfractaires à la minéralisation. Le taux d'abattement du carbone organique mesuré en termes de DCO augmente avec la durée d'irradiation durant les premières heures et diminue par la suite. En milieu homogène le système $Fe^{+2}/H_2O_2/UV$ est le plus performant, une minéralisation de 70% et 80% au bout de 4 heures a été obtenu pour le 3,5-DMP à 365 nm et 254 nm respectivement. En milieu hétérogène, nous avons obtenu un taux d'abattement de la DCO de 85% en

14 heures pour le 2,6-DMP dans le système oxyde de fer naturel - oxalate sous irradiation à 365 nm, ce qui prouve la capacité de cette technique à dépolluer les effluents chargés de matière organique.

La comparaison des performances des différents procédés en milieu hétérogène a montré une bonne efficacité du système oxyde de fer- oxalate sous irradiation solaire dans l'eau ultra pure et dans l'eau de la ville.

L'identification des sous-produits dans les conditions étudiées nous a conduit à proposer des structures de photoproduits issus de la photodégradation ainsi qu'un mécanisme réactionnel. Les principaux photoproduits sont issus soit d'une oxydation sur le cycle benzénique menant aux composés hydroxylés soit d'une dimérisation du radical 2,6-diméthylphénoxy.

En conclusion, le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux. Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de l'oxyde de fer utilisé sous irradiation artificielle et solaire ainsi que l'efficacité des différents procédés dans l'élimination des diméthylphénols et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation.

PERSPECTIVES

L'oxyde de fer naturel a montré une bonne efficacité photocatalytique sous irradiation solaire soit seul ou en présence de l'acide oxalique. En perspectives, nous proposons de :

- Améliorer le pouvoir photocatalytique de l'oxyde de fer en modifiant sa structure en introduisant des éléments dopants afin de diminuer l'énergie de sa bande interdite qui est de 2,2 eV ;
- Mettre au point une technique de fixation de l'oxyde de fer sur un support pour le rendre immobile pour éviter l'agitation ;
- Mettre au point une nouvelle plateforme solaire et améliorer la conception du réacteur solaire en augmentant sa surface de contact ;
- Conduire des essais en milieu naturel sur des effluents industriels.

RESUME

Dans cette étude nous avons utilisé les diméthylphénols (xylénols) comme polluants modèles pour montrer l'efficacité de l'hématite naturelle (Fe_2O_3 naturel) dans le processus photocatalytique en milieu hétérogène.

En milieu homogène, la dégradation du 3,5-diméthylphénol (3,5-DMP) a été étudiée par les procédés de Fenton et de photo-Fenton, en commençant par l'étude de sa photolyse à 254 nm et par le procédé H_2O_2 /UV. Différents paramètres physico-chimiques (concentrations en H_2O_2 , Fe^{2+} et le pH) ont été testés afin d'optimiser l'efficacité du système Fenton pour la dégradation du 3,5-DMP. La comparaison des performances de minéralisation par les différents procédés étudiés, Fenton et photo-Fenton à 365 nm et 254 nm, a montré que les procédés photo-Fenton permettent d'atteindre des taux de minéralisation très importants (70% et 80% au bout de 4 heures à 365 nm et 254 nm respectivement).

En milieu hétérogène, un minerai naturel a été utilisé. Il a été caractérisé par DRX, BET, IR et MEB. L'analyse par DRX a révélé la présence de 9 pics caractéristiques attribués à l'hématite. Son efficacité photocatalytique a été testée par l'oxydation du 2,6-diméthylphénol (2,6-DMP). Les photocatalyseurs à base de fer (Fe_2O_3) possèdent un pouvoir photocatalytique dans la région du visible. Les résultats ont montré un bon rendement sous irradiation solaire pour la dégradation du 2,6-DMP. Les expériences effectuées à 365 nm ont nécessité une activation de l'oxyde de fer par les acides carboxyliques. L'acide oxalique est l'acide carboxylique le plus efficace en termes de dissolution de l'oxyde de fer naturel ainsi que de dégradation du 2,6-DMP. Les complexes Fe(III) – oxalate produisent les espèces Fe^{2+} par la photo-réduction des espèces Fe^{3+} dissoutes et conduisent aussi à la formation du peroxyde d'hydrogène. Ce dernier réagit avec le Fe^{2+} pour donner les $\cdot\text{OH}$ (réaction de Fenton). Nous avons optimisé les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation (concentration en acide oxalique, pH, O_2 , température, les ions inorganiques...) et proposé un mécanisme réactionnel de la dégradation du 2,6-DMP. Un taux d'abattement de la DCO de 85% au bout de 14 heures a été enregistré dans le système oxyde de fer naturel – oxalate sous irradiation à 365 nm, ce qui prouve la capacité de cette technique à dépolluer les effluents chargés en matière organique. Le couplage de ce système avec la lumière solaire a permis d'augmenter le taux de dégradation du 2,6-DMP à 92% au bout de 5 heures.

L'utilisation de l'oxyde de fer naturel seul ou en présence de l'acide oxalique semble être favorisée sous irradiation solaire ce qui peut réduire les coûts de l'énergie, en particulier dans un pays comme l'Algérie.

