

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

N° d'ordre :  
Série

UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

*THESE*

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE  
DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE

**PHOTOXYDATION DE L'ISOPROTURON  
3-(4-isopropyl phényle)-1,1-diméthyl urée) PAR DES ESPECES  
REACTIVES INTERVENANT EN PHOTOCATALYSE  
EN SOLUTION AQUEUSE**

*OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE PHYSIQUE*

Mlle Soulef AZIZI

*Devant Le Jury :*

Président	Kamel DJEBBAR	Pr.	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur	Tahar SEHILI	Pr.	Université Mentouri-Constantine
Examineur	Rachid DELIMI	Pr.	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur	Mohamed Saleh MEDJRAM	Pr.	Université de Skikda
Examineur	Mohamed Fouzi GHORAB	M. C.	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur	Nadra DEBBACHE	M. C.	Université Mentouri-Constantine

Soutenance prévue en Octobre 2009.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine, sous la Direction de Monsieur T.SEHILI, Professeur à l'Université de Constantine.

Que Monsieur T.SEHILI, Professeur à l'Université de Constantine et directeur de ma thèse accepte l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ce travail, qu'il soit assuré de mon entière gratitude pour son aide précieuse et sa disponibilité et qu'il trouve ici mon estime pour sa grande personne ainsi que mon profond respect.

Je remercie Monsieur Mr K. DJEBBAR, Professeur à l'Université de Constantine pour l'honneur qu'il me fait d'accepter de présider ce jury.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur Mr R. DELIMI et Monsieur A. BOUCHOUL Professeur à l'Université de Constantine pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Merci du fond du cœur aux membres de LSTE ainsi , gentillesse et soutien moral.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>I- SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	4
<b>I.1. INTRODUCTION</b> .....	4
<b>I.2. LES RADICAUX HYDROXYLE</b> .....	6
I.2.1. Mécanismes de dégradation par les radicaux hydroxyle.....	7
I.2.1.1 Addition électrophile sur les noyaux aromatiques.....	8
A. Polyhydroxybenzène.....	9
B. Produits de rupture du noyau.....	11
C. Produits de polymérisation.....	13
I.2.1.2. Abstraction d'atomes d'hydrogène.....	14
I.2.1.3. Transfert électronique.....	14
<b>I.3. PHOTOLYSE DIRECTE</b> .....	15
<b>I.4. PHOTOLYSE EN PRÉSENCE DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE</b> ..	15
<b>I.5. PROCÉDÉ FENTON (<math>\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2</math>)</b> .....	18
I.5.1. Choix du rapport $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ .....	20
<b>I.6. PROCÉDÉ PHOTO-FENTON (SYSTÈME <math>\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}</math>)</b> .....	24
<b>I.7. PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE</b> .....	27
I.7.1. Définition.....	28
I.7.2. Bioxyde de titane.....	29
I.7.3. Principe de la Photocatalyse hétérogène.....	30
I.7.4. Influence d'accepteurs d'électrons ( $\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ ,... ).....	33
I.7.5. Propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs utilisés.....	33
<b>I.8. LE FER DANS L'ENVIRONNEMENT</b> .....	35
I.8.1. Le fer dans les eaux naturelles.....	35
I.8.2. Hydrolyse des sels de fer (III) .....	37
a) Les complexes de bas poids moléculaires.....	38
b) Les polymères hydrosolubles.....	38
c) Les oxydes qui précipitent.....	39

I.8.3. Spéciation des sels de fer (III) .....	39
I.8.3.1. Influence du pH.....	39
I.8.3.2. Influence de la concentration initiale.....	41
I.8.4. Propriétés spectrales des complexes aqueux de Fer (III) .....	41
I.8.5. Propriétés photochimiques des espèces de fer (III) .....	43
I.8.5. Mécanisme réactionnel.....	47
I.8.6. Influence des ions inorganiques.....	51
I.8.7. Influence de la nature du substrat.....	51
I.8.8. Ligands organiques et complexation du fer (III).....	51
I.8.9. Oxydes de fer.....	53
I.8.10. Rôle du fer (II) dans les mécanismes réactionnels.....	53
<b>I.9. LE SYSTEME COMBINE TiO<sub>2</sub> / fer (III) .....</b>	<b>55</b>
I.9.1 Influence du pH.....	57
I.9.2 Effet de la concentration des cations ferriques.....	57
<b>I.10. PHOTOTRANSFORMATION DE L'ISOPROTURON.....</b>	<b>58</b>
I.10. 1. Mode d'action.....	58
I.10. 2. Photolyse.....	59
<b>II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>63</b>
II.1. REACTIFS ET SOLVANTS.....	63
II.2. PREPARATION DES SOLUTIONS.....	64
II.3.1. Irradiation à 254 nm.....	65
II.3.2. Irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm.....	67
II.3.3. Irradiation à 365 nm.....	68
<b>II.4. TECHNIQUES D'ANALYSE.....</b>	<b>69</b>
II.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	69
II.4.2. Chromatographie liquide à haute performance HPLC.....	69
II.4.3. Chromatographie liquide à haute performance couplée à la	
spectroscopie de masse HPLC LC-MS.....	70
<b>II.5. DEMARCHE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>71</b>
II.5.1. Irradiation et analyse du mélange réactionnel.....	71
II.5.2. Identification des intermédiaires réactionnels.....	71
<b>II.6. ACTINOMETRIE CHIMIQUE.....</b>	<b>71</b>

II .6.1. Calcul des rendements quantiques.....	73
<b>II.7. METHODES DE DOSAGES CHIMIQUES.....</b>	<b>74</b>
<b>III.1.ETUDE DE L'ISOPROTURON EN SOLUTION AQUEUSE.....</b>	<b>77</b>
III.1.1. Propriétés physico chimiques .....	77
a) Solubilité.....	77
b) Spectre d'absorption UV.....	77
<b>III.2. PHOTOTRANSFORMATION DIRECTE DE IP.....</b>	<b>77</b>
III.2.1. Irradiation à 254 nm en milieu aéré.....	78
III.2.1.1. Etude spectrophotométrique.....	78
III.2.1. 2. Etude cinétique.....	81
III.2.1.3. Influence du peroxyde d'hydrogène.....	81
III.2.2. Photolyse à 365 nm.....	82
<b>Conclusion</b> .....	<b>83</b>
<b>IV. TRANSFORMATION DE L'ISOPROTURON DANS LE SYSTEME</b>	
<b>TiO<sub>2</sub>/UV.....</b>	<b>84</b>
IV.1. Adsorption de l'isopropturon sur le bioxyde de titane à l'obscurité..	84
IV.1. 1. Taux d'adsorption sur le TiO <sub>2</sub> Degussa P25.....	84
IV.1.2. l'adsorption sur les TiO <sub>2</sub> Tiona PC.....	85
IV.1.3. Taux de recouvrement de la surface.....	86
IV.2. Disparition de l'IP à 365 nm en milieu aéré.....	87
IV.3. comparaison de l'activité photocatalytique du TiO <sub>2</sub> Degussa P25 et	
du ZnO.....	88
IV.4. Comparaison de l'analyse par spectroscopie UV et par CLHP.....	89
IV.5. Influence de quelque paramètre.....	90
IV.5.1. Influence de la concentration du catalyseur.....	90
IV.5.2. Influence de la concentration initiale .....	92
a) Modélisation de la cinétique de la photocatalyse.....	94
b) détermination des constantes k et K et du taux de recouvrement	95
IV.5.3. Cinétique de disparition de l'isoproturon par différent type de	97
TiO <sub>2</sub> .....	
IV.5.4. Influence du pH .....	99
IV.5.5. Influence des accepteurs d'électron.....	102

IV.5.5. 1. Influence du peroxyde d'hydrogène.....	103
IV.5.5. 2. Influence des persulfates.....	105
IV.5.6. Influence des anions.....	106
IV.5.7. Effet d'un piège à radicaux.....	109
IV.5.8. Effet de la température.....	111
IV.5.9. Influence du flux photonique.....	113
<b>Conclusion</b> .....	113
<b>V. ETUDE DE LA DEGRADATION DE L'ISOPROTURON PAR LES SELS DE FER (III) EN EN SOLUTIONS AQUEUSES</b> .....	115
V.1. Le fer (III) en solution aqueuse .....	115
Propriétés spectrales.....	115
VI.1.1. Evolution thermique des solutions de fer (III) .....	116
VI.1.1. 1. Influence de la concentration initiale en fer (III) .....	118
VI.1.2. Comportement photochimique des solutions de fer (III) ...	119
VI.1.2.1. Formation du fer(II) .....	121
VI.2. Etude thermique du mélange IP-fer (III) .....	123
VI.3. Effet de la concentration en Fe (III).....	124
Dosage du fer(II) .....	126
<b>VI. ETUDE DU MELANGE IP-FER(III)-TiO<sub>2</sub></b> .....	127
VI.1. Influence de la concentration de fer (III) ajoutée à la photocatalyse	128
<b>VII. COMPARAISON DES CINETIQUES DE DEGRADATION DE IP EN PRESENCE DE FER (III)</b> .....	129
<b>Conclusion</b> .....	130
<b>VIII . DEGRADATION DE L'ISOPROTURON PAR LE REACTIF DE FENTON ET PHOTO-FENTON</b> .....	132
VIII.1. Dégradation de IP par le réactif de Fenton .....	132
VIII.2. Dégradation de l'isoproturon par le réactif de Photo-Fenton.....	134
a) Irradiation à 365 nm.....	134
b) Irradiation à 254 nm.....	136
VIII. 3. Comparaison de la dégradation dans les systèmes Fenton et photo-Fenton.....	137
<b>Conclusion</b> .....	139

<b>IX. ETUDE ANALYTIQUE ET MECANISME REACTIONNEL.....</b>	<b>140</b>
IX.1. Etude analytique.....	140
IX.1.1. Analyse chromatographique du mélange réactionnel.....	140
IX.1.2. Identification des photoproduits par LC / MS.....	141
Evolution des photoproduits.....	156
IX.2. Mécanisme de dégradation.....	157
IX.2.1. En présence de fer (III) .....	157
IX.2.1.1. Formation du radical peroxyde et tétraoxyde.....	157
IX.2.1.2. Evolution de la molécule tétraoxyde.....	157
IX.2.2. En présence de TiO <sub>2</sub> .....	159
IX.2.2.1. Hydroxylation du cycle aromatique.....	159
IX.2.2.2. L'oxydation du méthyle en formyle et Formation de l'alcool.....	160
IX.2.2.3. Déméthylation .....	161
 <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	 <b>165</b>
 <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	 <b>167</b>
  <b>RESUMES</b>	  <b>179</b>

## INTRODUCTION

La croissance exponentielle de la population a obligé les scientifiques de trouver des solutions afin de produire des denrées alimentaires en quantité importante et qualité meilleure pour cela ils ont introduit de nombreuses molécules organiques dans le système aqueux par l'agriculture ; produits phytosanitaires , l'industrie, et les produits chimiques renverser dans la nature ont créé un nouveau problème connue sous le nom de « pollution environnementale » ; donc la solution prise n'était qu'un déplacement du problème.

La dite « pollution environnementale » représente une grande menace pour la flore et la faune en déséquilibrant les écosystèmes d'où la toxicité des polluants, leurs stabilités à la décomposition naturelle et leurs persistances dans l'environnement sont devenu d'un grand intérêt gouvernemental dans le monde entier <sup>[1]</sup>. Le devenir des herbicides dans l'environnement est déterminé par les facteurs biotiques et abiotiques. Les mécanismes abiotiques peuvent être de nature physique (volatilisation, adsorption sur le sol, lessivage...) ou de nature chimique (hydrolyse, oxydation et phototransformation). Les processus biotiques sont l'adsorption et la métabolisation par différents organismes vivants. Le contrôle des polluants organiques dans les eaux est devenu indispensable pour la mesure de la protection de l'environnement.

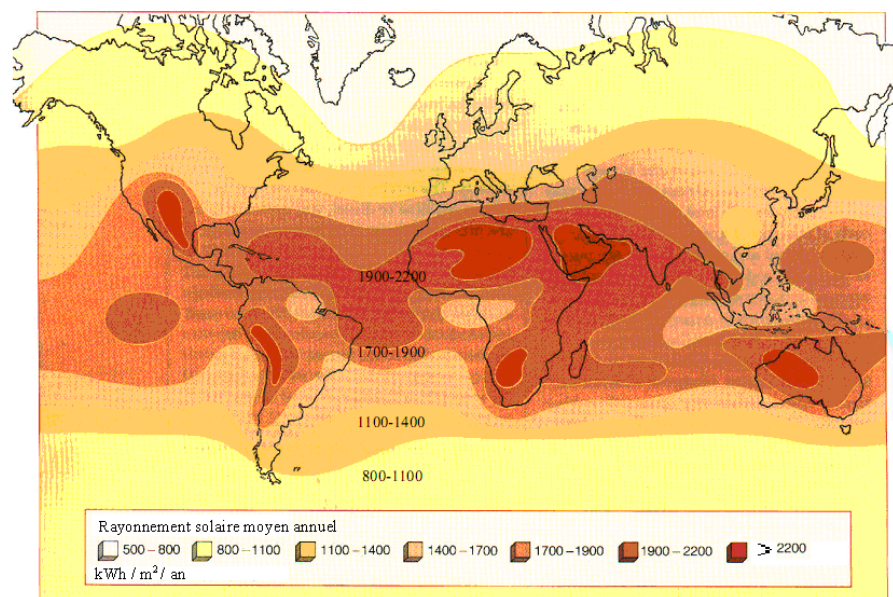
Depuis la découverte des herbicides en 1950, les phénylurées substituées sont devenu un groupe important et diversifié d'herbicides <sup>[2]</sup>. De nos jours 25 phénylurées sont commercialisées et sont utilisés contre les mauvaises herbes dans les cultures des céréales. Seulement 1 % de la quantité d'herbicides versés dans le sol pénètre au sein des plantes est peut être métabolisée principalement selon des réactions d'oxydation sur la fonction alkyle porté par le cycle ou l'azote terminal <sup>[3]</sup>. La portion de phénylurées adsorbées sur le sol est estimée par le coefficient de partage sol / eau  $K_{oc}$  varie de 1,07 à 2,58 <sup>[4,5]</sup> suivant les méthodes et le matériel utilisés, les études sur l'isoproturon et le diuron ont montré la tendance de ces herbicides à s'accumuler à la surface du sol ; cette adsorption n'est pas irréversible prouvé par l'existence des dans les eaux naturelles <sup>[6,7]</sup>.

En terme d'hydrolyse **El-Dib et Ally** <sup>[8]</sup> ont déterminé que la demi vie du monuron est supérieure à 4 mois en présence du tampon phosphate (pH= 5-9) à 20°C, la concentration initiale étant de  $2 \times 10^{-5}$  M. Les phénylurées persistent dans le sol jusqu'a



2 mois ou plus <sup>[9]</sup>, il sont directement ou indirectement toxiques pour les différents organismes. Ils ont une faible toxicité aiguë. Les principaux effets chroniques semblent consister à une tendance à l'anorexie et l'anémie <sup>[10]</sup>. Peu de publications sur la toxicité des métabolites. Toutefois certains produits potentiels de dégradation sont connus pour leurs risques carcinogènes (dérivés phénolique, aniline). Une étude faite sur la toxicité des produits de dégradation du diuron a prouvé que la toxicité des produits de N-démyétylation sont plus toxique que la molécule mère <sup>[11]</sup>. Beaucoup de travaux focalisant la dégradation par voie biologique. Les procédés d'oxydation avancée (POA) s'avèrent encore être les plus efficaces pour traiter les substances biorécalcitrantes. Ainsi que l'application du rayonnement solaire, vu les ressources naturelles ; comme la photodégradation fait référence à la dégradation par rayonnement solaire. L'intensité de ce rayonnement varie avec de nombreux facteurs y compris l'altitude, la saison le temps du jour, pollution et éclipse par le sol, les plantes, etc. Les études de la photodégradation des herbicides se font généralement sous irradiation par des lampes UV. Le taux de photodégradation déterminé dans le laboratoire peut surestimer l'importance de ce processus dans les champs.

Afin de juger la rentabilité de l'application de l'énergie solaire dans des sites spécifiques. Une étude a été réalisée pour estimer la distribution des ressources solaires dans le monde (**Figure (1)**) <sup>[12]</sup>, bien que l'irradiation solaire peut varier considérablement selon les microclimats etc.



**Figure (1) : Radiation solaire mondiale** <sup>[12]</sup>.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la photodégradation de l'isoproturon. L'originalité de ce travail repose sur la combinaison de deux photocatalyseurs largement étudiés, l'un en phase homogène (fer) et l'autre en phase hétérogène ( $\text{TiO}_2$ ).

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement photochimique de IP sous irradiation directe.

La deuxième partie porte sur la phototransformation de IP en phase homogène par les sels de fer :

- le fer ferreux (procédé de Fenton et photo-Fenton) : l'influence du rapport  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  sur les cinétiques de dégradations a été étudié ainsi que la longueur d'onde d'excitation.
- le fer (III) : la photodégradation a été réalisée avec plusieurs concentrations en fer (III).

La troisième a été consacrée à sa transformation photocatalysée par le  $\text{TiO}_2$ . L'effet de plusieurs paramètres a été abordé tel que : la concentration du semi conducteur, son type : *Degussa* P25 et la série tiona (PC50, PC100, PC105, PC500), la concentration du substrat, le pH, la température, les accepteurs d'électrons tel que le peroxyde d'hydrogène et les anions persulfates, les ions métalliques couramment existantes dans les eaux naturelles comme les chlorures, les nitrates et les sulfates et l'existence d'un piège à radicaux hydroxyle.

La quatrième partie a été consacré à la photodégradation de IP par le système combiné  $\text{TiO}_2 + \text{fer(III)}$ .

Nous avons effectué une étude analytique par LC/MS afin d'identifier les photoproduits et proposé un mécanisme réactionnel.

## I.1. INTRODUCTION : PROCEDES D'OXYDATION AVANCEES

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\cdot$ ) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des  $\text{HO}\cdot$ . Les radicaux libres  $\text{HO}_2\cdot$  et leur base conjuguée  $\text{O}_2^-$  sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyle libres <sup>[13]</sup>. Les radicaux hydroxyle ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (**Tableau I.1**), car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- Ne pas induire de pollution secondaire,
- Ne pas être toxiques,
- Ne pas être corrosifs pour les équipements,
- Etre le plus rentables possible,
- Etre relativement simple à manipuler.

On comprend aisément pourquoi des oxydants puissants comme  $\text{XeF}$ ,  $\text{OF}_2$  et  $\text{H}_4\text{RnO}_6$ , ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités sous formes réduites et leur propension à former des trihalométhane cancérogènes avec les matériaux organiques <sup>[14]</sup>. Ainsi seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène : ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sont attractifs pour les traitements de l'eau. Les différents procédés reposant sur  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}\cdot$ ,  $\text{O}$  et  $e^-$  et sont regroupés dans la **Figure I.1**.

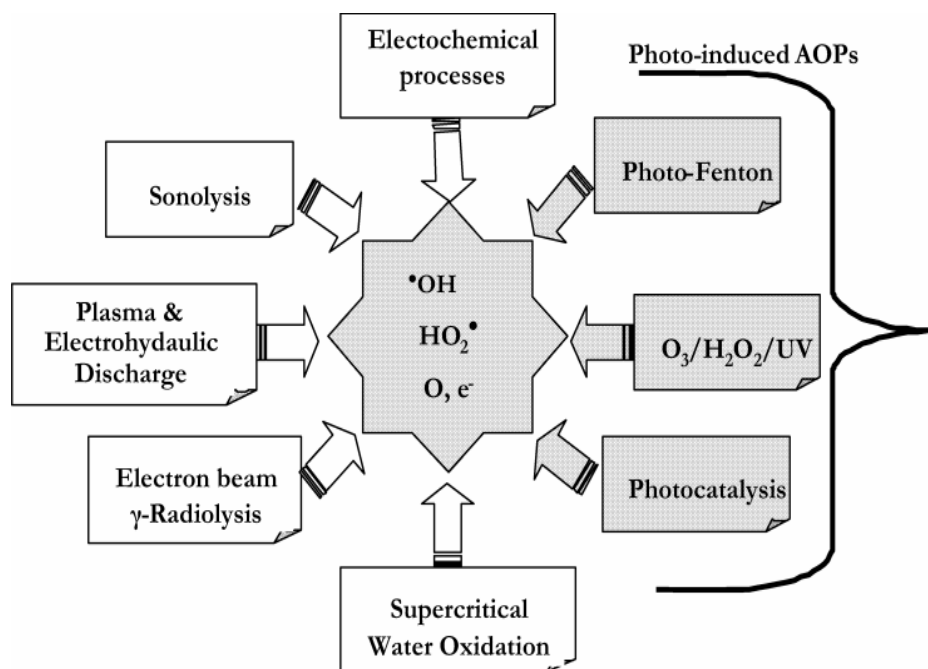


Figure I.1 : les différent POA.

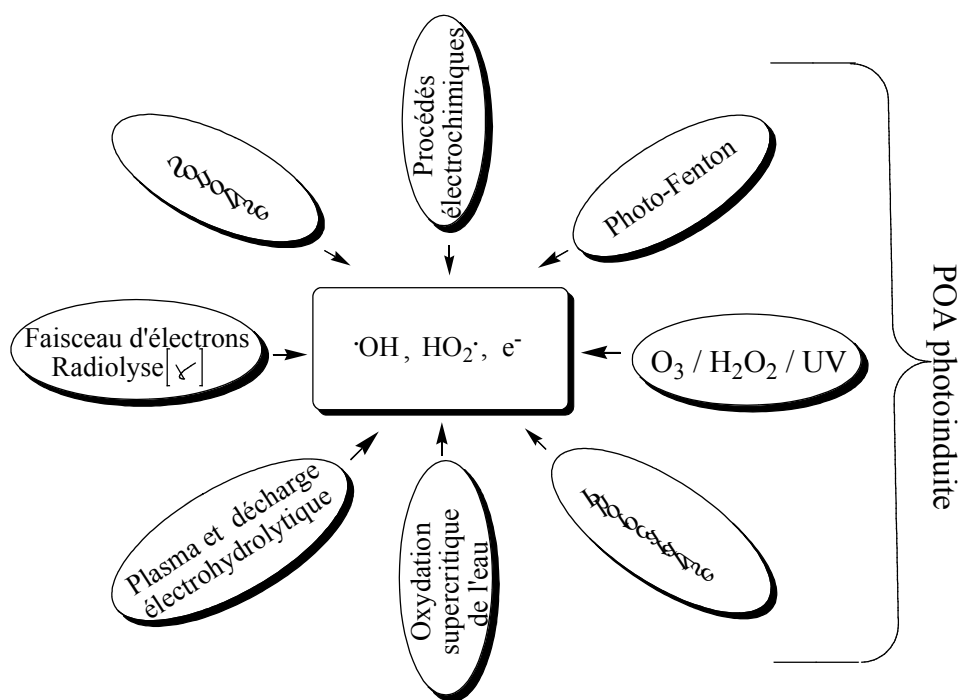
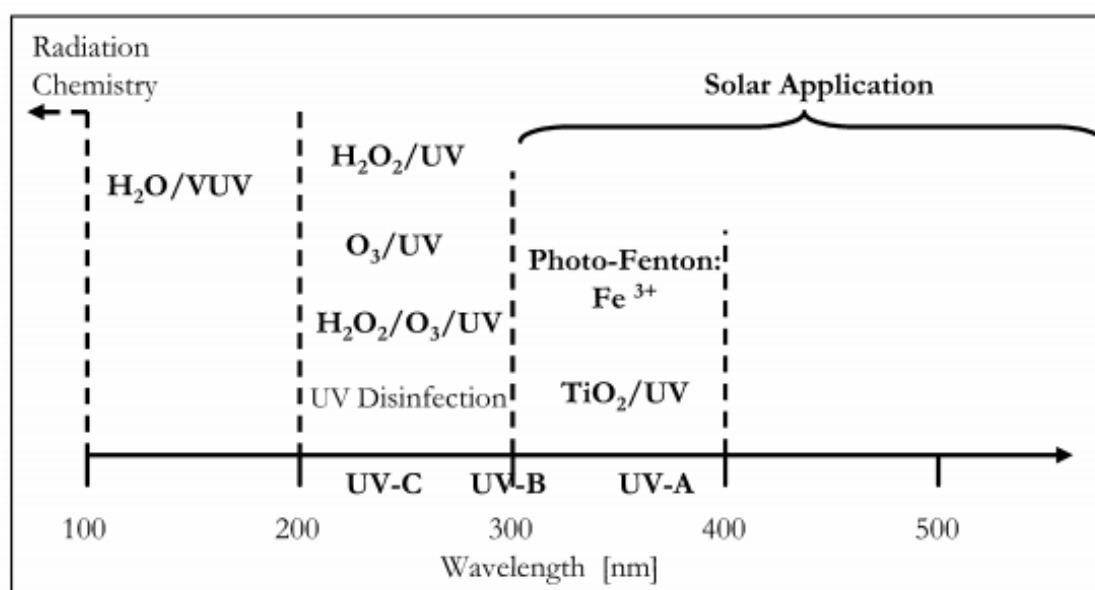


Tableau I.1 : Potentiel d'oxydoréduction ( $E^\circ$ ) d'agents oxydants en milieu acide pH=0 (T=25°C).

Réaction rédox	E° (V/ENH) (pH=0)
$\text{XeF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$2\text{OF}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
<b><math>\text{HO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>2,7</b>
<b><math>\text{HO} + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}^-</math></b>	<b>2,33</b>
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^+$	1,76
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques. C'est pour cette raison que la partie la plus importante de notre thèse est consacrée aux procédés d'oxydation avancée photochimiques homogènes et hétérogènes. Le domaine d'application des POA se situe dans le domaine de longueur d'onde entre 200 et 700 nm (UV. et visible), comme c'est montré à la **figure I.2**.



**Figure I.2:** Classification des POA selon la longueur d'ondes spectral d'excitation.

## I.2. LES RADICAUX HYDROXYLE

Le radical hydroxyle est l'un des plus fort oxydant parmi ceux basés sur l'oxygène (**Tableau I.1**) ( $E^\circ = 2,7 \text{ V/ENH}$ )<sup>[3]</sup>. En milieu alcalin fort, les radicaux  $\text{HO}^\cdot$  existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène  $\text{O}^\cdot$  ( $\text{pKa} = 11,9$ )<sup>[15]</sup> réagissant plus lentement par attaque nucléophile. Pour les pH acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile.



Les radicaux hydroxyle sont produits dans les POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits phytosanitaires et colorants<sup>[16-25]</sup> ...etc. Ces oxydants comme nous pourrons le voir au cours des paragraphes suivants, réagissent avec des constantes cinétiques de réaction très élevées sur les composés organiques (de l'ordre de  $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les aromatiques) et conduisent dans la plupart des POA jusqu'à la minéralisation des polluants.

### I.2.1. MÉCANISMES DE DÉGRADATION PAR LES RADICAUX HYDROXYLE

L'objectif des procédés d'oxydation avancée est la minéralisation de la matière organique, c'est-à-dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique une minéralisation complète n'est pas demandée excepté pour des matériaux extrêmement dangereux comme le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin<sup>[26]</sup>. Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifié et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements microbiologiques.

Les radicaux hydroxyles de nature électrophile <sup>[27-29]</sup> sont des réactifs non sélectifs qui réagissent sur le substrat selon trois types de réaction :

- Abstraction d'atome d'hydrogène :



- Transfert électronique :



- Addition électrophile :



Les réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène par HO $\cdot$  sont reconnues pour être d'un ou deux ordres de magnitude inférieurs aux réactions d'addition et de transfert électronique <sup>[30]</sup>. Etant donné qu'une partie de cette étude traite de la compréhension des mécanismes de dégradation de l'isoproturon par les radicaux hydroxyles, les trois types de réactions seront détaillés dans les paragraphes suivants avec une attention particulière pour l'addition électrophile des radicaux HO $\cdot$  sur les noyaux aromatiques, qui reste la voie principale de réaction.

### 1.2.1.1. Addition électrophile sur les noyaux aromatiques

Les radicaux hydroxyle attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes. Il est possible de prédire le site d'hydroxylation pour les composés aromatiques substitués en utilisant les règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique (**Tableau I.2**). Ainsi l'attaque sera plus rapide et orientée en ortho et para sur les noyaux substitués par des groupements activants (-OH, -NR<sub>2</sub>) que sur des groupements désactivant orienteur *mé*ta (-NO<sub>2</sub>, -COOR) <sup>[31]</sup>.

**Tableau I. 2 :** Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de

substitution électrophile sur le noyau aromatique <sup>[32]</sup>.

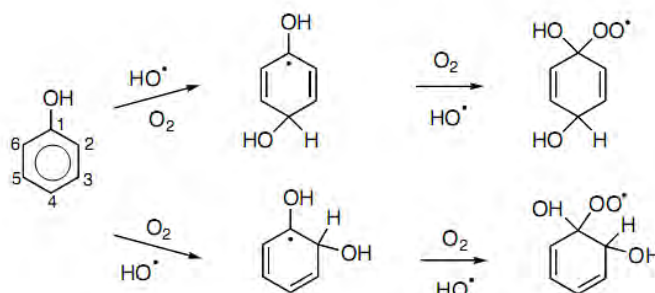
Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
<i>Activants modérés et forts</i>	<i>Désactivants forts</i>
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub> , -NHCOR, -OH, -OR	-NO <sub>2</sub> , -CF <sub>3</sub> , -NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -COOH, -COOR, -COR, -SO <sub>3</sub> H, -CN
<i>Activants faibles</i>	
Alkyle, phényle	
<i>Désactivants faibles</i>	
-F, -Cl, -Br, -I	

Le mécanisme de réaction des radicaux hydroxyle avec des benzènes substitués (ArX) a été décrit à la fois en l'absence et en présence d'oxygène <sup>[32, 33]</sup>. Pour illustrer les réactions des radicaux hydroxyle sur des benzènes substitués, nous avons choisi de traiter le cas simple du phénol. Une description complète du mécanisme d'oxydation contenant tous les produits intermédiaires est inenvisageable à cause de la trop grande quantité de réactions impliquées. Les sous-produits de l'oxydation du phénol se déclinent en : polyhydroxybenzène / quinone, produits de rupture du noyau aromatique et produits de polymérisation.

### A. Polyhydroxybenzène

Dans le cas des substrats aromatiques portant un substituant électrodonneur (orienteur ortho, para), la première étape de l'oxydation passe par la formation de radicaux 1,2 et 1,4 hydroxycyclohexadienyle (HCHD) après addition des HO<sup>•</sup> sur le noyau aromatique <sup>[34-36]</sup>. Dans l'exemple du phénol présenté (**Figure I. 3**), les deux radicaux formés sont le 1,2 et la 1,4 dihydroxycyclohexadienyl (DHCHD). La formation du 1,3 DHCHD n'est pas discutée dans la littérature, probablement parce que ce radical est très peu stable.

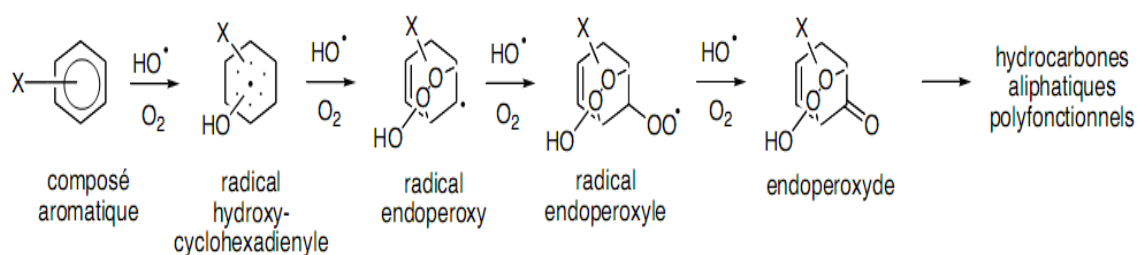




**Figure I.3:** Production de radicaux 1,2 et 1,4-dihydroxycyclohexadienyle par oxydation radicalaire ( $\text{HO}^\bullet$ ) du phénol.

Les radicaux DHCHD peuvent être impliqués dans des réactions de décomposition variées : déshydratation pour donner des radicaux cations, dimérisation, etc. En présence d'agents oxydants tels que  $\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , les radicaux

DHCHD sont rapidement convertis en leurs radicaux endoperoxyalkyl et endoperoxyyle correspondant par addition réversible d'oxygène (**Figure I.4**)<sup>[37-41]</sup>.



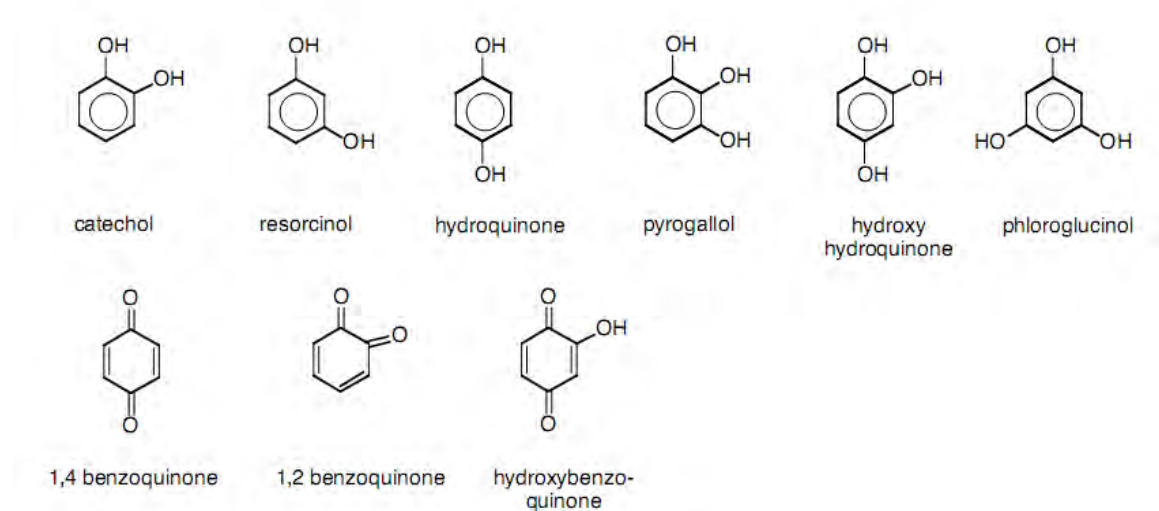
**Figure I.4 :** Attaque du radical hydroxyle et de l'oxygène sur un composé aromatique substitué.

Si les concentrations en réactifs ne sont pas limitantes, les produits organiques peuvent être complètement convertis en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et sels minéraux.

L'oxydation du radical dihydroxy cyclohexadienyl peroxy (DHCHDP) 1,2 donne du catechol après élimination de  $\text{HO}_2^\bullet$  et celle du 1,4, de l'hydroquinone après

décomposition d'un tétraoxyde obtenu par dimérisation de deux radicaux DHCHDP-1,4 [42].

L'hydroquinone et le catéchol sont à leur tour convertis en trihydroxybenzènes et produits d'ouverture de cycle. Ces mécanismes ne sont pas discutés ici, car trop complexes et sans intérêt particulier pour cette étude, mais les sous-produits intermédiaires di- et trihydroxylés les plus fréquemment rencontrés pour le phénol sont représentés (**Figure I.5**).

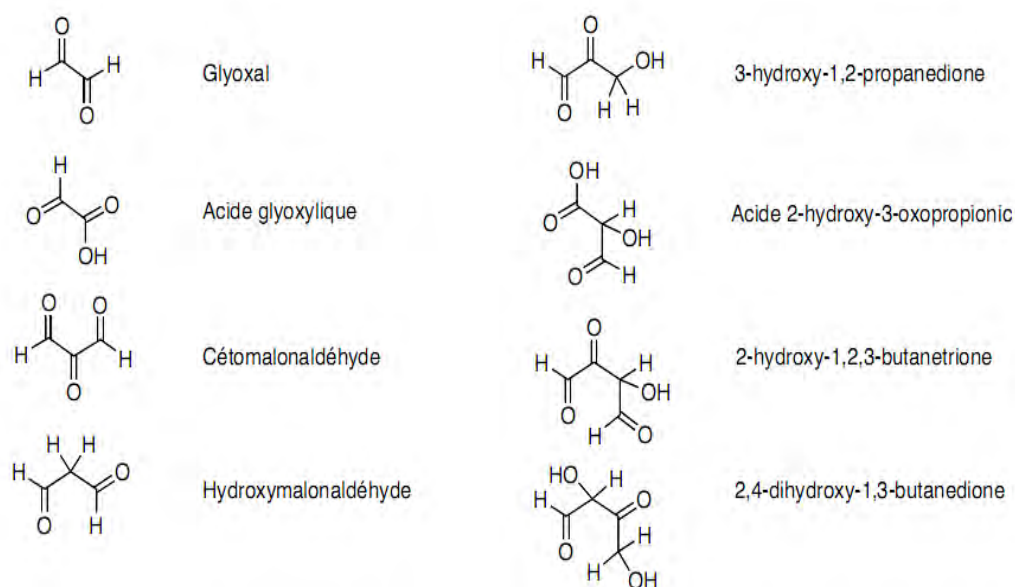


**Figure I.5:** Polyhydroxybenzènes et quinones produits par oxydation du phénol.

Les quinones dérivent de l'oxydation des polyhydroxybenzènes : l'hydroquinone pour la 1,4 benzoquinone et le catéchol pour la très instable 1,2 benzoquinone. L'hydroxybenzoquinone est produite par hydroxylation de la 1,4 benzoquinone ou oxydation partielle de l'hydroxyhydroquinone. L'augmentation du nombre de groupes hydroxyle attachés au noyau benzénique diminue fortement la stabilité à l'oxydation des hydroxybenzènes [43]. Ainsi des benzènes fortement hydroxylés ne sont probablement pas obtenus dans des conditions très oxydantes.

## B. Produits de rupture du noyau

La formation des polyhydroxybenzènes est mentionnée comme étant une réaction qui ouvre les noyaux aromatiques mais cet aspect des réactions d'oxydation avec le réactif de Fenton est très complexe et a été peu étudiée. Le noyau benzénique est fragilisé par ses substituants hydroxylés électroattracteurs. Sous l'oxydation continue des HO<sup>•</sup> et de O<sub>2</sub>, le noyau aromatique se rompt et libère des hydrocarbures aliphatiques insaturés C6 et porteurs de groupes polyfonctionnels (carboxyle, aldéhyde, carbonyle ou alcool). La formation des aliphatiques C6 est suivie d'une fragmentation en dérivés à chaîne carbonée plus petite. Les composés observés sont des hydrocarbures saturés et insaturés C1 - C6 porteurs de groupes polyfonctionnels carboxyle-, aldéhyde-, cétone- ou alcool- (**Figure I.6**)<sup>[44]</sup>.

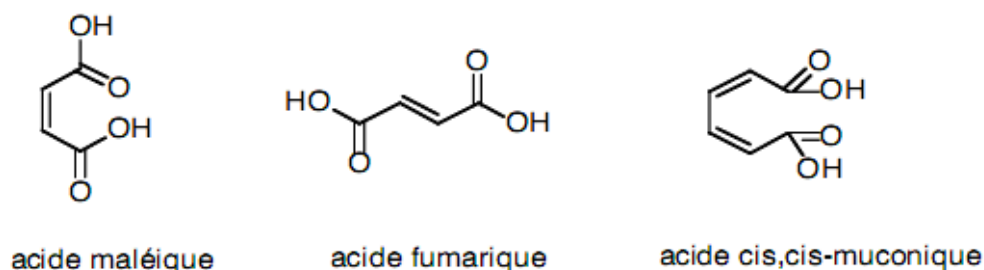


**Figure I.6:** Hydrocarbures polyfonctionnels saturés C2, C3, et C4 produits par oxydation radicalaire du phénol en présence de O<sub>2</sub>.

En milieu oxydant les groupes fonctionnels alcools sont convertis en aldéhyde, tandis que les aldéhydes sont oxydés en acides carboxyliques. Les acides susceptibles d'être formés se scindent en quatre groupes : les acides mono- et di- carboxyliques saturés et insaturés (**Figure I.7**). Ainsi les acides carboxyliques maléique, oxalique,

glyoxylique et formique sont les ultimes sous-produits obtenus avant minéralisation complète en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [45-49].

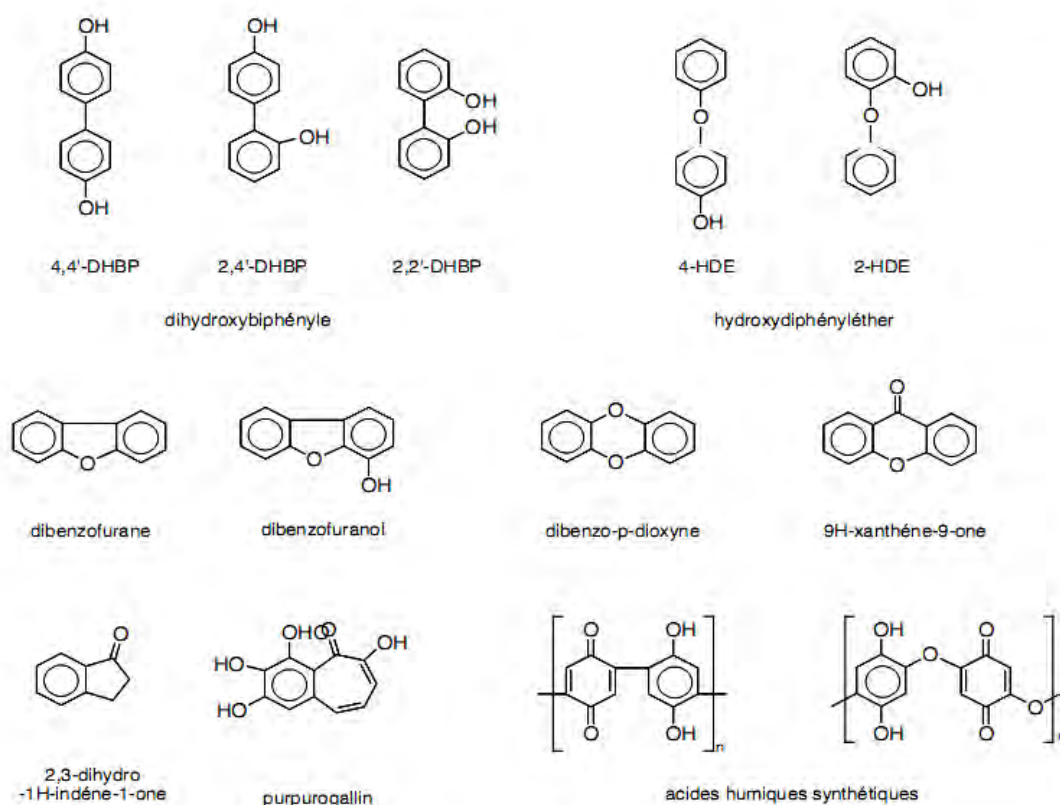
### Acides dicarboxyliques insaturés



**Figure I.7 :** Acides carboxyliques produits par oxydation du phénol.

### C. Produits de polymérisation

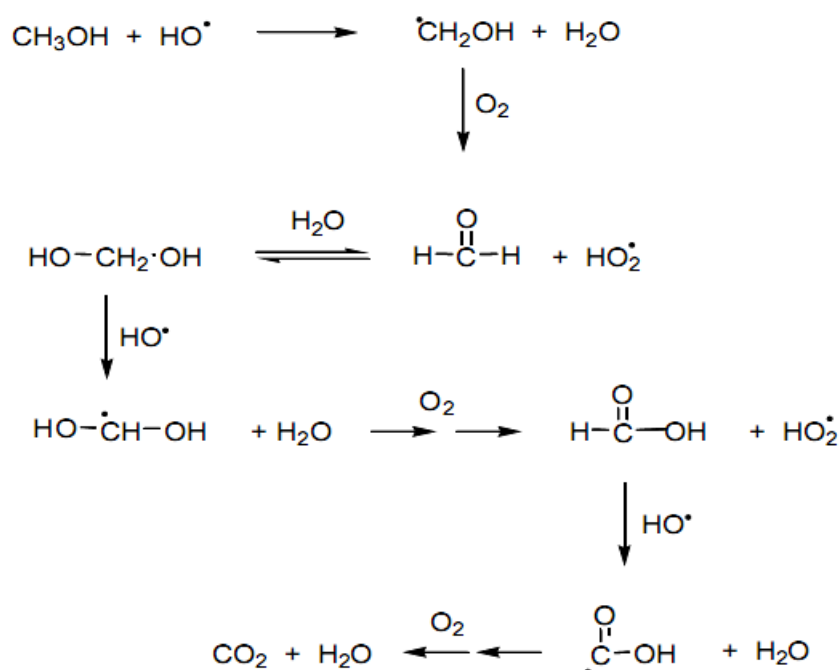
Les radicaux phenoxy formés à partir du phénol peuvent se recombiner entre eux et engendrer des sous-produits secondaires de dimérisation en l'absence de  $\text{O}_2$  (Figure I.8) [44]. Ainsi le couplage moléculaire de deux radicaux phénol est à l'origine des composés dihydroxybiphényl (DHBP) tandis que les hydroxydiphénylether (HDE) proviennent de la dimérisation des radicaux dihydroxyhexadienyl. Le purpurogallin quant à lui est obtenu par dimérisation dipolaire de l'ortho-quinone du pyrogallol. Les produits de condensation multi-noyaux: dibenzofurane, dibenzofuranol, dibenzo-p-dioxyne, 9H-xanthène-9-one, 2,3-dihydro-1H-indène-1-one sont formés suite à une oxydation supercritique du phénol. Les produits de polymérisation également appelés "acides humiques synthétiques" consistent en un assemblage des unités monomères hydroquinone, et hydroxybenzoquinone. Ces molécules plus difficiles à dégrader sont également beaucoup plus toxiques que les phénols, en particulier les benzofuranes et les dioxynes.