Mots clés : Fenton, photo-Fenton, oxyde de fer naturel, complexes Fe(III) – oxalate, acide oxalique DCO, irradiation solaire.

ABSTRACT

In this study we have used dimethylphenols (xylenol) as models pollutants to show the effectiveness of the natural hematite (Fe_2O_3 natural) on the photocatalytic processes in heterogeneous environment.

The degradation of 3,5-dimethylphenol by Fenton and photo-Fenton processes was investigated, starting with the study of its photolysis at 254 nm and by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process. Different physico-chemical parameters (concentrations of H_2O_2 , Fe^{2+} and the pH) were tested in order to optimize the efficiency of Fenton process for degradation of 3,5-DMP. A Comparison of the performance of mineralization by different processes studied (Fenton and photo-Fenton) has shown that 70% and 80% of DOC removal was obtained after only 4 hours of photo-Fenton process at 365 nm and 254 nm respectively.

In the field of heterogeneous photocatalysis, a naturally occurring mineral was used. It was characterized by XRD, BET, IR and SEM. The XRD analysis showed the presence of 9 characteristic peaks attributed to hematite. Its photocatalytic efficiency was tested by the oxidation of 2,6-dimethylphenol (2,6-DMP). Photocatalysts based on iron (Fe_2O_3) have photocatalytic efficiency in the visible region. The results showed good efficiency under solar irradiation for the degradation of 2,6-DMP. Experiments carried at 365 nm required activation of the iron oxide with carboxylic acids. oxalic acid was the most effective carboxylic acid in terms of dissolution of natural iron oxide, and degradation of 2,6-DMP. Fe (III) - oxalate complex produce Fe^{2+} species by the photo-reduction of Fe^{3+} species and also lead to the formation of hydrogen peroxide which reacts with Fe^{2+} to give $\cdot\text{OH}$ (Fenton reaction). We have optimized the experimental parameters affecting the degradation rate (oxalic acid concentration, pH, O_2 , temperature, inorganic ions ...) and propose a mechanism of degradation. The abatement rate of COD was 85% obtained for a treatment time of 14 hours in natural iron oxide - oxalate system under irradiation at 365 nm, demonstrating the ability of this technique to clean up effluents loaded with organic matter. The coupling of the system with the solar light has increased the rate of degradation of 2,6-DMP to 92% after 5 hours.

The use of natural iron oxide alone or in the presence of oxalic acid seems to be favored under solar irradiation which can reduce energy costs, especially in a country like Algeria.

Keywords: Fenton, photo-Fenton, natural iron oxide, oxalic acid, complex Fe (III) - oxalate, COD, sunlight.

في هذه الدراسة Dimethylphenols (Xylenols) للمركبات العضوية الملوثة لإظهار فعالية اكسيد الحديد الطبيعي (Fe_2O_3) على عملية التحفيز الضوئي غير متجانس.

3,5-dimethylphenol

له عند 254 nm H_2O_2 البنفسجية.
الفيزيائية والكيميائية (تركيز H_2O_2 Fe^{2+} pH) تحسين
3,5-DMP. وأظهرت بين العمليات المختلفة تمت دراستها،
254 nm 365 nm الضوئي ي
بالوصول الى نسب عالية، 70 80 4 .

غير متجانس طبيعي. لقد تمت دراسة خصائصه بواسطة BET DRX

MEB IR وأظهر تحليل DRX ن اكسيد الحديد الطبيعي $\alpha-Fe_2O_3$ التحفيز الضوئي
2,6-dimethylphenol (2,6-DMP). حفزات الضوئية

(Fe_2O_3) لديها المرئية. وأظهرت نتائج 2,6-DMP

مردود جيد. التجارب التي أجريت 365 nm تطلب تفعيل أكسيد الحديد

الكربوكسيلية. حمض الأوكساليك هو الأكثر فعالية من حيث تفكك 2,6-DMP وذوبانية أكسيد الحديد الطبيعي.
(الحديد (III) - Fe^{2+}) ايونات Fe^{3+} ويؤدي أيضا إلى

تشكيل بيروكسيد الهيدروجين الذي يتفاعل مع الحديد (Fe^{2+}) $\cdot OH$)

(. تأثير التجريبية على 2,6-DMP (تركيز حمض

الأوكساليك، pH O_2 ، ودرجة الحرارة، والأيونات غير العضوية ...) واقترح آلية 2,6-DMP .

وقد تم تسجيل معدل 85 (DCO) 14 (أكسيد الحديد الطبيعي -)

365 nm ، وهو ما يثبت قدرة هذه التقنية لتنظيف النفايات السائلة التي تحتوي على المواد العضوية .

هذا 2,6-DMP 92 5 . يبدو أن

استخدام أكسيد الحديد الطبيعي وحد أو في وجود حمض الأوكساليك تحت أشعة الشمس يحسن من فعاليته يمكن أن يقلل من تكاليف الطاقة، وخاصة في بلد مثل الجزائر.

لمفتاحية: ، أكسيد الحديد الطبيعي، حمض الأوكساليك، معقد (الحديد

(III) - DCO) .