**Figure I.8:** Produits de polymérisation formés pendant l'oxydation du phénol.

### I.2.1.2. Abstraction d'atomes d'hydrogène

Les radicaux hydroxyles peuvent également oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Les oxydations successives aboutissent à la formation de liaisons insaturées et de radicaux hydroperoxyde. Le mécanisme d'abstraction d'hydrogène du méthanol est donné en exemple (**Figure I.9**). Ici des étapes successives d'abstraction d'hydrogène se combinent à la réaction avec l'oxygène moléculaire pour aboutir à du formaldéhyde, de l'acide formique et finalement  $\text{CO}_2$  <sup>[50]</sup>.

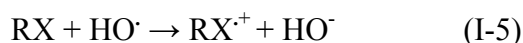


**Figure I.9:** Mécanisme d'abstraction d'atome d'hydrogène sur le méthanol.

### I.2.1.3. Transfert électronique

Le mécanisme de transfert électronique (**Eq. I-3**) n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions engendrent des

radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxy, qui en retour initient des réactions en chaîne de dégradation oxydative se terminant par la production de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .



## I.3. PHOTOLYSE DIRECTE

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules

passent à un état excité et cet excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui entraînent : (i) des modifications physiques : processus de désactivation radiatifs (fluorescence) ou non radiatifs (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un état excité à un autre état d'énergie inférieure) ; (ii) des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif, par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

Cependant, la photodégradation est lente. Par exemple, il faut 10 jours pour diminuer de 50% une solution d'acrinathrin à 50 mg/L. Une solution de 100 mg/L de pentachlorophénol, à pH 7,3 est décomposée de moitié en 48 heures. Bien que les vitesses de réaction photolytique soient différentes d'une solution à l'autre.

#### I.4. PHOTOLYSE EN PRESENCE DU PEROXYDE D'HYDROGENE (système $H_2O_2$ / UV)

Le couplage  $H_2O_2$  / UV a été utilisé pour la première fois par Koubeck <sup>[51]</sup> pour la détoxification des eaux. La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière UV à des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm menant à la photolyse de la molécule  $H_2O_2$ . Le mécanisme le plus accepté est la rupture homolytique de la liaison O-O sous effet d'UV et la formation de deux radicaux hydroxyles. (1) <sup>[52,53]</sup> :

Selon la valeur de pH, un équilibre est établi entre la forme moléculaire et la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène.

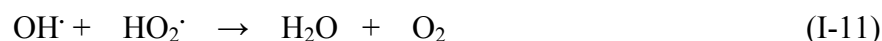
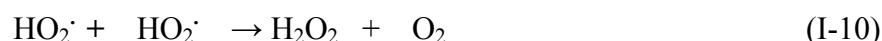


Lorsque le pH est inférieur au  $pK_a = 10,8$  à  $25^\circ C$  du peroxyde d'hydrogène, la forme moléculaire  $H_2O_2$  est prédominante. Par contre à des pH supérieurs, c'est la forme anionique  $HO_2^-$  qui prédomine.

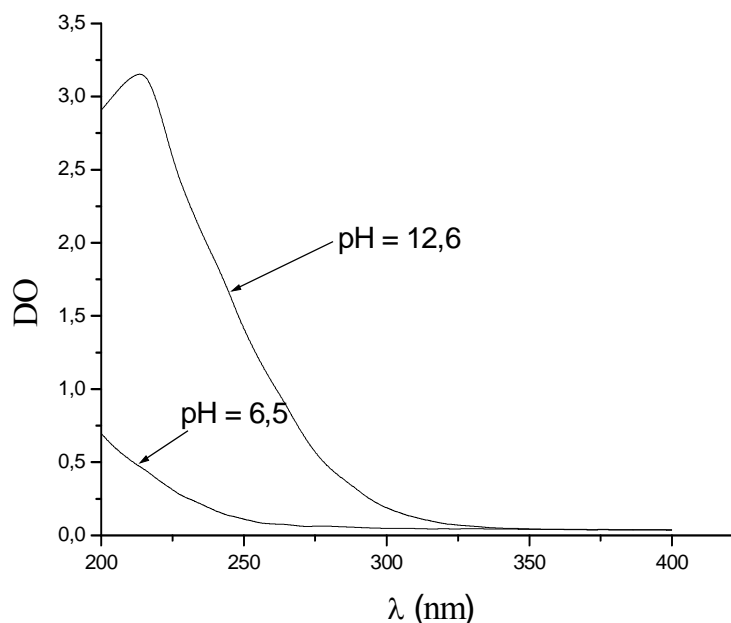
L'irradiation d'une solution de peroxyde d'hydrogène diluée à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm, conduit à la formation de radicaux hydroxyle par coupure homolytique de la liaison O-O comme première étape (Eq. (I-6)).

Les radicaux hydroxyle, entités très réactives, peuvent réagir avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou avec des composés minéraux ou organiques présent dans le milieu.

Dans le cas où aucun composé autre que  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'est présent dans le milieu, les radicaux  $\text{OH}\cdot$  initient une chaîne de réactions radicalaires suivant le schéma réactionnel proposé par Harber et Willstar <sup>[54]</sup>.



Il est à noter que la vitesse de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus rapide en milieu fortement basique ( $\text{pH} > 10$ ) qu'en milieu moins basique ( $\text{pH} < 10$ ) car le coefficient d'extinction molaire de la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène ( $\text{HO}_2\cdot$ ) à  $\lambda = 253,7$  nm ( $\epsilon = 240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) est nettement plus élevé que celui de la forme moléculaire  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (**Figure I.10**).



**Figure I.10:** Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène.



La vitesse de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut être affectée par la présence de composés organiques ou minéraux absorbant dans le même domaine de longueur d'onde que  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En effet, dans ce cas les photons incidents peuvent réagir soit avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  soit avec les composés absorbants présents et le flux photonique disponible pour  $\text{H}_2\text{O}_2$  devient plus faible.

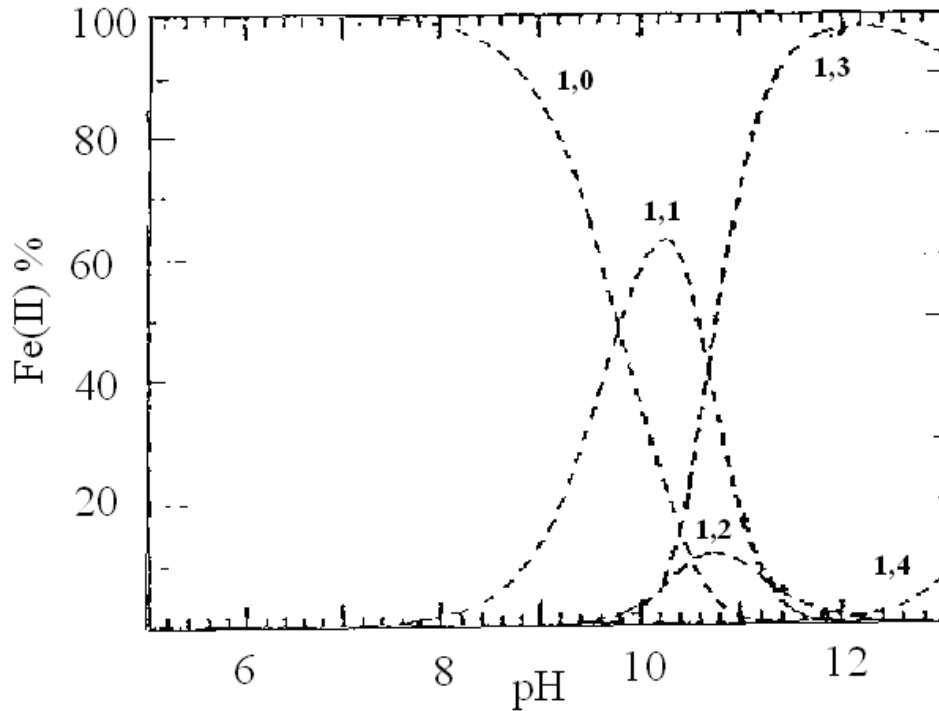
Par contre dans le cas où les composés organiques ou minéraux présent dans la solution n'absorbent pas dans le même domaine de longueurs d'ondes que  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La première étape de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne sera pas affectée. Les radicaux  $\text{OH}^\cdot$  produits peuvent alors réagir soit avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  soit avec les composés présents.

Le système  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV présente les inconvénients suivants :

- L'efficacité du système exige l'utilisation d'une courte longueur d'onde <sup>[55]</sup>.
- Les eaux polluées contiennent généralement des composés qui absorbent la lumière UV tel que les produits aromatiques. Ce qui augmente le coût du système.
- N'est pas applicable pour les traitements in situ.
- De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la présence de consommateurs de radicaux ( $\text{H}_2\text{O}_2$  lui-même en forte concentration <sup>[56]</sup>).

## I.5. PROCÉDÉ FENTON ( $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ )

**Fenton** décrit à la fin du 19<sup>e</sup> siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide <sup>[57]</sup>, mais son application tant que procédé d'oxydation n'a été effectué qu'en 1960 <sup>[58]</sup>. Le procédé Fenton est connu comme très efficace pour le traitement des eaux polluées, La réaction de Fenton génère les radicaux hydroxyle espèces très réactifs responsables de la destruction des polluants organiques. La **figure I.11**, montre les pourcentages à l'équilibre des espèces de fer (II), en fonction du pH à 25°C.



**Figure I.11 :** Distribution des différentes espèces d'hydrolyse du fer (II) ( $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ) en fonction du pH <sup>[59]</sup>.



L'oxydation de l'ion ferreux conduit au fer ferrique qui s'hydrolyse facilement en de nombreuses espèces connues.

Le potentiel normal d'oxydoréduction du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est de 0,78 volts à  $\text{pH} = 0$ . Ce potentiel est constant tant que l'hydroxyde ferrique ne précipite pas, c'est à dire tant que le  $\text{pH}$  reste inférieur à une certaine limite  $\text{pH}_2$ , dépendant de la concentration et qui est liée au produit de solubilité  $K_{S_2}$  de l'hydroxyde ferrique.

$$\text{pH}_2 = 14 + \frac{1}{3} \frac{K_{S_2}}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{I-53}) \quad K_{S_2} = 10^{-38} \quad \text{à } 25^\circ \text{C}.$$

La **figure I.12** montre la courbe de variation du potentiel du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en fonction du  $\text{pH}$ .

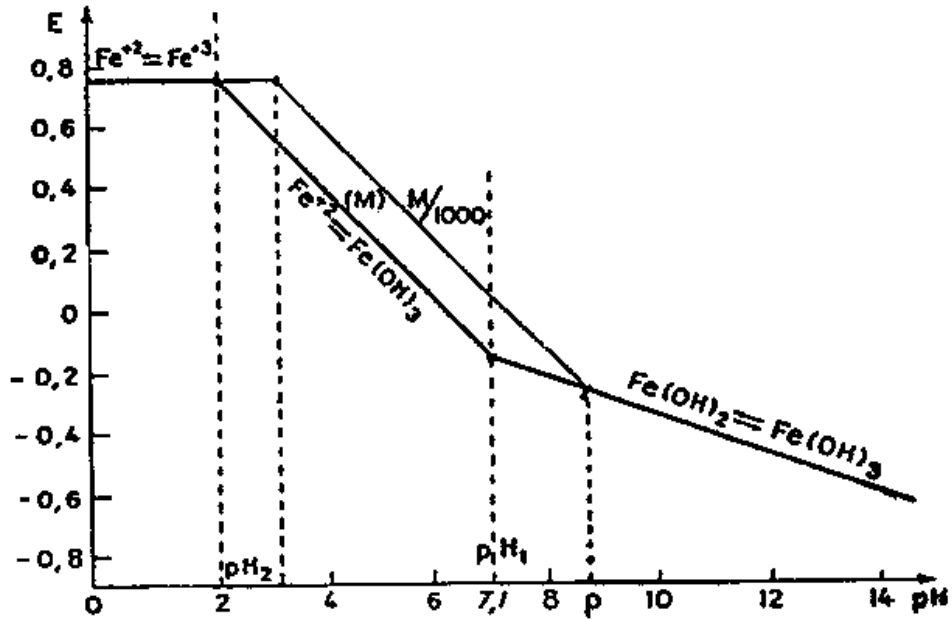


Figure I.12 : Variation du potentiel  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en fonction du pH [60].

Les sels ferreux ne se conservent pas à l'air. Cette oxydation, déjà lente normalement, devient pratiquement nulle si le sel ferreux est parfaitement pur. En milieu neutre ou alcalin, le potentiel  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est très bas: l'hydroxyde ferrique n'est plus oxydant. Par contre, l'hydroxyde ferreux devient très réducteur.

### I.5.1. Choix du rapport $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$

Le réactif de Fenton consiste à un mélange du peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux assurant la production des radicaux hydroxyle [61-63]. Les ions ferreux initie et catalyse la décomposition de l'eau oxygénée en donnant des radicaux hydroxyle. La génération de ces radicaux engendre des réactions complexes dans les solutions aqueuses :



$$k = 55 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [64]$$



$$k = 3,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [67]}$$

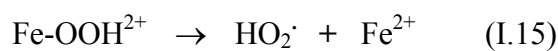
Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- (i) Les radicaux hydroxyles produits dans l'équation ((Eq. I.23) réagissent très rapidement,
- (ii) Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement, à
- (iii) Les produits finaux ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

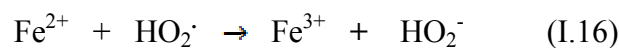
Les ions ferriques formés décomposent à leurs tours le peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène. Les ions ferriques et les radicaux hydroxyle sont aussi formés selon les équations (I.4) et (I.15):



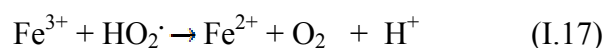
$$K_3 = 0,001 - 0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [65]}$$



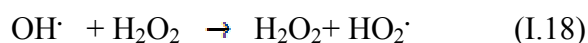
Il est à noter que la réaction du peroxyde d'hydrogène avec les ions ferriques est référée tant que réaction Fenton ((Eq. I.14 et I-15) [65, 66].



$$k_5 = 1,3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{à pH} = 3 \quad \text{[69]}$$



$$K_6 = 1,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{à pH} = 3 \quad \text{[69]}$$



$$K_7 = 3,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [67]}$$

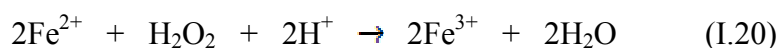
Comme il a été montré à l'équation (**Eq. I.18**) le peroxyde d'hydrogène peut jouer le rôle d'un pige à radicaux hydroxyle et celui de l'initiateur de la réaction Fenton (**Eq. 12**).

Les radicaux hydroxyle peuvent oxydés les molécules organiques (RH) par arrachement d'un proton et production du radical (R $\cdot$ ) espèce très réactif peut contribuer à l'oxydation à son tour <sup>[23, 68, 69]</sup>.

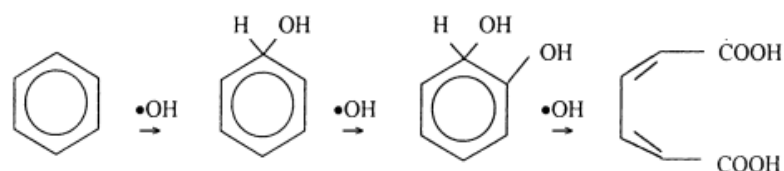


Avec un faible rapport  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ , seuls les réactions (**Eq. I.12** et **I.13**) sont prépondérantes. Avec l'augmentation de ce rapport, la suite des réactions est déterminée par la compétition entre l'ion fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pour réagir avec les radicaux hydroxyle (**Eq. I.13** et **I.14**), il est à noter que  $k_7 = 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $k_2 \gg 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  la réaction (**I-18**) ce pace que avec un rapport  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  encore plus élevés, les réactions de hydroperoxyde (**Eq. I.16** et **I.17**) prédominent avec production d'oxygène.

Un rapport  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  faible, la réaction globale, somme des réactions **I.12** et **I.13** peut s'écrire <sup>[70]</sup>:



Cette équation suggère que la présence de  $\text{H}^+$  est nécessaire pour la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , afin de produire la quantité maximum de radicaux hydroxyle. Les études précédentes de Fenton ont prouvé que la valeur optimale du pH est près de 3 <sup>[71]</sup>. En présence des substrats organiques (RH), un excès d'ion ferreux et à pH bas, les radicaux d'hydroxyle peut s'ajouter sur l'anneau aromatique ou hétérocyclique (aussi bien qu'aux liens insaturés des alcènes ou des alcynes).

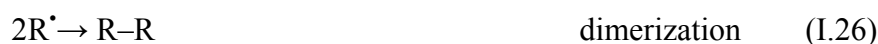


**Figure I.13** : Attaque des radicaux hydroxyle sur l'anneau aromatique

Une abstraction d'un atome d'hydrogène initie l'oxydation radicalaire en chaîne <sup>[72, 73]</sup> :

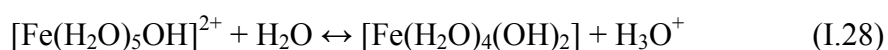
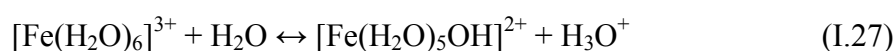


Les radicaux organiques libres produits dans la réaction ((Eq. 21) peuvent être oxydés par  $\text{Fe}^{3+}$ , réduit par  $\text{Fe}^{2+}$ , ou dimérisé selon les réactions suivantes <sup>[74]</sup>:

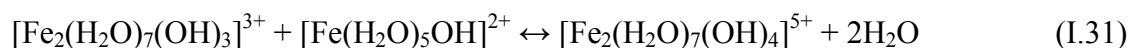
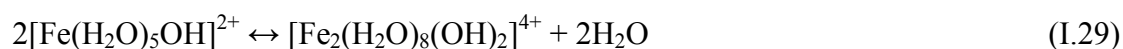


La séquence d'équations : I.12, I.13, I.21 et I.24 constitue l'arrangement actuel admis pour la chaîne de réactions de Fenton.

Les ions ferriques produits dans les réactions redox ci-dessus ((Eq. I.19 et I.20) réagissent avec les ions l'hydroxyle pour former les complexes ferriques de hydroxylé <sup>[13, 23]</sup> selon :

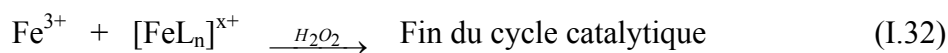


Pour pH 3 et 7, les complexes ci-dessus deviennent :



Ce qui explique les possibilités de coagulation du réactif de Fenton. Selon le rapport  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ . Quand la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  est en excès par rapport à celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le traitement tend à avoir l'effet de la coagulation chimique. Quand les deux taux sont inversés, le traitement tend à avoir l'effet de l'oxydation chimique. La réaction (**Eq. I.24**) est en concurrence avec la réaction de finalisation de chaîne (**Eq. I.13**) et la réaction de propagation (**Eq. I.21**). Cette concurrence pour le radical d'hydroxyle entre  $\text{Fe}^{2+}$ , le RH et le  $\text{Fe}^{3+}$  mène à la décomposition non productive du peroxyde d'hydrogène ce qui limite le rendement de composés organiques (oxydés) hydroxylés. Par conséquent, le rapport stoechiométrique entre  $\text{Fe}^{2+}$ , RH et  $\text{Fe}^{3+}$  doit être établi pour maximiser l'efficacité du processus de dégradation.

Le réactif de Fenton a un inconvénient majeur, particulièrement quant à la minimalisation complète du polluant est le bute du traitement. En effet les intermédiaires carboxyliques ne peuvent pas être dégradés et les acides dicarboxilique (L) sont connus pour former les complexes stables avec le fer, empêchant toute autre réactions avec le peroxyde. Par conséquent le cycle catalytique du fer s'arrête avant que la minimalisation totale soit accomplie :



## I.6. PROCÉDE PHOTO-FENTON (SYSTÈME $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$ )

Dans le cas du réactif de Fenton, l'irradiation avec une lumière d'une longueur d'onde jusqu'à 580 nm (UV et lumière visible) permet d'améliorer les vitesses

d'oxydation. Cette amélioration résulte d'une régénération photoinduite du fer ferreux <sup>[23]</sup> et de l'existence d'une voie réactionnelle supplémentaire. Cette dernière conduit à la production de radicaux hydroxyle sans pour autant consommer du peroxyde d'hydrogène :



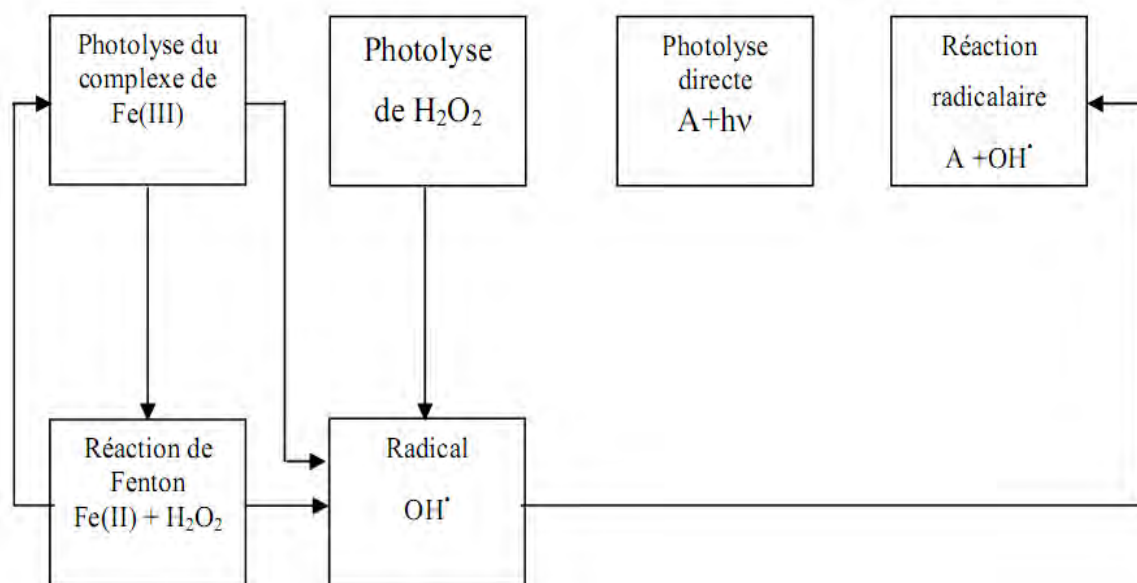
Le peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm pour induire la formation du radical hydroxyle Comme pour le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Le rendement quantique de photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est égal à 1 à 254 nm. Ces valeurs ne sont pas fonction du pH. Bien que le rendement quantique de formation de HO<sup>•</sup> par photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\Phi = 1$ ) soit beaucoup plus élevé que par photoréduction de Fe(III) ( $\Phi \approx 0.07$  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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 254 nm (Fe(III) :  $\epsilon \approx 1500$  à  $3500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :  $\epsilon \approx 18,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Lors de la mise en œuvre du procédé photo-Fenton, nous pouvons considérer que les principales voies de production de HO<sup>•</sup> seront (**Figure I.14**) :

- Photoréduction directe du Fe(III),
- Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec les ions Fe(II) formés par photoréduction du Fe(III).





**Figure I.14** : Schéma des réactions chimiques lors la réaction de Photo-Fenton <sup>[70]</sup>  
A est le micropolluant à dégrader

Il est à noter que la le pH optimal pour le système Phto-Fenton est entre 2 et 3,2 qui est limite de solubilité du fer (III). La **Figure I.15** montre la concentration de fer(III) en solution par rapport au pH à 25C.

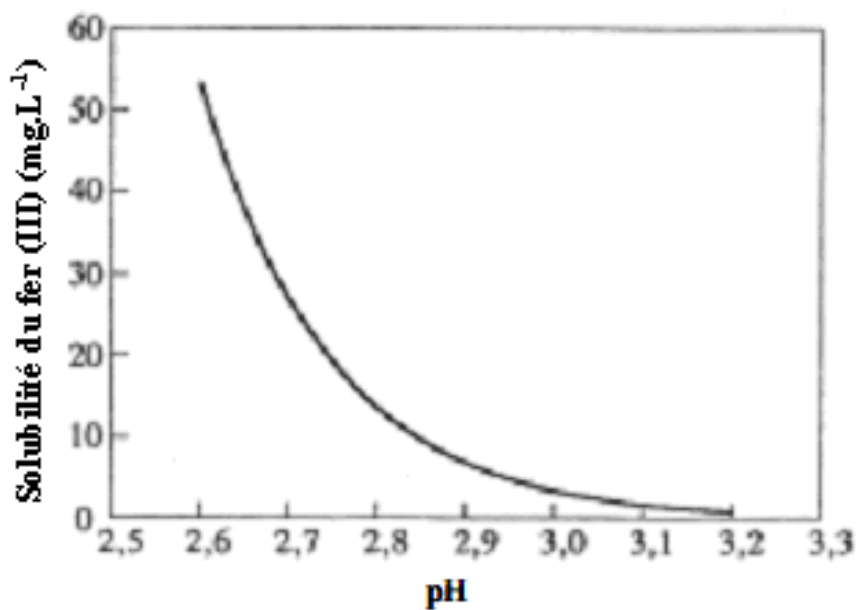


Figure I.15 : Solubilité du fer (III), en fonction du pH à 25°C.

Un grand intérêt est donné à la réaction Photo-Fenton, ceci est illustré sur La Figure I.16 par le nombre des travaux de recherches publiés.

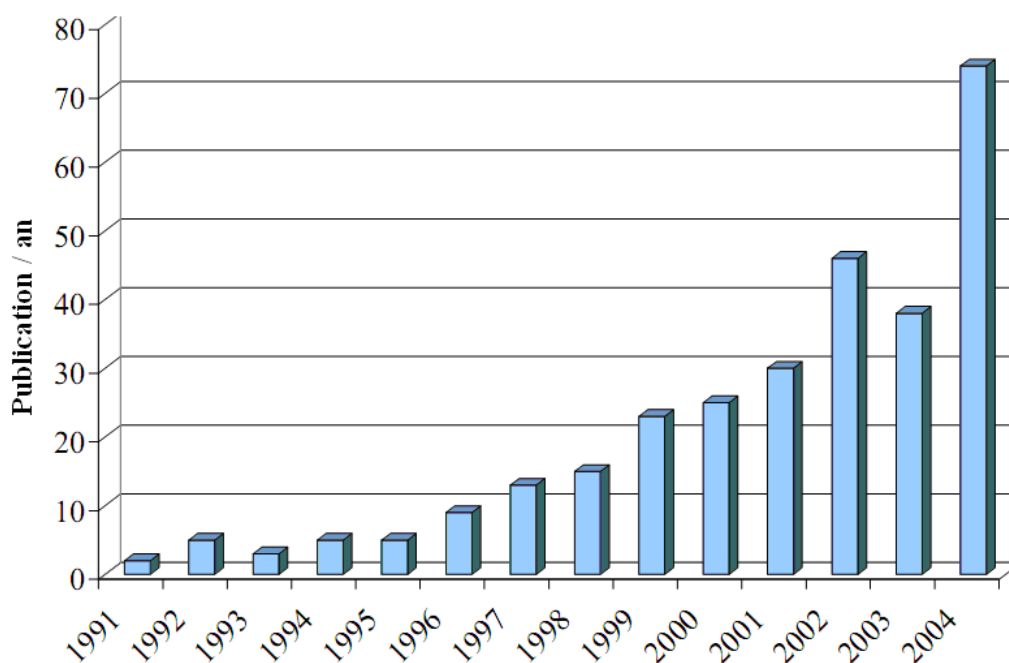


Figure I.16 : Nombre de publications on photo-Fenton dans les journals peer-reviewed<sup>[75]</sup>.

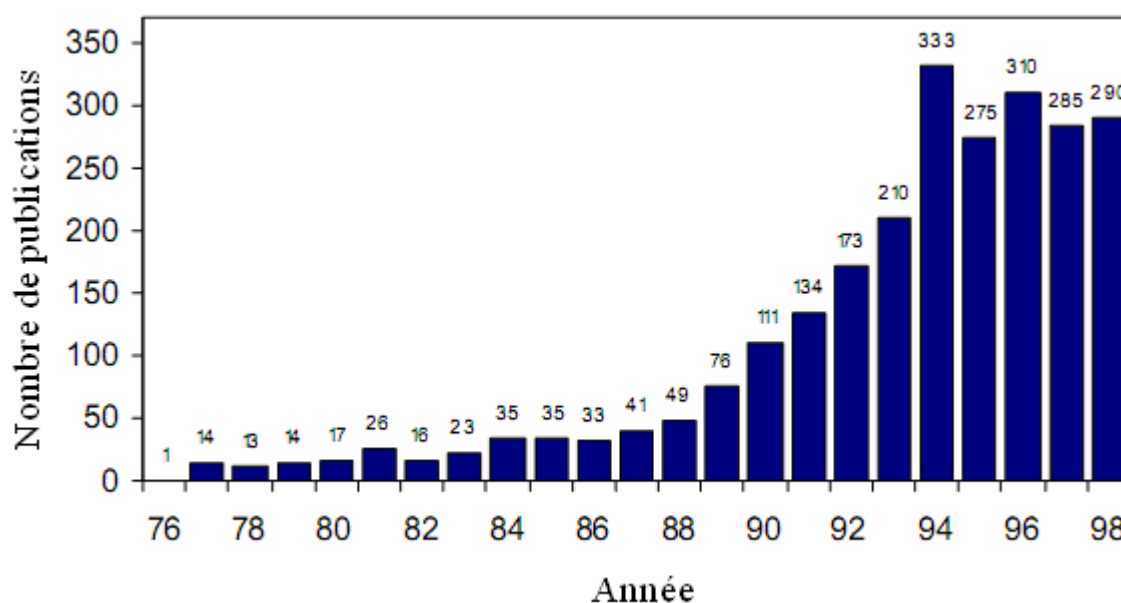
Ormad et coll. <sup>[70]</sup> ont comparés la dégradation du DCP par les deux procédés : Fenton et photo-Fenton, un petit abattement été observé par le réactif de Fenton et un taux de minéralisation de 78% à été obtenu lors de l'utilisation du réactif de photo Fenton.

Les cinétiques photo Fenton sont affectées par plusieurs paramètres déjà étudiés tel la concentration en fer <sup>[69]</sup>, le pH <sup>[71]</sup>, les espèces de fer (III) <sup>[71]</sup>, la concentration en peroxyde d'hydrogène <sup>[67]</sup>, la concentration initiale du polluant <sup>[72]</sup>, la température <sup>[72, 73]</sup>, la source d'irradiation <sup>[73]</sup> et la la température <sup>[72, 73]</sup>, la source d'irradiation <sup>[74]</sup> et la présence des pièges à radicaux <sup>[76, 77]</sup>.

## I.7. PHOTOCATALYSE HETEROGENE

Plus de vingt ans déjà que les recherches sur l'utilisation de la propriété photocatalytique du Bioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) et d'autres oxydes minéraux fins, sont commencées.

La **figure I.17** montre l'évolution du nombre de publication prise de la référence <sup>[78]</sup>.



**Figure I.17:** Distribution annuelle des références sur le photocatalyse de  $\text{TiO}_2$  entre 1976 et 1998 <sup>[78]</sup>.

Après toutes ces années, certaines applications commencent à voir le jour, d'autres sont encore en phase de développement scientifique. Très souvent les domaines d'application sont liés à la protection de l'environnement et à l'amélioration de la qualité de vie.

Cependant, si cette technologie est très prometteuse, il faut bien reconnaître que beaucoup d'obstacles restent encore à lever sur le chemin du développement industriel et de l'établissement d'un réel « business ». En effet la photocatalyse ne remplace pas toujours une solution existante à un besoin. Elle répond parfois à un besoin non exprimé encore et c'est bien ce qui fait toute la difficulté de l'établissement d'un marché à part entière.

La photocatalyse hétérogène est l'action catalytique de la lumière, plutôt l'accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur <sup>[79, 80]</sup>.

La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur.

### **I.7.1. Définition**

La photocatalyse hétérogène est une technique basée sur l'absorption des rayonnements excitateurs, le plus souvent ultraviolets, par un semi conducteur tel que le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,... L'oxyde de titane est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques <sup>[81, 82]</sup>.

L'irradiation d'un catalyseur, souvent un semi-conducteur, qui peut être excité pour former un site électrodonneur (site de réduction) et un site électroaccepteur (site d'oxydation) fournissant ainsi de puissants agents redox. Ce processus est hétérogène puisqu'il implique deux phases actives : solide et liquide.

### I.7.2. Bioxyde de titane

Le semi-conducteur contient dans sa structure trois bandes : une bande occupée appelée bande de valence, une bande non-occupée dite bande de conduction et une bande interdite dite bande-gap qui sépare les deux premières.

Lorsque le semi-conducteur est excité avec une radiation d'énergie supérieure à celle de la bande-gap, un électron est éjecté de la bande de valence vers la bande de conduction et génère une lacune dans la bande de valence appelée trou positif.

Pour qu'une réaction d'oxydation puisse avoir lieu, la bande de valence doit avoir un potentiel d'oxydation plus grand que celui du substrat en considération. Le potentiel d'oxydoréduction de la bande de valence et de la bande de conduction des différents semi-conducteurs varie entre 4 et 1 volts, celui de la bande de conduction varie entre 0,3 et -1,5 volts par rapport à l'électrode d'hydrogène (**Tableau I. 3**).

**Tableau I.3** : Caractéristique électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse en solution aqueuse à pH=1.

Semi-conducteur	Potentiel de bande de valence (Volts/ESH)	Potentiel de bande conduction (Volts/ESH)	Energie de la bande gap (eV) ( $E_{BV}-E_{BC}$ )	Longueur d'onde d'excitation de la bande gap (nm)
TiO <sub>2</sub>	+1,3	-0,1	3,2	387
SnO <sub>2</sub>	+1,4	+0,3	3,9	318
ZnO	+ 3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO <sub>3</sub>	+3,0	0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
Gap	+1,3	-1,0	2,3	539

Le  $\text{TiO}_2$  est le semi-conducteur approprié pour l'application environnemental. L'énergie de la bande-gap de  $\text{TiO}_2$  est de 3,2 eV,  $\text{TiO}_2$  absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 387 nm, on peut l'introduire sous la forme de grains solides de faibles dimensions. Il a été démontré que ce dernier semi-conducteur possède une grande stabilité, bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positifs.

Le bioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute - pression.

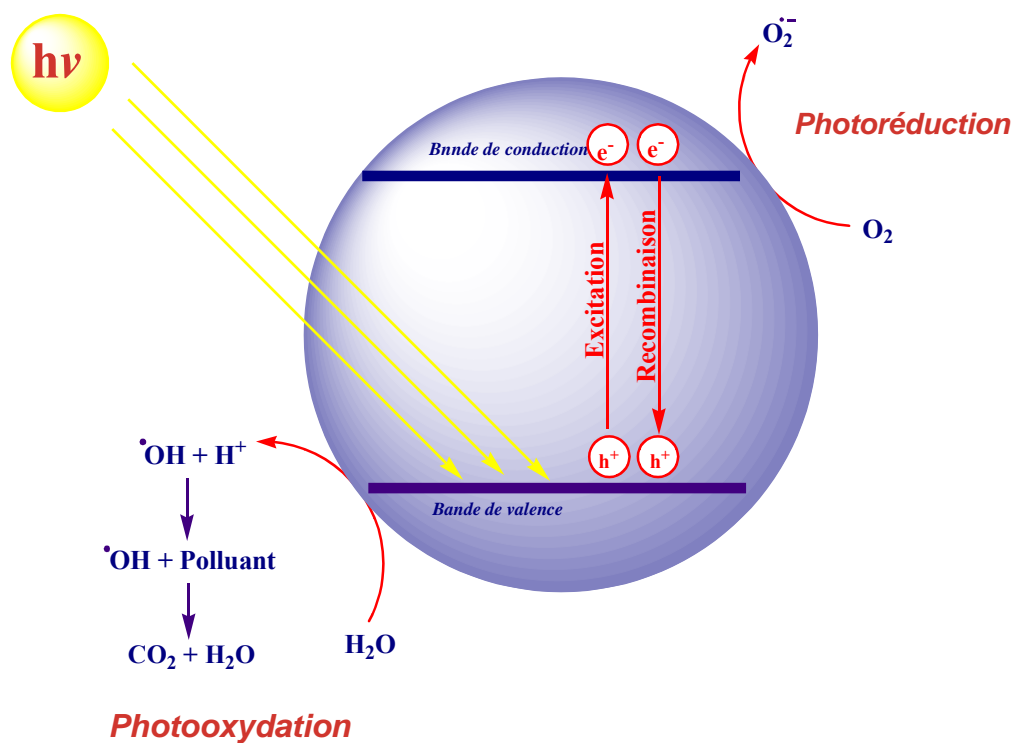
Deux formes cristallines du  $\text{TiO}_2$  ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile<sup>[83]</sup>. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm)<sup>[84]</sup>. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active dans le traitement des eaux usées. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase.

Le  $\text{TiO}_2$  *Degussa P25* est le standard de l'activité photocatalytique<sup>[85, 86, 87]</sup>. Il est produit à haute température ( $> 1200^\circ\text{C}$ ) par hydrolyse de  $\text{TiCl}_4$  en présence d'hydrogène et d'oxygène.  $\text{TiO}_2$  ainsi formé, est traité à l'état de vapeur afin d'éliminer le HCl formé. La pureté du  $\text{TiO}_2$  résultant est de 99,5 % et la forme cristalline est anatase : rutile en proportions respectives de 80 : 20. La poudre du *Degussa P25* a une surface spécifique de  $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et un diamètre de particule de 21 nm.

### I.7.3. Principe de la Photocatalyse hétérogène

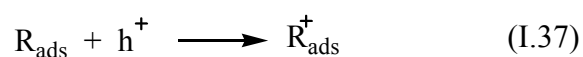
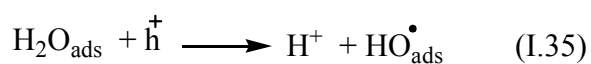
De nombreux travaux de recherche ont montré que l'utilisation de la photocatalyse conduit à la photominéralisation totale des micropolluants organiques en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , ainsi la récupération parfois de certains métaux lourds éventuellement présents dans des milieux aqueux.

Le principe de cette technique repose sur l'activation du semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ) par un apport d'énergie lumineuse  $h\nu \geq E_g$  (énergie de la bande interdite). Lors de cette étape d'activation il y a création d'une paire électron ( $e^-$ ) / trou ( $h^+$ ) (**Eq. 34**)<sup>[88]</sup>, laquelle résulterait du passage d'un  $e^-$  de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou  $h^+$ ) et un site de réduction (un électron  $e^-$ ).

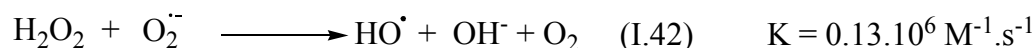
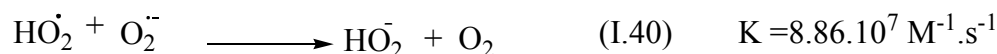
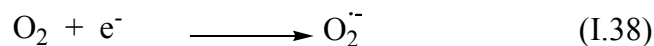


**Figure I.18** : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique <sup>[89]</sup>.

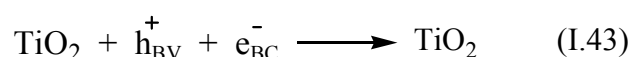
Les trous  $h^+$  réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  adsorbés et les produits organiques  $\text{R}$  adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles <sup>[90]</sup> et  $\text{R}^\bullet$  :



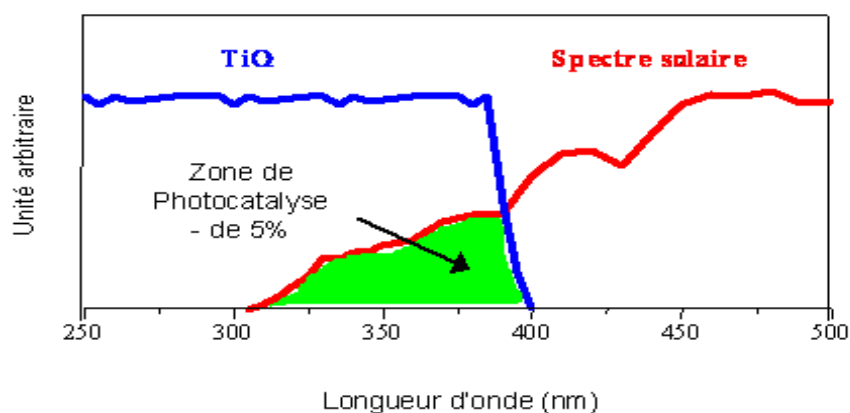
Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxyde <sup>[91]</sup>. Cette réaction limite la recombinaison des charges.



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde <sup>[92]</sup>.



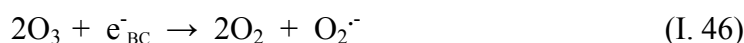
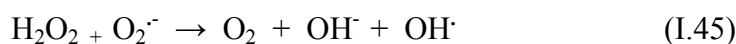
Cette dernière réaction se produit avec dégagement de chaleur et explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique <sup>[93]</sup>. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% <sup>[94]</sup>. De plus, seule une fraction du spectre solaire environ 5% (**Figure I.19**) est effectivement utilisable pour la dégradation.



**Figure I.19** : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$ .

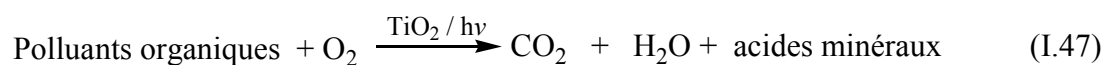


Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux <sup>[95]</sup> (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène,  $\text{Fe}^{3+}$ , ...) <sup>[96, 97]</sup> limitant la recombinaison des charges.



#### I.7.4. Influence d'accepteurs d'électrons ( $\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , ...)

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement d'origine organique. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire :



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur. L'oxygène diminue la recombinaison trou/électron et forme des espèces  $\text{O}_2^-$  très réactives.

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène ( $P_{\text{O}_2}$ ) dans l'eau. Dans tous les cas, la différence entre l'air ( $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ ) et l'oxygène pur ( $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ ) n'est pas drastique. Ceci est très encourageant dans le cas d'un pilote industriel car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.

#### I.7.5. Propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs utilisés

Markham et Laidler, 1953 <sup>[98]</sup> ont mis en évidence les propriétés photocatalytiques du semi-conducteur ZnO. Vingt trois ans après, une nouvelle technique utilisant le

bioxyde de titane a été proposée par Carey *et coll.* <sup>[99]</sup>, pour la décoloration des polychlorobiphényles. Depuis ce processus de photocatalyse hétérogène a retenu l'attention de plusieurs équipes travaillants dans le domaine de traitement des eaux.

Il nous paraît important de rappeler quelques caractéristiques des différents types de TiO<sub>2</sub> utilisés lors de cette étude :

**Tableau I.4** : Caractéristiques physico-chimiques des différents types de TiO<sub>2</sub>.

	P25	PC50	PC100	PC105	PC500
Taille des particules (nm)	30	20-30	15-25	15-25	5-10
Diffraction Laser D50 (μ)	-	1,5	1,2	1,2	1,5
pH (suspension aqueuse à 10 %)	3-4	2,5-4,5	1,5-3,5	3,5-5,5	5-7,5
TiO <sub>2</sub> (% en poids)	> 97	≥ 97	≥ 95	≥ 95	≥ 95
SO <sub>3</sub> (% en poids)	-	≤ 0,8	≥ 0,8 ; ≤ 1,7	≤ 0,8	≤ 0,8
N <sub>2</sub> O (% en poids)	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
K <sub>2</sub> O (% en poids)	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Anatase (% en poids)	70-80	≥ 99	≥ 99	≥ 99	≥ 99
Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	55	45 ± 5	80 ≤ S ≤ 100	75 ≤ S ≤ 95	> 250
Refus tamis ≥ 0,85 mm (nombre de particules/kg)	-	0	0	0	0
Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	3800	-	600-900	600-900	-

## I.8. LE FER DANS L'ENVIRONNEMENT

Le fer est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre. L'environnement aquatique est enrichi en fer par dissolution des minerais ferrifères assisté par le CO<sub>2</sub> et les acides humiques. Les formes dans retrouvées sont l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, les limonites Fe(OH)(nH<sub>2</sub>O) et la sédirite FeCO<sub>3</sub>. Tous les composés déjà cités peuvent être oxydés et solubilisés par des bactéries chimolithotrophes (*Thiobacillus* ou *Ferobacillus*).

Dans le milieu aquatique le fer est présent à différentes concentrations : dans les eaux de surface des océans, sa concentration est de l'ordre de 0,2 à 4 nM <sup>[100, 101]</sup> à tandis que la concentration dans l'eau atmosphérique (brouillard et nuage) peut varier de 1 à 115 μM <sup>[102]</sup> et peut atteindre une concentration de 400 μM dans les zones industrialisées <sup>[103]</sup>.

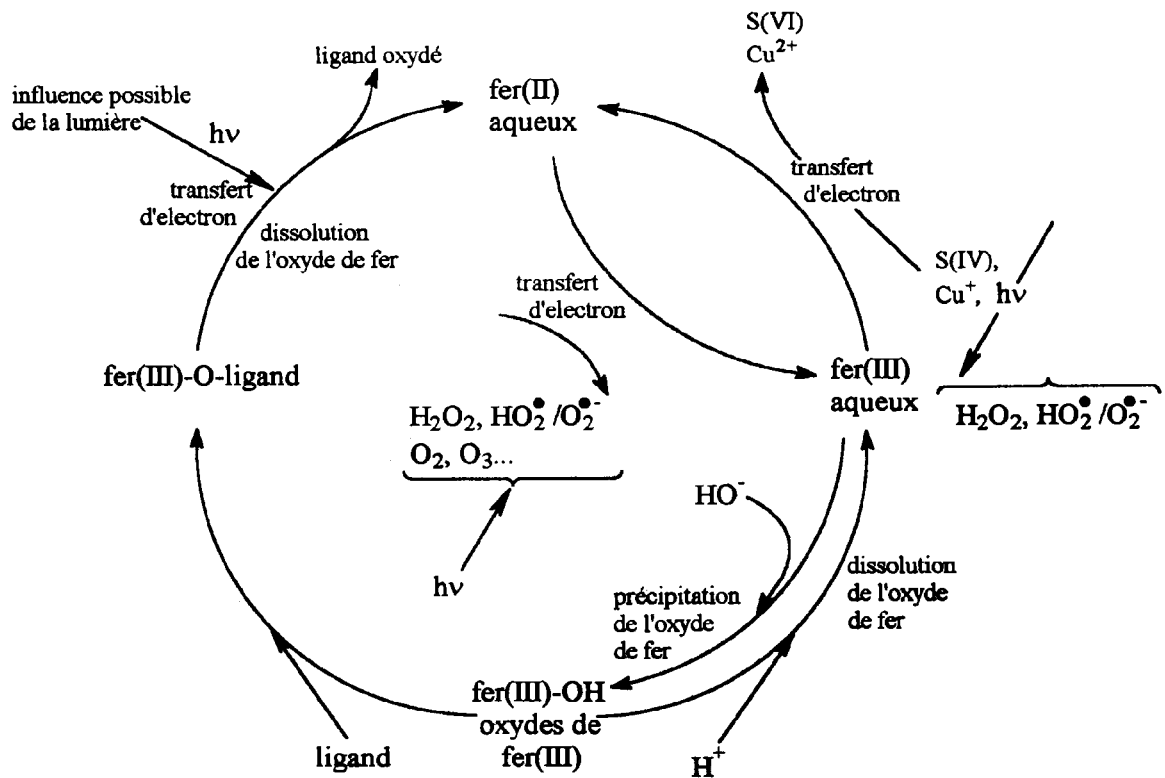
### I.8.1. Le fer dans les eaux naturelles

Plusieurs paramètres tel que le pH, les potentiels d'oxydoréduction et les composés complexants du fer co-présents contrôlent les formes sous les quelles se trouve le fer et leurs concentrations dans les eaux naturelles.

Dans les eaux de surface normalement oxygénées, le fer (III) est la forme la plus stable. La faculté du fer (III) et du fer (II) de s'oxyder et de se réduire de manière cyclique est un phénomène essentiel pour la biologie et la chimie de l'eau.

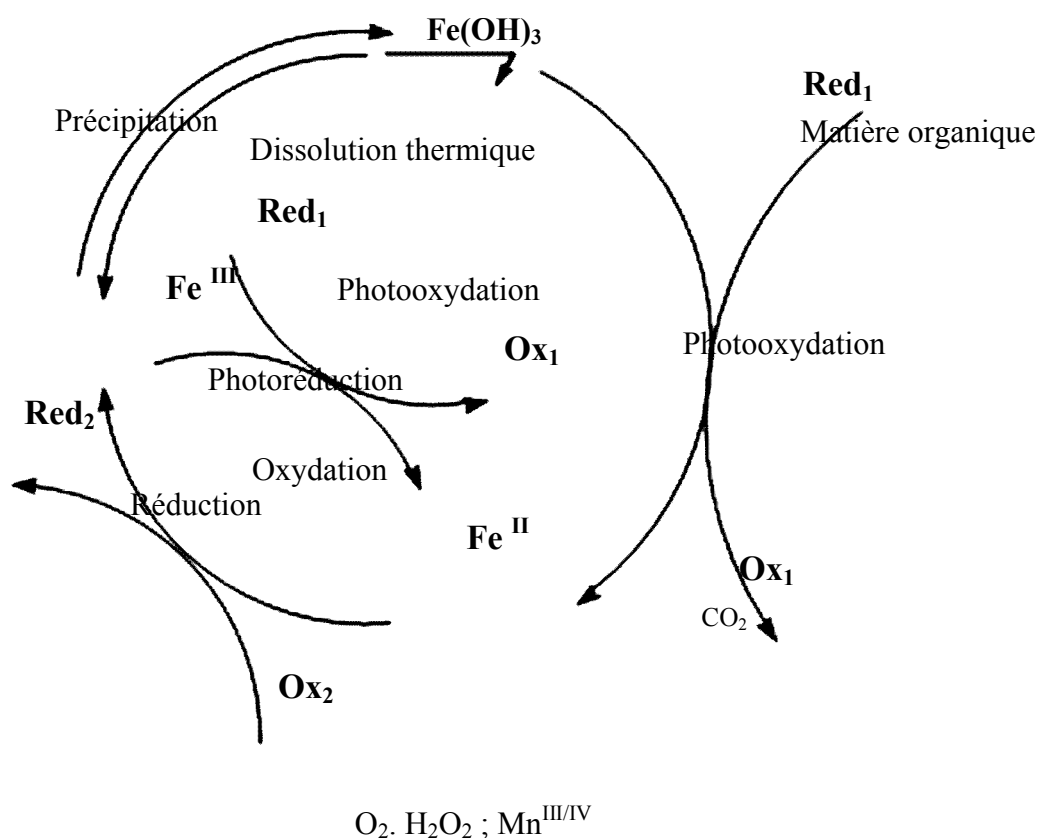
Parmi les espèces de fer solubles dans l'eau, on retrouve les complexes aqueux suivants : [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>0</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, éventuellement. [Fe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> selon le pH et la concentration. Dans une étude Eberle et Palmer <sup>[104]</sup> ont montré que sur 407 μg.L<sup>-1</sup> de fer total, seulement 1,6 μg.L<sup>-1</sup> de fer (III) est sous forme vraiment dissoute (après filtration à 0,4 μm), dont 39 % de [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 28% de [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> et 13% de [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, le reste des espèces solubles n'a pas été identifié mais peut être des colloïdes de fer (III) soluble, La grande différence entre les espèces vraiment solubles et la concentration en fer totale mesurée peut être attribué à des oxydes et des complexes avec la matière organique et/ou acides polycarboxyliques. Le fer joue un rôle important

dans les cycles biologiques et chimiques des éléments présents dans l'eau. Par exemple une faible concentration peut limiter la croissance de phytoplancton dans les océans [105]. Le fer joue aussi un rôle important dans l'atmosphère. Il peut être complexé par différents types de ligands (carboxylates [106], phénolates [107, 108], anions inorganiques tels que les ions chlorures [109].) et il peut aussi être engagé dans des réactions d'oxydoréduction avec d'autres éléments tels que le chrome [110] ou le cuivre [111]. Dans les eaux naturelles, les ligands forts tels que les carboxylates peuvent induire la dissolution des oxydes de fer(III) présents en suspension ou en sédiments [112]. La forte implication de ce métal dans les équilibres aquatiques a été mise en évidence par Behra *et coll.* [111] à travers un cycle du fer dans l'eau atmosphérique (**Figure I.20**).



**Figure I.20** : Cycle du fer dans l'eau atmosphérique selon Behra *et coll.* [111]

De même, Sulzberger *et coll.* [113] ont proposé un cycle des réactions d'oxydoréduction du fer dans les eaux naturelles qui met en évidence la formation de différentes espèces capables de dégrader les composés organiques (**Figure I.21**)



**Figure I.21** : Cycle du fer dans les eaux naturelles selon Sulzberger et coll. <sup>[113]</sup>.

### I.8.2. Hydrolyse des sels de fer (III)

Le comportement du fer (III) en solution aqueuse est très complexe. Il dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels la concentration initiale de la solution, le pH, la force ionique, la température, ....

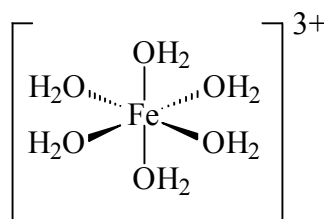
Flynn, en 1984 <sup>[114]</sup> a décrit ce processus d'hydrolyse, suivant quatre étapes :

- La formation d'espèces de bas poids moléculaire tels que les monomères et les dimères
- La formation d'un polymère rouge cationique tel que le complexe trimère
- Le vieillissement et l'oxydation de ce polymère
- la précipitation du fer ferrique sous forme d'oxyde et d'hydroxyde.

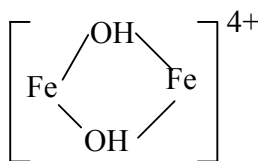
Au cours de ces étapes, environ trois classes d'espèces différentes de fer (III) sont impliquées :

**a) Les complexes de bas poids moléculaires**

- Le monomère  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  correspondant au cation  $\text{Fe}^{3+}$  entouré par 6 molécules d'eau ou encore noté  $\text{Fe}^{3+}$ .

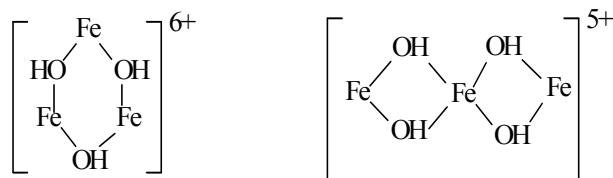


- Le monomère  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  dans lequel une des molécules d'eau a été substituée par un groupement hydroxyde.
- Le monomère  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  dans lequel deux des molécules d'eau ont été substituées par deux groupements hydroxydes.
- Le dimère  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$  ou  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ , sa structure est proposée par Sommer et Margerum <sup>[115]</sup>.



**b) Les polymères hydrosolubles**

- Le complexe trimère semblerait exister sous deux formes dihydroxy possibles :  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$  ou  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_3]^{6+}$  et  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{5+}$  ou  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ .



- Des oligomères, des polymères ou des agrégats de fer(III) solubles.

### c) *Les oxydes qui précipitent*

Tels que  $\alpha$  et  $\gamma$ -FeO(OH) (Gœthite et lépidocrocite) et  $\alpha$  et  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hématite et maghémite).

La coexistence de ces espèces en milieu aqueux rend les études photochimiques très compliquées. Il est donc essentiel de connaître la spéciation du fer (III) en solution aqueuse afin de mieux appréhender leur comportement photochimique.

## I.8.3. Spéciation des sels de fer (III)

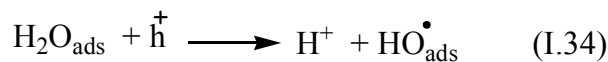
Lors de la dissolution des sels ferriques, la formation de différents complexes va dépendre de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration initiale, le temps (vieillessement de la solution) et la température....

Le fer ferrique est susceptible de former un grand nombre de complexes avec les composés minéraux et organiques rencontrés dans les eaux naturelles et résiduaires.

La présence d'un ou de plusieurs complexants peut ainsi influencer de manière importante la spéciation de fer (III) et peut entraîner soit une solubilisation du métal à des pH où les hydroxydes précipitent (ligand organique) soit une précipitation du fer ferrique (phosphates) <sup>[116]</sup>.

### I.8.3.1. Influence du pH

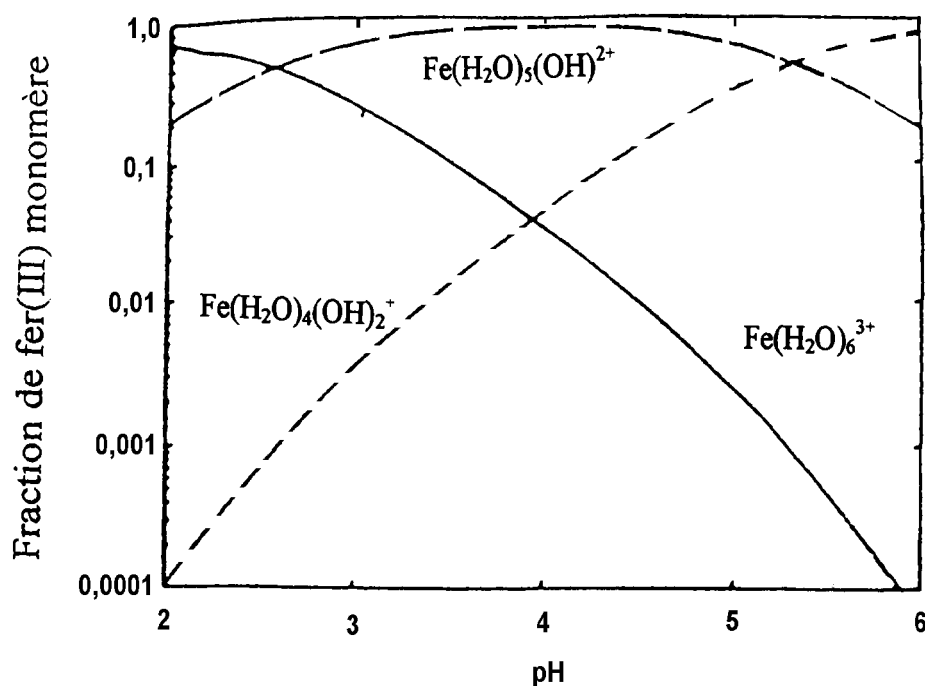
Le pH d'une solution de fer (III) est contrôlé par les équilibres de dissociation suivants <sup>[117, 118]</sup> :



$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  et  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  (pour plus de simplicité dans la lecture, les molécules d'eau complétant la coordination ont été omises).

$k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  représentent les constantes des équilibres. Elles ont été déterminées par Faust et Hoigné à 298 K avec une force ionique de 0,03 M<sup>[117]</sup>. La proportion de chacun des complexes monomères dépend du pH de la solution.

Sur la (Figure I.22) est représentée la distribution des trois complexes aqueux de fer (III) de bas poids moléculaires en fonction du pH selon Faust et Hoigné<sup>[117]</sup>.



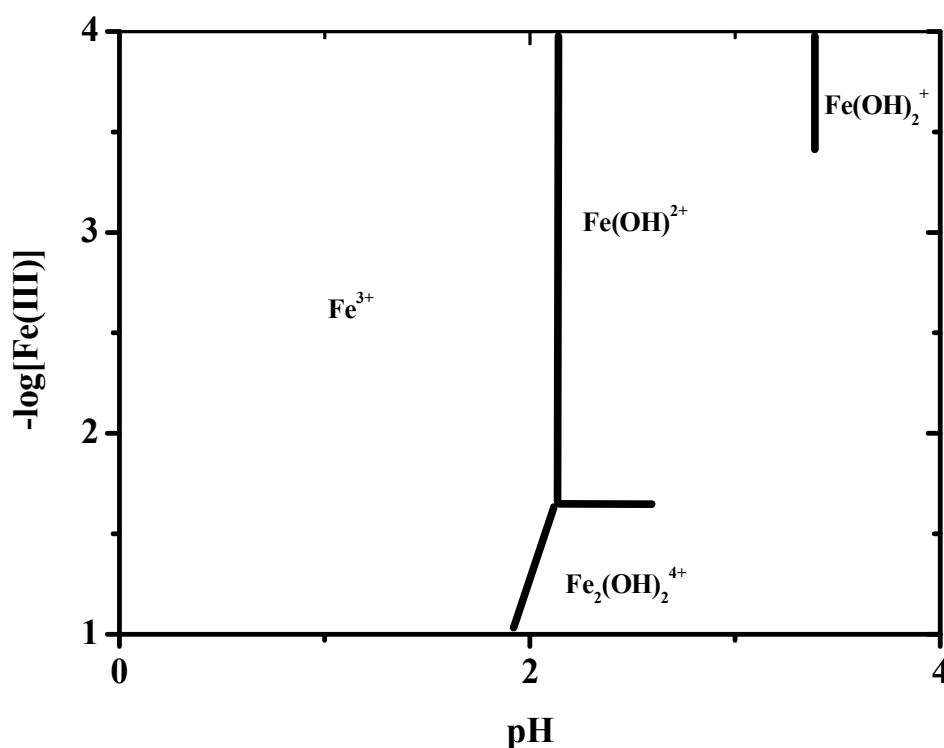
**Figure I.22** : Diagramme de distribution des complexes monomères de fer(III) en fonction du pH, à 298 k et à force ionique égale à 0,03 M.



### I.8.3.2. Influence de la concentration initiale

Lors de la mise en solution de sels ferriques, des réactions d'hydrolyse vont avoir lieu dans le milieu ; les espèces de fer(III) présentes en solution vont dépendre du pH, mais aussi de la concentration initiale en fer(III).

En effet, Flynn <sup>[114]</sup> a établi des domaines de prédominance de ces complexes en fonction de ses deux facteurs (**Figure I.23**).



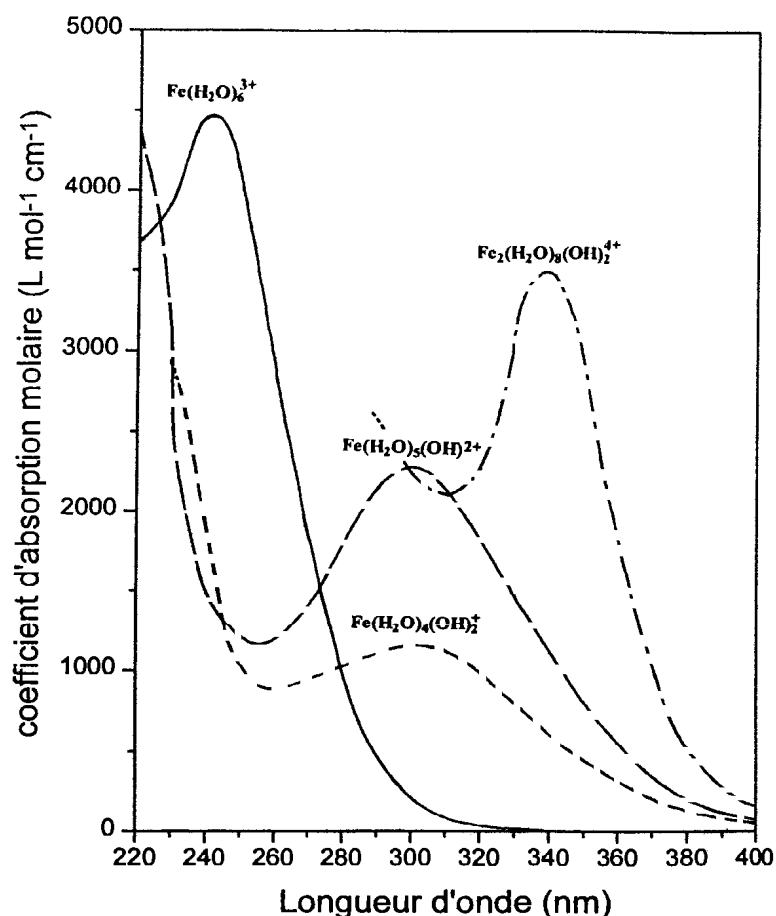
**Figure I.23:** Domaines d'existence des différentes espèces de fer(III) en fonction de la concentration et du pH de la solution à 298 K et force ionique nulle <sup>[119]</sup>

### I.8.4. Propriétés spectrales des complexes aqueux de Fer (III)

Le vieillissement d'une solution de fer (III) à l'obscurité et à température ambiante s'accompagne d'un changement de couleur. La solution, initialement incolore, devient

rapidement jaune puis évolue lentement vers l'orange foncé. Ceci témoigne des différences d'absorption des espèces formées par hydrolyse et par polymérisation.

Comme on peut voir sur la **figure I.23** Les complexes aqueux de fer (III) de bas poids moléculaires ont des propriétés d'absorption UV-Visible différentes, résultant de leurs différences structurales.



**Figure I.24** : Spectre d'absorption UV-Visible des complexes aqueux de fer (III) <sup>[120]</sup>

- Le spectre d'absorption du complexe  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+})$  est caractérisé par un maximum à 240nm avec un coefficient d'extinction molaire de 3850 à 4500  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  <sup>[108, 109, 118]</sup>.
- Le spectre d'absorption du complexe  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+})$  297nm avec un coefficient d'extinction de 2000  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  <sup>[117]</sup>.

- Le complexe  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  ( $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ ) a aussi un maximum à 297 nm, mais le coefficient d'extinction molaire n'est pas bien défini, il varie entre  $1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour **Ecost** <sup>[121]</sup> et  $1800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour **Knigt** et **Sylva** <sup>[118]</sup>.
- Le maximum du spectre d'absorption du dimère  $\text{Fe}(\text{OH})^{4+}$  ( $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ ) est à 335nm, mais la valeur de son coefficient d'extinction molaire varie selon les auteurs de  $3500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour **Milburn** <sup>[108]</sup> à  $8300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour **Knigt** et **Sylva** <sup>[118]</sup>.
- Les agrégats solubles de fer (III) présentent une absorption continue et croissante entre 500 et 200nm sans maximum marqué.

### I.8.5. Propriétés photochimiques des espèces de fer (III)

De nombreux travaux ont montré que le fer peut être à l'origine de la dégradation de composés organiques en faible ou forte concentration ; ce processus permet l'utilisation potentielle de l'énergie solaire et se fait avec une faible toxicité.

En 1949, **Evans** et **Uri** furent les premiers à étudier les processus chimiques mis en jeu lors de l'irradiation de solutions acides de  $\text{FeCl}_3$  <sup>[122]</sup>.

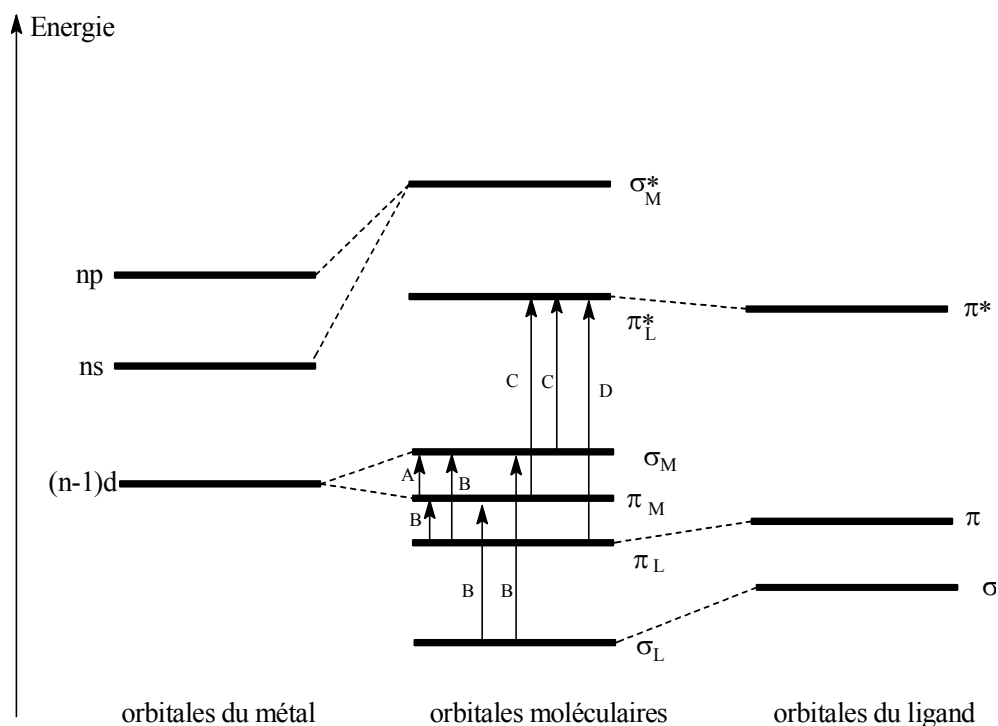
En 1953, **Bates** et **Uri** <sup>[123]</sup> ont montré que les ions ferriques, soumis à une lumière UV, étaient capables d'oxyder des composés organiques comme l'acide benzoïque en solution aqueuse. L'agent responsable de cette réaction a été supposé être le radical hydroxyle formé *via* la photodissociation de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ .

On peut séparer les processus dans lesquels le fer joue le rôle de photoinducteur pour la dégradation des polluants en deux grands types :

- Il peut y avoir complexation entre le fer (III) et le polluant. Une réaction de photooxydoréduction intramoléculaire est alors généralement observée.
- Quand il n'existe pas d'interaction entre le fer (III) et le polluant, ce dernier peut être dégradé par l'action des radicaux  $\cdot\text{OH}$  produits lors de l'excitation des complexes aqueux de fer (III).

La formation des radicaux hydroxyle sous irradiation de complexes aqueux de fer(III) est expliquée grâce au diagramme énergétique du métal de transition sur la (**Figure I.25**).

L'irradiation de complexes métalliques comme les sels de fer, de chrome, d'uranyle ou de cobalt donne lieu à des réactions d'oxydoréduction intramoléculaire.



Transition d-d, due au champ des ligands.

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

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

D : Transitions intra-ligand.

**Figure I.25** : Diagramme énergétique d'un complexe de métal de transition .

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

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

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

Les premières études réalisées sur la photochimie du fer (III) en solution aqueuse se sont intéressées aux rendements quantiques de formation de  $\cdot\text{OH}$  et de fer(II). Elles ont donc permis de conclure que ces derniers dépendent bien de l'espèce de fer(III) et de la longueur d'onde d'irradiation (**Tableau I.5**).

**Tableau I.5** : Rendements quantiques de formation des radicaux  $\cdot\text{OH}$  pour différentes espèces de fer (III).

Complexes aqueux de fer(III)	$\lambda_{\text{irradiation}}(\text{nm})$	$\phi_{\text{HO}\cdot}$	Reference
$\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$	370	0,064	[124]
	313	0,14	[125]
	300	0,19	[124]
	280	0,31	[125]
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	280	0.3	[126]
	360	0.071	
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	350	0,007	[110]
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	254	0,065	[110]
	<300	0,05	[102]

Ce tableau montre que les complexes monomères  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  sont les espèces les plus photoactives pour la production des radicaux hydroxyle, les autres espèces de fer (III) produisent aussi les radicaux hydroxyle mais avec des rendements moins élevés. Il faut signaler qu'à partir de pH=5 ou la concentration de l'espèce  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$  commence à être importante, la précipitation relativement rapide d'hydroxyde de fer est observée et la source de radicaux hydroxyle est rapidement tarie. Cela implique qu'il est

important de bien connaître la spéciation du fer (III) en solution aqueuse déjà discutée (& I.8.2)

Les valeurs des rendements quantiques montrent également l'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur l'efficacité de formation des radicaux hydroxyles. Quand cette dernière est plus courte, l'énergie du photon augmente et donc la photodissociation du complexe fer(III) *via* la formation de radicaux hydroxyle est plus efficace.

Lors de l'irradiation de solutions de complexes aqueux de fer ferrique, le processus d'oxydoréduction conduit à la formation du fer ferreux. Dans le **tableau I.6** les rendements quantiques de formation du fer ferreux sont regroupés pour les différentes longueurs d'onde d'irradiation.

Le pourcentage de complexes monomères est un paramètre très important. Il est défini comme la concentration de complexes monomères divisée par la concentration totale en fer (III).

**Tableau I.6 :** Rendements quantiques de formation de fer (II) pour différentes solutions de fer (III).

Solutions	$\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm)	$\phi_{\text{fer (II)}}$	Référence
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	350	0,010	[110]
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,14 <sup>b</sup>	[117]
	360	0,017 <sup>b</sup>	
[ $\text{Fe}^{3+}$ ] <sub>0</sub> =1,0x 10 <sup>-4</sup> M 92% $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,08 <sup>a</sup>	[127]
	365	0,055 <sup>a</sup>	
[ $\text{Fe}^{3+}$ ] <sub>0</sub> =1,0x10 <sup>-4</sup> M 10% $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,02 <sup>a</sup>	[127]
	365	0,008 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> en absence d'un piège à radicaux hydroxyle.

<sup>b</sup> en présence d'un piège à radicaux hydroxyle.

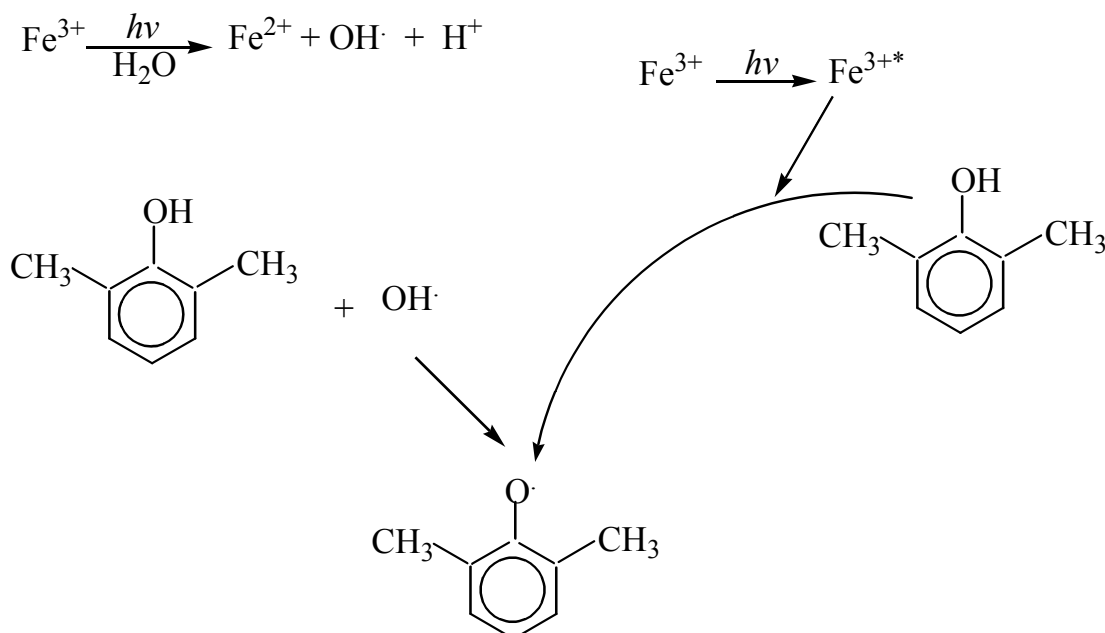
Ce tableau confirme que l'efficacité du processus de formation du fer ferreux est aussi fortement dépendante des espèces de fer ferrique et de la longueur d'onde d'irradiation.

### I.8.5. Mécanisme réactionnel

Pendant les dix dernières années, l'étude de la dégradation photoinduite par les sels de fer (III) à toucher une large gammes de molécules pas ou peut photochimiquement dégradables directement par la lumière solaire ( $\lambda > 300$  nm) ; tels que les herbicides (triazines <sup>[129]</sup>, phenylurée <sup>[130, 131]</sup>, les agent tensioactif <sup>[132]</sup>, les dérivés du benzènes <sup>[133]</sup>, les agents phénoliques <sup>[124]</sup>. Pour ces différentes molécules, seul l'étape primaire est identique : la formation de radicaux hydroxyle qui, par la suite, attaquent les molécules sur des sites différents suivant leurs structures chimiques.

Nous présentons comme exemple deux molécules : le 2,6-diméthylphénol et les alkyphénol polyétoxylé, déjà étudiés dans ce système. Ces deux molécules sont représentatives des différents rôles que le fer peut jouer lors des mécanismes de dégradation.

Le 2,6-diméthylphénol (DMP) est une molécule modèle des dérivés de phénols, sa dégradation a été étudiée par Mazelier et coll. <sup>[128]</sup>. En présence d'isopropanol, qui est utilisé comme piège à radicaux hydroxyle, un effet négatif sur la vitesse de disparition du DMP est très remarquée pour les solution contenant un fort pourcentage de complexe monomères aucun effet de l'isopropanol n'est observé. Cela signifie que les radicaux hydroxyle ne sont pas les seuls responsables de la dégradation du DMP. Des expériences RPE ont confirmé la présence de deux radicaux lors du processus photochimique.



**Figure I.26:** Formation du radical DMP (radical 2,6- diméthylphénoxyle)

La **figure I.26** montre que la formation du produit primaire (radical 2,6- diméthylphénoxyle) peut se faire par deux voies distinctes : (i)- par une attaque des

radicaux hydroxyle et l'élimination d'eau qui conduit à la formation du radical 2,6- diméthylphénoxyle, (ii)- par réaction de transfert de charge entre le fer (III) à l'état excité et le DMP, le même radical que celui formé dans la première voie est obtenu.

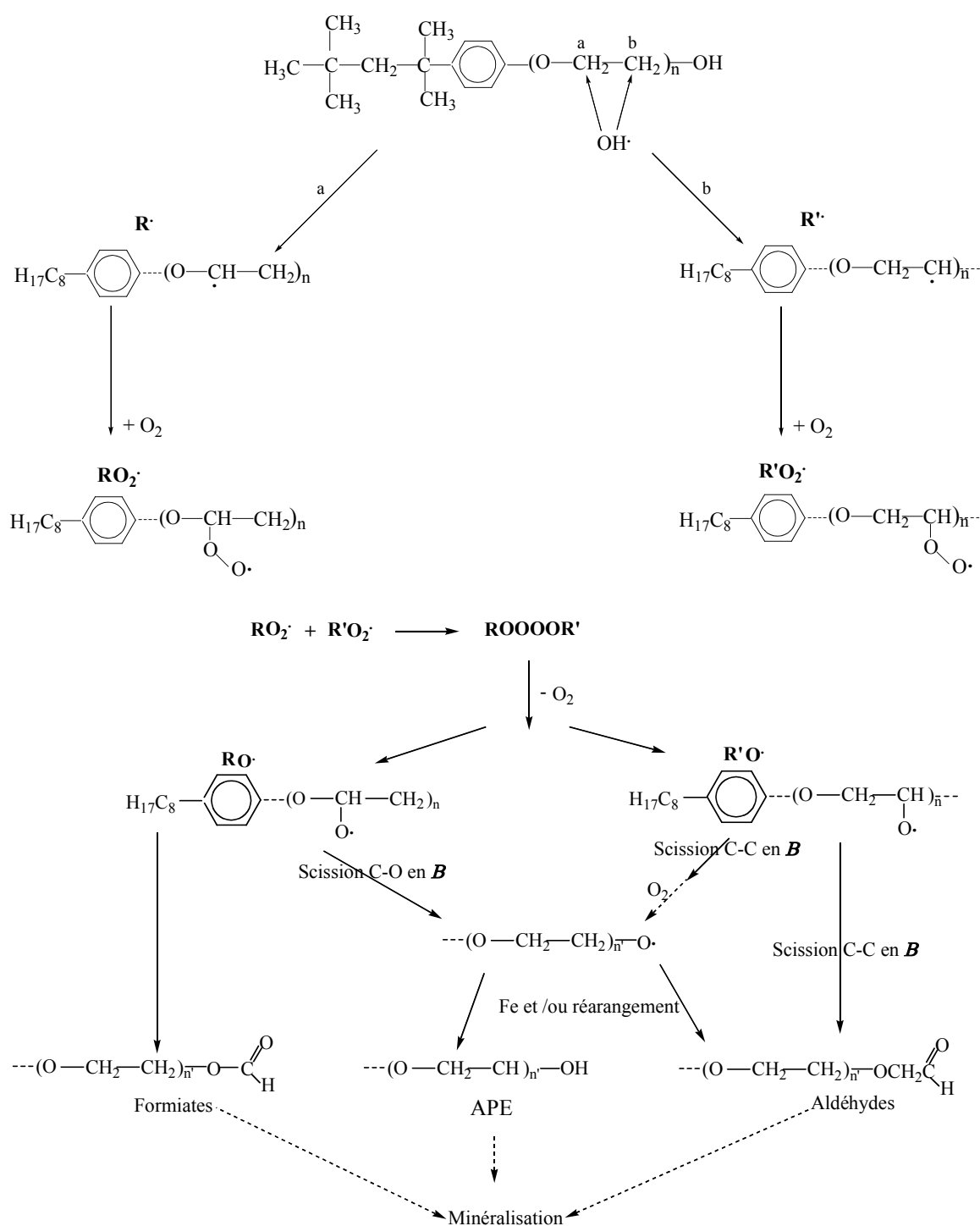
Cette deuxième voie est possible que l'on soit en présence ou en absence de piège à radicaux hydroxyle.

Le deuxième exemple montrera l'intervention possible du fer au cours des différentes étapes du mécanisme. La famille des molécules choisie est les alkylphénol polyéthylènes (APE) sont des tensioactifs non ioniques utilisés dans les détergents. Les alkylphénol polyéthoxylés sont peut biodégradable et donc persistant dans



l'environnement. Les radicaux hydroxyle, formés photochimiquement à partir des complexes de fer, peuvent attaquer la molécule sur la chaîne alkyle, le noyau aromatique ou les groupements méthylènes de la partie éthoxylée comme présentée sur la **figure I.27**.

Les deux radicaux formés via l'attaque des groupes  $-CH_2-$  par arrachement d'un atome d'hydrogène peuvent ensuite réagir avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxy  $RO_2\cdot$  et  $R'O_2\cdot$ . Ces deux radicaux peroxy se combinent et forment un intermédiaire tétraoxyde qui est instable. Il se décompose en donnant de l'oxygène moléculaire et deux radicaux alcoyle  $RO\cdot$  et  $R'O\cdot$ . Les radicaux alcoyle subissent des  $\beta$ -fragmentation sur les liaisons C - C ou C-O qui conduisent aux différentes molécules substituées possédant une chaîne polyéthoxylée plus courte. En absence d'oxygène les auteurs ont observé une diminution partielle de la disparition des APE (de l'ordre de 30%). Cela suppose que d'autres voies de dégradation ne faisant pas intervenir l'oxygène sont présentes, par exemple l'attaque des radicaux hydroxyle sur le noyau aromatique ou la réaction des radicaux obtenus après arrachement d'un atome hydrogène, avec le fer (II) conduisant à la réduction du radical.



**Figure I.27 :** Dégradation des alkylphénol polyéthylènes (APE) en présence de sels de fer(III)

### I.8.6. Influence des ions inorganiques

Les anions inorganiques montrent différentes tendances pour former des complexes avec le fer (III). Dans une solution aqueuse contenant un ligand anionique faible comme  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{ClO}_4^-$ , la principale pair d'ions formée par hydrolyse est  $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$  ; par contre, en présence de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , les paires d'ions  $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$  coexistent et présentent une influence sur la photoréduction du fer (III). Zhou et coll. [135] ont étudié l'effet de certains ions sur la vitesse de dégradation des colorants. Il ont montré que la photoréactivité augmente dans le sens :  $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- = \text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$ .

### I.8.7. Influence de la nature du substrat

La photodégradabilité des molécules déjà étudiées n'est pas toujours la même. Deux grands types de photoréaction peuvent intervenir selon la nature de l'espèce chimique absorbante :

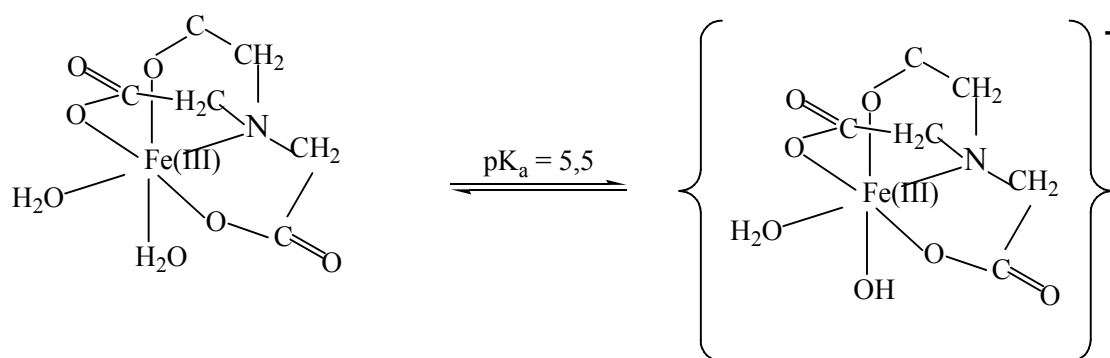
- Il n'y a pas d'interaction entre le fer (III) et le polluant. Ce dernier peut être dégradé par l'action des radicaux hydroxyle produits lors de l'excitation des complexes aqueux de fer (III)
- Il peut y avoir complexation entre le fer (III) et le polluant. Ce qui entraînera l'apparition d'une absorption s'étendant jusque dans le visible. Une réaction de photooxydoréduction intramoléculaire est généralement observée.

### I.8.8. Ligands organiques et complexation du fer (III)

Les anions tel que l'oxalate le malonate et le citrate forment avec le fer (III) des complexes polycarboxylates de fer (III), la photolyse de ces derniers a été étudiée par Faust et Zepp [136]. L'irradiation des radicaux polycarboxylates donne des radicaux primaires qui subissent tout d'abord une décarboxylation et réagissent avec l'oxygène moléculaire pour donner des radicaux superoxide  $\text{O}_2^-$  par la suite. Les radicaux superoxide interviennent dans les réactions d'oxydoréduction ; ils sont aussi une source importante d'eau oxygénée par réaction de dismutation.

En générale, les acides aminopolycarboxyliques subissent sous irradiation réagissent par le même type de réaction. Ces acides comme l'acide nitriloacétique (NTA) ou l'acide éthylène diaminotétraacétique (EDTA) sont largement utilisés comme agents complexants dans les produits détergents. Du plus du fait de leur faible biodégradabilité dans les stations de traitement des eaux, ils sont présents en concentration non négligeable dans les eaux naturelles.

La dégradation FeNTA <sup>[137]</sup> en solution aqueuses n'implique pas un processus unique. Le déroulement du processus est essentiellement dépendant de deux paramètres : le pH joue un rôle prédominant parce que FeNTA a deux formes protolytiques avec un  $pK_a$  égale à 5,5. En milieu neutre la forme monohydroxy est présente dans la solution.



Dans ces conditions sous irradiation à 365 nm, la photodécomplexation a été observé, par contre par irradiation à plus courtes longueurs d'onde, la photodécomplexation est suivie par une photooxydoréduction conduisant à la formation de fer (II) et de radicaux hydroxyle. Les radicaux hydroxyle peuvent ensuite réagir avec les composés organiques présents et induire leur dégradation. En milieu acide, la forme protonée de FeNTA et le fer ferrique conduisant à la formation d'un radical hydroxyle. La formation de fer (II), d'acide iminodiacétique, de formaldéhyde et de dioxyde de carbone a été observée dans les deux cas mais avec une stoechiométrie différente suivant la longueur d'onde d'irradiation. De plus, suivant le pH de la solution une grande différence d'évolution du système réside dans le fait que, en milieu acide, le fer ferreux est stable alors qu'en milieu neutre il est rapidement oxydé en fer ferrique.

Le complexe fer (III)-EDTA est aussi présent dans l'eau sous différentes formes hydrolytiques <sup>[138]</sup>. Le premier produit de dégradation stable est l'acide éthylène

diaminotriacétique formés via un mécanisme de décarboxylation par un mécanisme LMCT. Les autres produits formés sont le formaldéhyde et le ferreux qui est probablement complexé par EDTA. L'efficacité de ce processus dépend aussi de l'espèce présente.

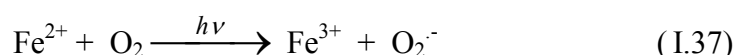
### I.8.9. Oxydes de fer

Les oxydes, les oxyhydroxydes et les hydroxydes de fer (III) ont aussi une activité photochimique **Cunningham et coll.** <sup>[139]</sup> ont mis en évidence la formation de radicaux hydroxyle lors de l'irradiation d'une suspension de Goethite ( $\alpha$ -FeOOH). Plusieurs équipes ont également montré l'activité photochimique des oxydes de fer (III) <sup>[118-120]</sup>. **Faust et Hoffmann** <sup>[143]</sup> ont expliqué leur activité photochimique via un mécanisme LMCT entre le polluant absorbé à la surface de l'oxyde  $Fe_2O_3$  et le fer (III) de ce même oxyde.

### I.8.10. Rôle du fer (II) dans les mécanismes réactionnels

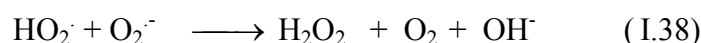
La réaction principale du fer ferreux en solution aqueuse est la réaction de Fenton (& I.6) qui présente une nouvelle source de radicaux hydroxyle.

L'irradiation à 254 nm <sup>[145]</sup> d'une solution aqueuse de fer (II) est un processus de transfert d'électron conduit à la formation de l'anion superoxide :



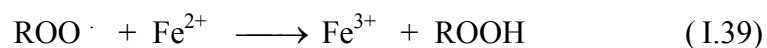
Malgré la faible absorbance à  $\lambda > 300$  nm, il a été montré que ce processus se produit également dans nos conditions de travail <sup>[145]</sup>.

Le radical superoxide peut se recombiner avec sa forme protonée pour donner  $O_2$  et  $H_2O_2$  :



$$k = 9,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad [146]$$

Le fer (II) peut intervenir dans le mécanisme réactionnel pour régénérer du fer (III) par l'intermédiaire des radicaux  $ROO^{\cdot}$ .



L'oxydation du fer ferreux en fer ferrique est également envisagée par l'intermédiaire des radicaux hydroxyle ou hydroperoxyde. Nous obtenons dans ces cas la régénération du fer (III) :



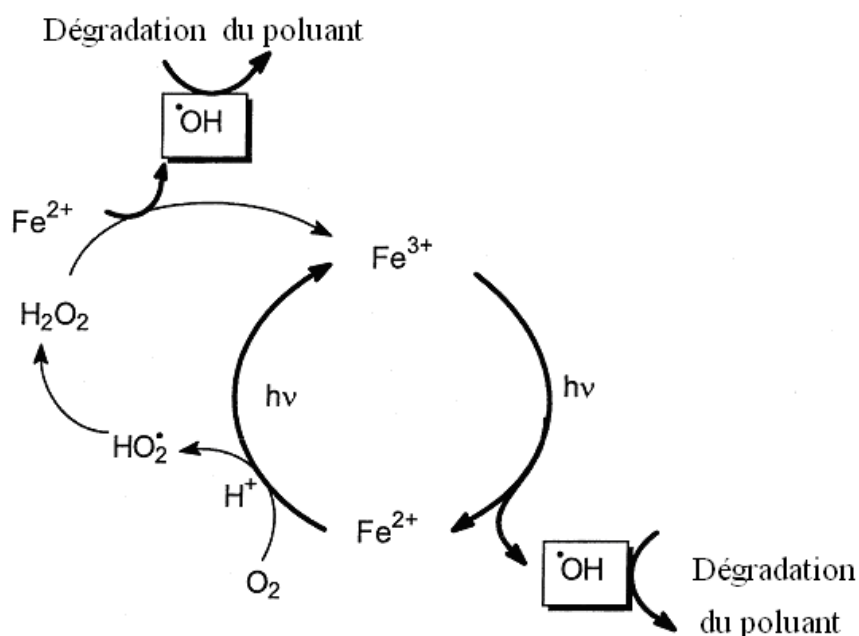
$$k=4,6.10^8 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ [146]}$$



$$k=1,2.10^6 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ [147]}$$

L'ensemble de ces réactions et en faveur de la formation en continu des radicaux hydroxyle qui vont donc favoriser la minéralisation complète des composés organiques.

Le fer (II) en solution aqueuse peut également participer à des intermédiaires radicalaires formés<sup>[33]</sup>. Cette réaction de terminaison, où le fer (II) est oxydé en fer (III), a été avancée et proposé dans le schéma de dégradation des APE.



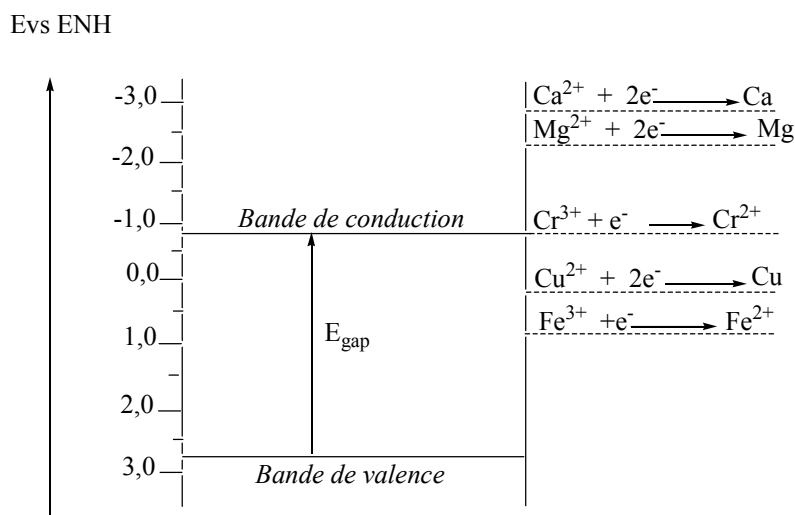
**Figure I.28:** Réaction lors de l'oxydation du fer (II) en fer (III).

## I.9. LE SYSTEME COMBINE $\text{TiO}_2$ / fer (III)

Une façon d'améliorer l'efficacité de photodégradation dans les suspensions de semiconducteurs est l'addition d'accepteur d'électrons dans le milieu réactionnel. Les accepteurs d'électrons améliorent en effet l'efficacité du photocatalyseur par inhibition de la réaction de recombinaison électron-trou. Les électrons consommés par l'accepteur d'électrons ne peuvent plus réagir avec les trous, qui sont la source des radicaux hydroxyle par réaction avec les groupements hydroxyle ou avec l'eau adsorbé à la surface du catalyseur.

Les accepteurs d'électrons qui peuvent être utilisés sont des substances avec lesquelles le transfert d'électron est thermodynamiquement possible : bande de Fermi de  $\text{TiO}_2$  doit être supérieure au potentiel de la réaction d'oxydoréduction de l'accepteur. Parmi les accepteurs qui peuvent être utilisés on notera l'oxygène, l'eau oxygénée et les métaux de transition.

Plusieurs travaux ont montré l'effet positif de l'addition des métaux de transition, une plus grande attention a été portée au fer et au cuivre [148- 151].

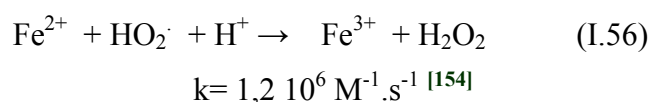


**Figure I.29 :** Les positions des bandes de  $\text{TiO}_2$  (anatase, pH=7) et le potentiel d'oxydoréduction de certains métaux de transition

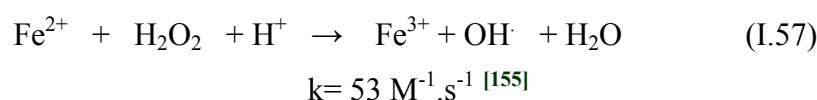
Brézova et coll. [152] ont étudié l'influence de différents métaux de transition dissous ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) sur la dégradation des phénols dans la

suspension de TiO<sub>2</sub> (*Degussa P25*). Aucun effet n'a été détecté avec Ni<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. Un effet positif plus ou moins grand a été obtenu avec les autres cations.

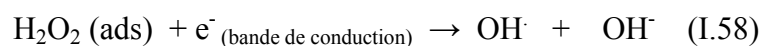
Scalafani et coll. [153] ont aussi étudié le système combinant le TiO<sub>2</sub> et les sels de fer (III) et fer (II) sur la dégradation du phénol. Les auteurs n'ont pas trouvé d'augmentation significative apportée par la présence de fer (II) /fer (III) sur dégradation dans une suspension de rutile en comparaison avec une suspension d'anatase. La différence qu'on peut noter sur les deux phases cristallines est l'adsorption de l'oxygène qui est très faible sur la surface du rutile par rapport à celle de l'anatase. Le nombre des composés peroxydés (HO<sub>2</sub><sup>·</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sera donc beaucoup plus faible dans une suspension de rutile. La différence entre les deux phases de TiO<sub>2</sub> va se faire au niveau des réactions de décomposition de ces composés de type peroxyde. La production d'eau oxygénée est en fait augmentée par la réaction suivante :



Fe<sup>2+</sup> joue également un rôle important dans la production des radicaux hydroxyle :



En absence de fer (III)/ fer (II), l'eau oxygéné est consommé par la réaction avec l'électron de la bande de valence pour produire des radicaux hydroxyle :



Mais la vitesse de cette réaction est plus lente que la réaction de Fenton avec Fe<sup>2+</sup>. Donc dans le cas de l'anatase où l'adsorption de l'oxygène est supérieure, la présence de fer dans la solution aura un rôle important non seulement pour prévenir la recombinaison électron-trou mais également pour faciliter la formation et la décomposition de l'eau oxygénée qui est une source supplémentaire des radicaux hydroxyle.



### I.9.1 Influence du pH

Les travaux antérieurs sur la dégradation des polluants en présence des sels de fer (III) ont montré que la valeur du pH optimal est de 3. Cette valeur correspond à une prédominance de la forme  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  en solution (spéciation du fer & I.8.3); Cette forme est la plus réactive que sa soit en processus redox ou photoredox, sa présence en grande quantité permet d'expliquer les résultats obtenu par Butler et coll. [156] qui ont étudié l'influence du pH sur la dégradation du toluène dans une suspension de  $\text{TiO}_2$  en présence de  $10^{-5}$  M fer (III), le pH à été ajusté par de l'acide sulfurique et la valeur optimale est de 3.

### I.9.2 Effet de la concentration des cations ferriques

Une grande concentration de fer (III) ne peut que inhiber le processus de photodégradation par deux voies :

- la consommation des électrons par le fer (III) et celle des trous ou des radicaux hydroxyl par le fer (II) crée un court-circuit (fer (II)/fer (III)) sur la particule de  $\text{TiO}_2$  inhibant la formation des espèces peroxyde.
- l'augmentation de la densité optique du mélange crée un effet écran sur les particules de  $\text{TiO}_2$ .

La concentration de fer (III) optimale influencée considérablement par le type et la géométrie du photoréacteur varie entre  $10^{-5}$  M et  $5 \cdot 10^{-3}$  M (Tableau 1.6).

**Tableau 1.7 :** Données de la littératures sur la concentration optimale en fer (III) ajouté

Masse de $\text{TiO}_2$ ( $\text{g L}^{-1}$ )	Substrat étudié	Concentration optimale en fer (M)	Réf
1	Phénol	$4,8 \cdot 10^{-3}$	[151]
1	Phénol	$5,0 \cdot 10^{-4}$	[153]
0,8 $\text{TiO}_2$ Degussa P25 fixé	PTSA	$1,4 \cdot 10^{-3}$ $7,2 \cdot 10^{-4}$	[152]
2	Chlorobenzène	$10^{-5}$	[156]

De plus, il faut donc noter que le pH, l'espèce de sels ferrique présente en solution, le type de  $\text{TiO}_2$  utilisé et la molécule étudié joueront également un rôle sur les cinétique de disparition du polluant. Étant données les connaissances actuelles, il est donc impossible de pouvoir prédire dans quelle gamme de concentration de fer nous observerons une dégradation optimale du polluant.

## **I.10. Phototransformation de l'isoproturon**

L'IP appartient à la famille chimique des phénylurées substitué qui ont été découvertes dans les années 50. Une large gamme de composés ont été synthétisés, car la nature des substituant entraîne des différence de mode d'action, de sélectivité des herbicides et de rémanence.

### **I.10. 1. Mode d'action**

Les phénylurées pénètrent dans la plante par les racines et sont véhiculés par la sève jusqu'aux feuilles où ils inhibent la photosynthèse. L'inhibition est causée par le blocage du transfert d'électrons dans le photosystème II au niveau de la chlorophylle.

Normalement la chlorophylle est oxydée par l'énergie lumineuse absorbée en libérant des électrons. Ces électrons passent alors dans une chaîne conduisant à la formation d'ATP (adénosine triphosphate) et NADPH (nicotinamide adénosine diphosphate). Une faible portion des molécules de chlorophylle transfère leur énergie à une molécule d'oxygène qui passe elle-même à l'état excité sous forme d'oxygène singulet. L'oxygène singulier est très réactif est il peut oxyder les constituants cellulaires comme les pigments et les lipides mais il peut être désactivé par les caroténoïdes générés par des réactions faisant intervenir le NADPH. Le transfert d'électron étant bloqué, la chlorophylle ne transfère pas son énergie à une molécule d'oxygène singulier toxique. Les caroténoïdes ne peuvent pas être régénérées *via* le NADPH qui n'est plus formé, l'oxygène singulier ne peut pas être désactivé. On observe alors une disparition des pigments : d'abord des caroténoïdes, puis des chlorophylles, ce qui conduit au syndrome de chlorose observé sur le feuillage. Les lipides des membranes cellulaires sont peroxydés et ils deviennent perméables. Les gradients ioniques de la plantes ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , ...) sont perturbés et la baisse de pH conduit à la mort des cellules.

L'action des herbicides de type phénylurée repose donc sur deux phénomènes : le blocage de synthèse de NADPH et la formation d'oxygène singulier toxique.

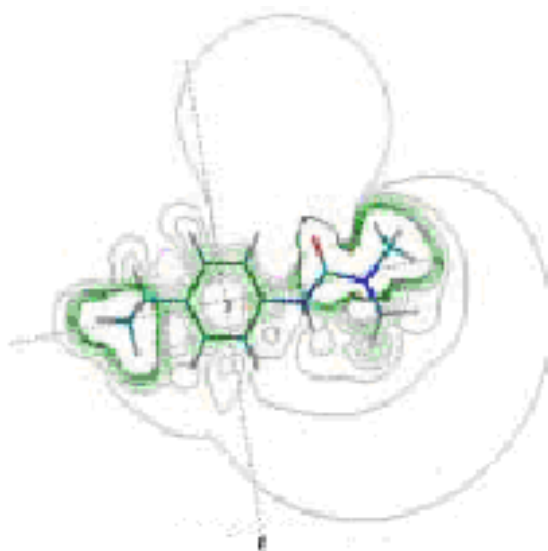
### I.10. 2. Photolyse

L'isoproturon [3-(4-isopropyl phényle)-1,1-diméthylurée] est un herbicide sélectif largement utilisé <sup>[157]</sup> contre les mauvaises herbes dans les secteurs agricoles et non agricoles <sup>[9]</sup>.

Un certain nombre d'équipes se sont penchées sur l'étude de la dégradation de IP et sont devenues dans les sols. Il subit une longue transformation dans la nature par photolyse avec un temps de demi vie de 30 jours dans le compartiment aqueux <sup>[158]</sup> et de plus d'un an dans les sols <sup>[159]</sup>. Il présente une faible toxicité aiguë, (DL50 = 3350 mg/kg) chez les souris <sup>[9]</sup>. A long terme il donne l'anémie par effet hémolytique et l'hépatocytose évoluant vers un syndrome tumoral.

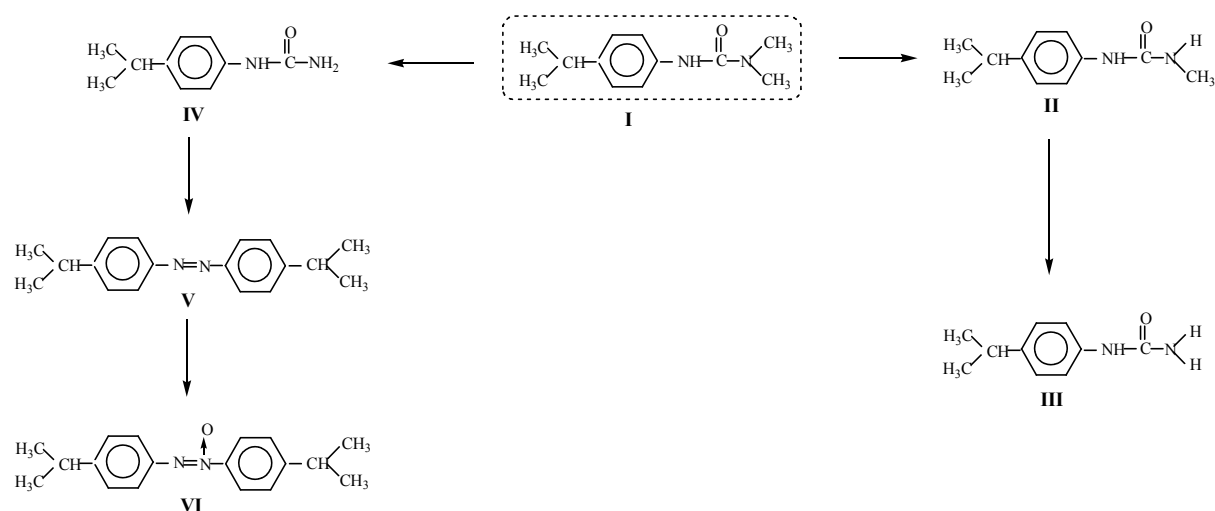
Il est important de noter que l'activité herbicidale de IP diminue par exposition à la lumière <sup>[160]</sup>. A partir de cette observation, un intérêt s'est développé pour l'étude de l'effet de la lumière sur l'activité de ces composés.

L'étude bibliographique suivante présente les principaux résultats sur le comportement photochimique de IP.



**Figure I.30:** Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM), les sites des potentiels électrostatiques négatifs et électrostatiques positifs sont montrés en rouge et en vert respectivement (enregistré par optimisation par la méthode semi-empirique AM1 (Hyperchem)).

En 1986 Kulshertha et Mukerjee <sup>[161]</sup> ont étudié la dégradation de IP. Quatre produits ont été identifiés en solution aqueuse et trois en solution non-aqueuse.

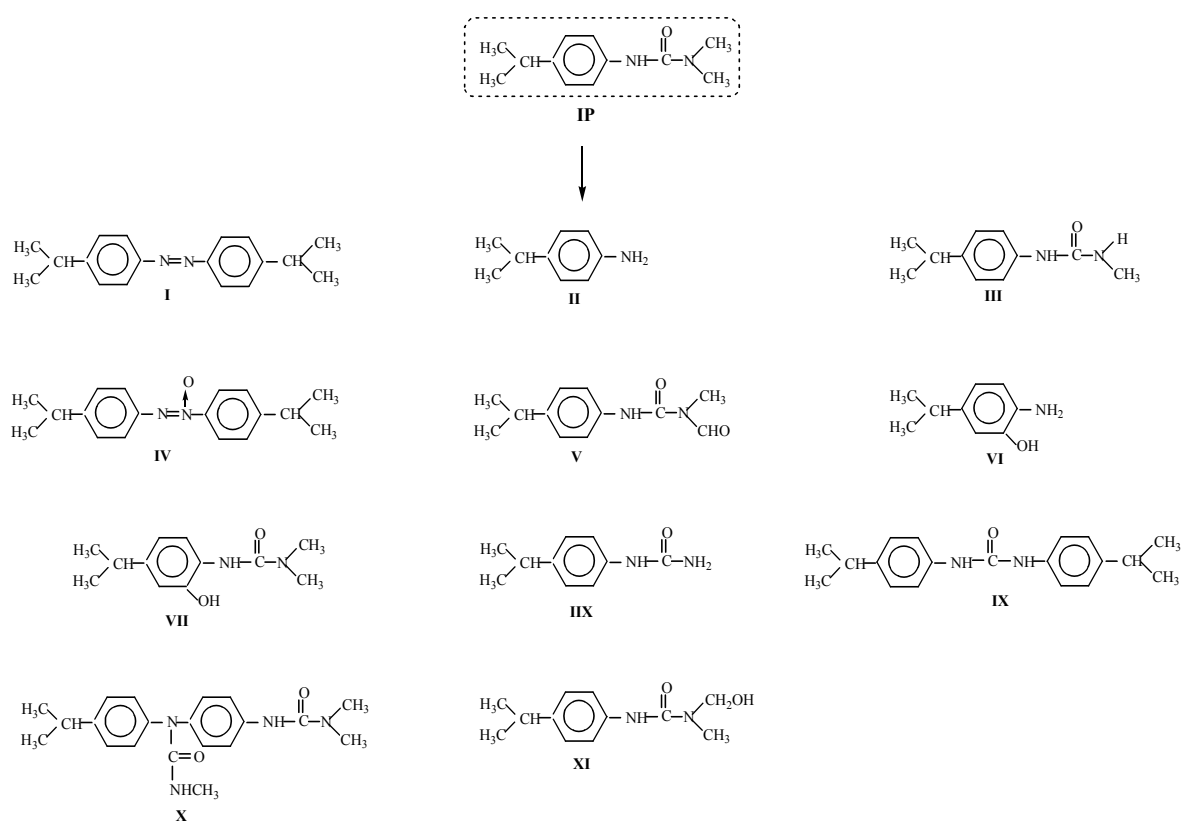


**Figure I.31** : Mécanisme de phototransformation directe de IP proposé par Kulsherstaha et Mukerjee <sup>[161]</sup>.

Suivant le milieu, Les photoproduits peuvent se présenter comme produit majoritaires, minoritaires ou à l'état de traces. Les produit (II) et (III) semblent être majoritaire dans les différents milieux. Aucun dérivé de formyle n'a été détecté et la formation des dérivés azo (V) et azoxy (VI) à partir de l'intermédiaire aniline est observée.

Un peu plus tard, Dureja et coll., <sup>[162]</sup> ont suivi la photolyse d'une solution aqueuse de IP. Onze photoproduits ont été identifiés suite à des photoréactions de N-déméthylation, hydroxylation du cycle aromatique et dimérisation. (Figure I.32)

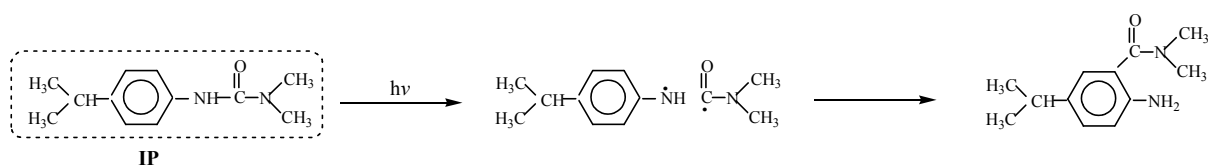
Sous irradiation ultra-violette artificielle, La disparition de IP été plus rapide qu'en présence de la lumière solaire. En effet, sous des conditions d'irradiation artificielles, le temps de demi-vie de IP est de 5 heures alors qu'il est de 1 journée en irradiation solaire. Seulement de 9 % de IP disparaissent après 7 heures d'irradiation solaire.



**Figure I.32** : Phototransformation directe de IP en solution aqueuse proposé par Dureja et coll., [162].

L'étude cinétique de la phototransformation de IP effectué par Patria et coll. [163] en lumière mono (253,7 nm) et polychromatique montre une forte décomposition du substrat avec formation de sous produits identiques pour les deux types d'irradiation et qui ont tendance à se dégrader à leur tour rapidement en UV et plus lentement en lumière polychromatique. Deux d'entre eux présentent une cinétique de produit primaire alors que le troisième ne se forme que lorsque les deux autres commencent à disparaître. Le temps de demi-vie de IP est quelques minutes à 253,7 nm et de quelques dizaines d'heures en lumière polychromatique.

Plus tard, en 2000, une étude sur IP [164] a montré qu'à 253,7 nm son oxydation mène à un réarrangement de types photo-Fries. Un mécanisme a été proposé (**Figure I.33**).



**Figure I.33** : Mécanisme de phototransformation directe (réarrangement de types photo-Fries) de IP en solution aqueuse proposé par Tixier et *coll.*, <sup>[11]</sup>.

Ce résultat a été déjà observé avec le fénuron et le monuron <sup>[11]</sup>. En milieu aéré le produit de réarrangement représente 66% de IP converti alors qu'en milieu désoxygénés, la vitesse de réaction est plus rapide de 20 % et le même photoproduit a été observé. Lorsque l'irradiation se fait à  $\lambda > 275$  nm, aucun produit n'a été observé (le réarrangement ne se produit qu'à courtes longueur d'ondes). Ce résultat est semblable à celui rapporté par <sup>[164]</sup> dans l'étude de phototransformation du monuron. Ces auteurs ont également observé la présence de deux point isobestiques correspondant à une bonne accumulation du photoproduit contrairement à ce qu'a trouvée Millet et *coll.* <sup>[165]</sup>.

## II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II.1. REACTIFS ET SOLVANTS

Nous avons utilisé les produits commerciaux suivants :

- Isoproturon de haute pureté a été fourni par Riedel-de Haën.
- Peroxyde d'hydrogène, Labosi, 30 %,
- Sel de Mohr  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Labosi, 99 %
- Perchlorate de fer (III) nonahydraté  $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O})$ , Carlo Erba, pur
- Tertiobutanol, Prolabo, 99 %
- Chlorure de sodium, Labosi, 99,5 %
- Sulphate de potassium, Aldrich, 99 %
- Persulfate de sodium, Prolabo, purifié
- Nitrate de potassium, Aldrich, 99 %

Pour les solutions tampons et ajustement du pH

- Acide chlorhydrique, Merck, 25 %
- Acide sulfurique, Biochem, 96-98 %
- Hydroxyde de sodium, Carlo Erba 98 %
- Hydrogénophosphate disodique, Riedel-de Haën > 98,5 % ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ )
- Acide citrique, Biochem, 98 %

Pour les dosages chimiques

- Acétate d'ammonium, Aldrich, 98%
- Acide chlorhydrique, Merck, 25 %
- Acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique (HQSA), Aldrich, >98%.
- Acétate de sodium, Panreac 99%.
- Acide acétique, Panreac, 99,5 %
- Acide sulfurique, Biochem, 96-98 %
- Hydroxyde de sodium, Carlo Erba 98 %
- 1,10-phénantroline, Fluka, >99%.

Pour La concentration des photoproduits

- Ether diéthylique, Carlo Erba Reagenti, 98,8 %
- Azote

Pour l'analyse des produits

- Méthanol, qualité chromatographique, Carlo Erba Reagenti
- Eau bidistillée et filtrée.

Semi-conducteur

- Le bioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) de type commercial « *Degussa P25* ». Sa structure cristalline est constituée de 80 % d'anatase et 20 % de rutile. Il présente une surface massique d'environ  $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et une masse volumique  $\rho = 3,85 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Le diamètre moyen des particules est déterminé selon la relation :

$$d = 6 / \rho S$$

S : la surface massique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$\rho$  : la masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

- Le bioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) Millenium PC50, PC100, PC105, PC500 la société Millenium Inorganic Chemicals garde une certaine confidentialité sur les structure de ces produits.
- L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), fourni par la société des Mins et Fonderies de zinc de la vieille montagne (en France), à une surface de  $9,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et un taux d'impuretés de  $10^{-4}$  en élément de plomb,  $2 \cdot 10^{-4}$  en élément de fer et  $3,5 \cdot 10^{-3}$  en élément de cadmium.

## II.2. PREPARATION DES SOLUTIONS

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée et filtrée sur filtre millipore ( $0,45 \mu\text{m}$ ) et contrôlée par sa résistivité ( $\leq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ). Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA instruments » équipé d'une



électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH = 4, pH = 7, et pH = 10).

### **Solutions de fer(III)**

Nous avons toujours réalisés les solutions de fer (III) de la manière suivante : nous remplissant une fiole de 100 mL avec l'eau bidistillée jusqu'à mis volume puis nous ajoutons la quantité de perchlorate de fer (III) pour avoir  $[\text{fer(III)}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et nous complétons à 100 mL. Pour les études des solutions de fer (III) de concentration plus faible ou bien des mélanges fer (III)-IP, nous avons effectué des dilutions des solutions mères. Les concentrations supérieures ( $[\text{fer (III)}]_0 > 2,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) sont préparées directement par dissolution de la masse correspondante. Cette démarche sera justifier par la suite.

### **Solutions d'acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique (HQSA)**

La Solution de HQSA (0,1M) a été préparée par dissolution de 1,21g de ce sel dans 50 ml de soude à  $0,12 \text{ M}^{-1}$ .

### **Tampon acétate (pH=4,5)**

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

## **II.3. DISPOSITIFS D'IRRADIATION**

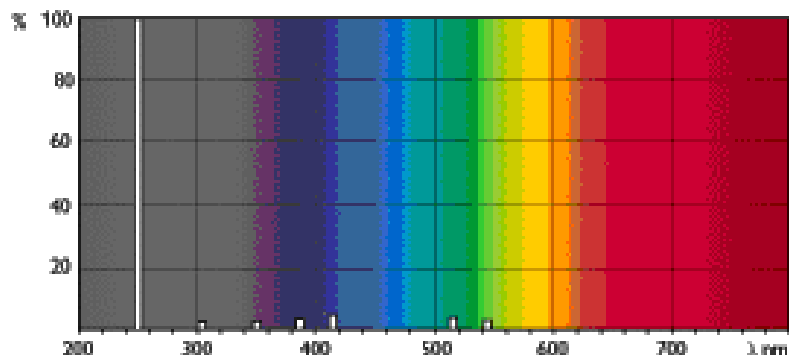
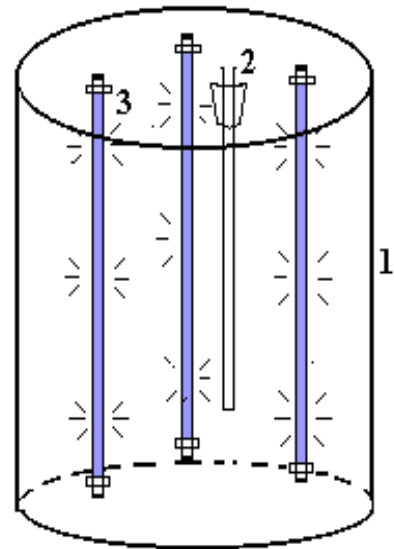
### **II.3.1. Irradiation à 254 nm**

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 réacteur et les lampes sont placés dans le sens vertical du cylindre (**Figure II.1**).



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

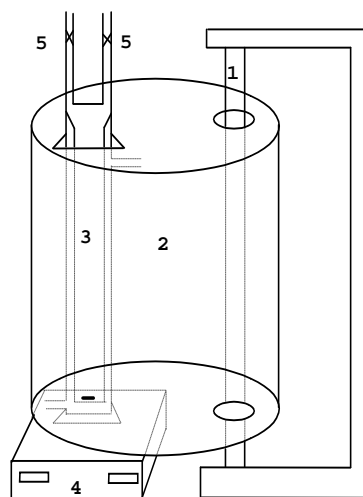


**Figure II.1** : Spectre d'émission de la lampe germicide 30 W.

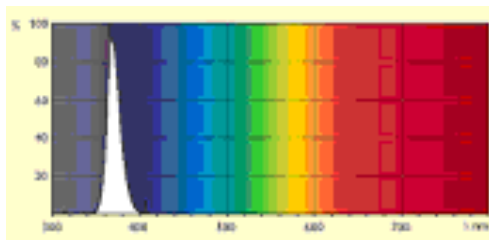
### II.3.2. Irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm

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

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



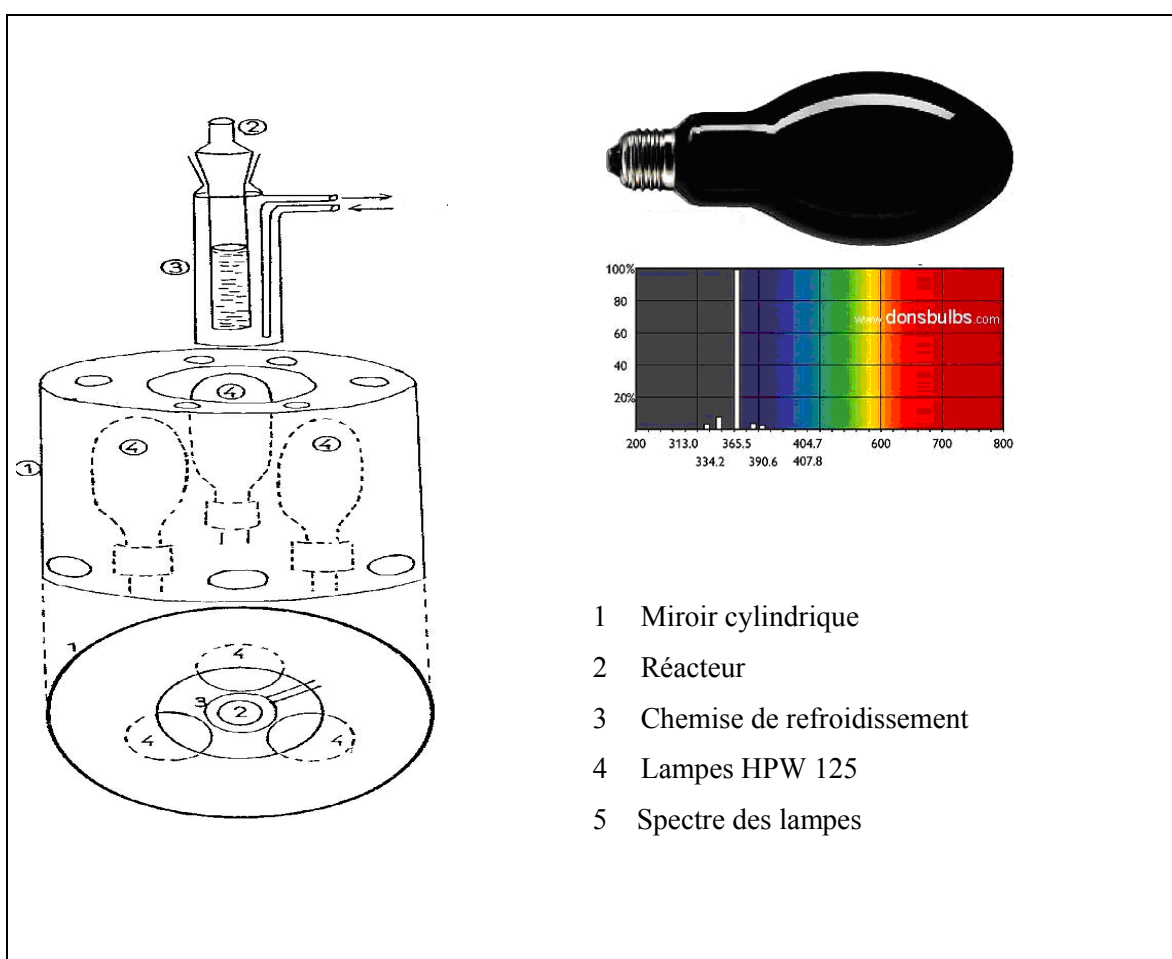
**Figure II.3** : Dispositif d'irradiation à  $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ .



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

### II.3.3. Irradiation à 365 nm

Les irradiations à 365nm ont été réalisées dans une enceinte réfléchissante cylindrique ( $d = 41\text{cm}$ ) munie de trois lampes à vapeur de mercure haute pression (Philips HPW 125 w) (Figure II.5). L'émission filtre par un globe noir, se situe principalement à 365 nm. Il existe d'autres composants dont le pourcentage est faible : 313 nm (2%), 334nm (6.5%), 405nm (2.7%) et 434nm (1.3%) le réacteur et un tube en pyrex ( $d=3\text{cm}$ ) à double enveloppe permettant une circulation d'eau, une agitation et maintenu pendant l'irradiation afin d'assurer l'homogénéité de la solution.



**Figure II.3 :** Dispositif d'irradiation à 365 nm

## II.4. TECHNIQUES D'ANALYSE

### II.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Les spectres UV-Vis des solutions sont réalisés sur un spectrophotomètre Spectronic Unicam Helios  $\alpha$  spectrophotometer informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

### II.4.2. Chromatographie liquide à haute performance HPLC

Afin de suivre la cinétique de disparition de l'isoproturon 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 matériaux poreux est apolaire (chromatographie en phase inverse).

Nos analyses ont été réalisées en mode isocratique, au moyen de deux types d'HPLC, la première est de type WATERS. Elle est constituée :

- D'un détecteur ultraviolet à longueur d'onde variable « LC Spectrophotomètre Lambda – Max Model 481 ». La longueur d'onde de détection a été fixée à 240 nm.
- D'un intégrateur Philips «PU 4810».
- D'une pompe Waters model 590.

La colonne d'analyse pour les deux types est une colonne C18 (SUPELCO) « SUPELCOSIL<sup>TM</sup> » de longueur 25 cm et de diamètre intérieur 4,6 mm. Le débit utilisé dans la colonne est de 1 mL.mn<sup>-1</sup>.

La deuxième 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 de méthanol et d'eau dont les pourcentages étaient ajustés à 60/40 (v/v), afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics.

### **II.4.3. Chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectroscopie de masse HPLC LC-MS**

Les analyses LC-MS ont été effectuées au Centre Régional de Mesures Physiques de l'université Blaise Pascal. L'appareil utilisé pour la chromatographie en phase liquide couplé à la spectrométrie de masse est formé d'une chaîne CLHP Waters (Alliance 2695) relié à un spectromètre de masse à triple quadripôle (Micromass, Manchester, UK) qui permet de travailler en MS simple ou en tandem. La source d'ion utilisée est l'électronébulisation (electrospray ionisation source (ESI)). La chaîne CLHP est composée d'un détecteur à barrette diode et d'une colonne Nucleodur (250 mm × 4.6 mm, 5 µm). La phase mobile est un mélange méthanol et eau 60/40 (v/v) avec 0,2 % d'acide acétique, le débit est de 1 ml.min<sup>-1</sup>. Les paramètres de la source d'ion (ESI) sont : voltage capillaire 3.5 kV (ou 3 kV en mode négatif), voltage du cône 15 V, température du bloc

source 120 °C, température du gaz de désolvatation 400 °C. L'argon est utilisé pour activer la dissociation par collision (CAD) à pression  $1.5 \times 10^{-3}$  Torr et 10–50 eV énergie de collision. Tout le système est piloté par ordinateur muni d'un logiciel MassLynx NT 3.5 pour traiter les données.

## II.5. DEMARCHE EXPERIMENTALE

### II.5.1. Irradiation et analyse du mélange réactionnel

Dans les réactions photocatalytiques, le semi-conducteur est maintenu en suspension par agitation magnétique afin d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel, la solution est d'abord agitée à l'obscurité pendant 60 minutes dans le bute d'atteindre l'équilibre d'adsorption du substrat sur le semi-conducteur.

Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, la suspension est exposée a un flux lumineux les échantillons sont prélevés à différents temps d réaction. Les particules de TiO<sub>2</sub> sont éliminées par filtration à travers des filtres en acétate de cellulose (Millipore 0.45 µm).

### II.5.2. Identification des intermédiaires réactionnels

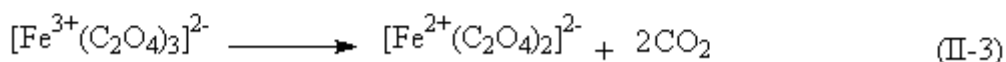
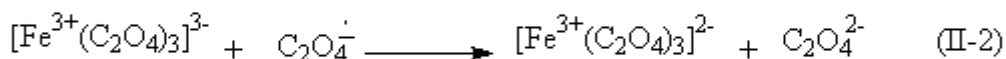
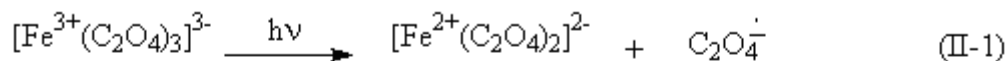
Après irradiation pendant 60 minutes. La matière organique est extraite par une quantité suffisante d'éther diélectrique, l'éther est chasé par la suite avec de barbotage d'azote. L'identification des intermédiaires réactionnels a été réalisé par LC / MS.

## II .6. ACTINOMETRIE CHIMIQUE

L'actinométrie chimique permet de déterminer le flux photonique incident d'une source lumineuse, à une longueur d'onde et température données. Son principe est basé sur l'utilisation d'une substance appelée "actinomètre chimique", dont le rendement quantique est connu.

Les flux de lumière reçus par les réacteurs photochimiques ont été mesurés pour chaque longueur d'onde par actinométrie au ferrioxalate de potassium <sup>[166]</sup>. La méthode est basée sur l'irradiation en milieu acide tamponné du ferrioxalate de potassium

$K_3Fe(C_2O_4)_3$ . Sous irradiation, la réduction du fer ferrique en fer ferreux et l'oxydation de l'ion oxalate en  $CO_2$  se produisent simultanément. Le processus a un rendement quantique supérieur à 1 car il se produit une réaction en plusieurs étapes :



L'ion ferreux peut être aisément dosé par la formation d'un complexe rouge avec la 1,10 -phénanthroline. Le principe de ce dosage est le suivant : après irradiation d'un volume  $V_1$  d'une solution de ferrioxalate de potassium ( $6,0 \times 10^{-3}$  M) pendant un temps  $t$  (exprimé en secondes), nous avons ajouté à un volume  $V_2 = 1$  ml de cette solution irradiée, 5 mL de tampon acétate (pH = 4,5) et 5 mL de 1,10-phénanthroline ( $1g.L^{-1}$ ). La solution a été ensuite complétée avec de l'eau jusqu'à  $V_3 = 50$  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  $\ell$ .

Le nombre d'ions fer(II) formés durant la photolyse est alors calculé en utilisant la formule suivante :

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{6,023 \times 10^{20} V_1 V_3 A_{510}}{\epsilon_{510} V_2 \ell} \quad (II-4)$$

avec  $A_{510} = (A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{510}$  où  $A_{\text{blanc}}$  est l'absorbance à 510 nm de la même solution de ferrioxalate de potassium, mais non irradiée et préparée comme précédemment.

Le coefficient d'absorption molaire à 510 nm est égal à  $11\,314 \text{ mol}^{-1}.L.cm^{-1}$ .

Ce nombre d'ions est proportionnel à la fraction de lumière absorbée par la solution durant ce temps  $t$  ; l'intensité émise par le système, en photons par seconde pour le volume  $V_1$  est donc :



$$I_o = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi_{\text{Fe}^{2+}} t (1-10^{-A})} \text{ en photons.s}^{-1} \text{ pour } V_1 \text{ mL} \quad (\text{II-5})$$

Pour  $\lambda \leq 400 \text{ nm}$  nous avons  $1-10^{-A} \approx 1$

## II .6.1. Calcul des rendements quantiques

Le rendement quantique,  $\Phi$ , caractérisant l'efficacité de la réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules transformées ou formées ( $\Delta n$ ), et le nombre de photons absorbés ( $I_a$ ) dans le même temps ( $\Delta t$ ) :

$$\Phi = \frac{\Delta n}{\Delta t I_a} \quad (\text{II-6})$$

Ainsi :

$$\Phi = \ell \frac{\frac{\Delta C}{\Delta t} \times 6,023 \times 10^{23} \times 10^{-3}}{I_o (1-10^{-A_{\lambda_{\text{irr}}}})} \quad (\text{II-7})$$

Avec :

$\frac{\Delta C}{\Delta t}$  : la pente de la tangente à l'origine de la courbe de variation de la concentration en fonction du temps d'irradiation en  $\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$\ell$  : trajet optique de la cellule d'irradiation en cm.

$I_o$  : le flux photonique en  $\text{photons.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  déterminé par actinométrie à la longueur d'onde d'irradiation.

$(1-10^{-A_{\lambda_{\text{irr}}}})$  : la fraction de lumière absorbée par la solution initiale ( $A_{\lambda_{\text{irr}}} =$  absorbance initiale de la solution à la longueur d'onde d'irradiation).

## II.7. METHODES DE DOSAGES CHIMIQUES

### ➤ *Dosage des espèces monomère de fer(III)*

La détermination des espèces monomères de fer(III) est basée sur la formation rapide d'un complexe en présence d'acide 8-hydroxyquinoline -5-sulfonique (HQSA). Le complexe  $\text{Fe}(\text{HQSA})_3$  présente un maximum d'absorption à la longueur d'onde 572 nm, le coefficient d'absorption molaire étant égal à  $5\,000\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ .

Le dosage a été réalisé suivant le protocole décrit par Faust et Hoigné [\[117\]](#), mais adapté à nos conditions de travail.

Le principe du dosage est le suivant : dans une fiole de 10 mL nous plaçons 1 mL de solution HQSA (0,10 M) et 1 mL de tampon acétate (pH = 4,5). Nous complétons à 10 mL avec la solution à doser. Après agitation, on lit la densité optique à 572 nm de la solution 30 secondes après addition de la solution à doser dans une cellule de 1 cm de trajet optique.

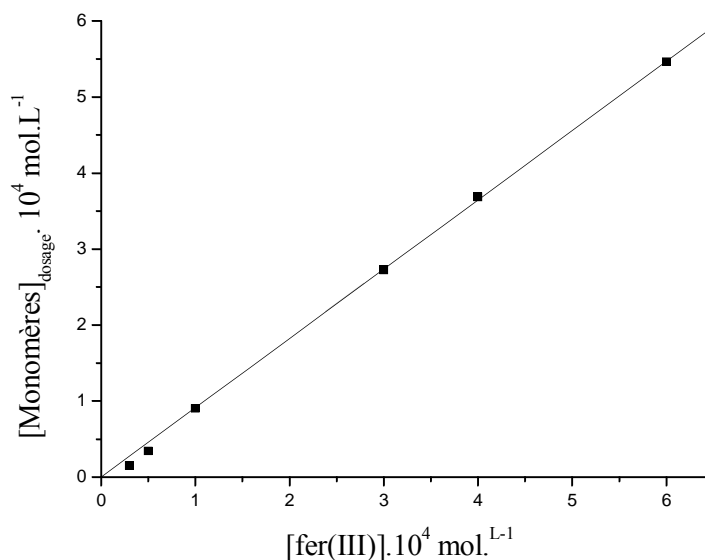
La concentration en espèce monomère de fer(III) est obtenue en appliquant le calcul suivant :

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

Le pourcentage en espèces monomères de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de la solution à doser est ensuite obtenu par le calcul suivant :

$$\% \text{ de complexes monomères} = \frac{[\text{complexes monomères}] \times 100}{[\text{Fer(III)}]_{\text{totale}}} \quad (\text{II-9})$$

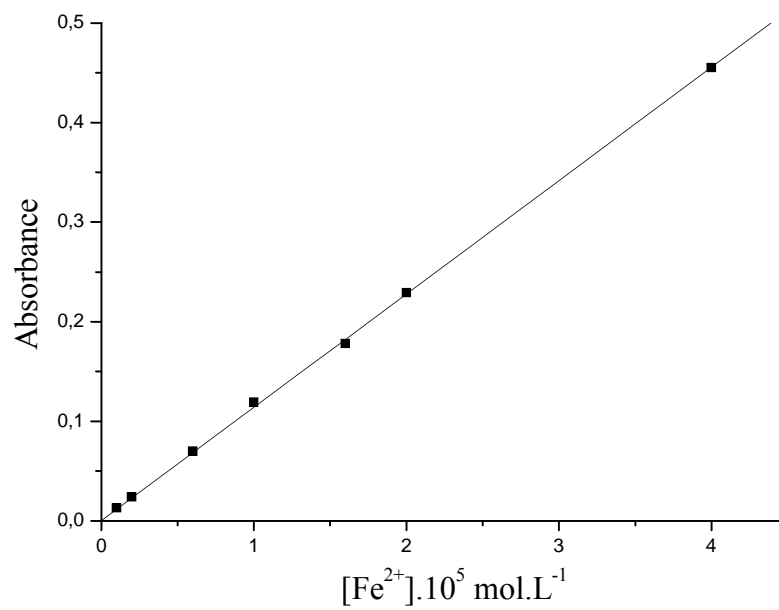
La droite d'étalonnage obtenue pour ce dosage est représentée en (**Figure II.4**). Les solutions de fer(III) ont été réalisées par dilution d'une solution mère  $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  fraîchement préparée.



**Figure II. 4 :** Courbe d'étalonnage pour le dosage des espèces monomères.

#### ➤ *Dosage du fer(II)*

Dans le but de doser les ions  $\text{Fe}^{2+}$  formés lors du mélange thermique surfactant-fer(III) ainsi que lors de l'irradiation de ces solutions, nous avons utilisé la même procédure que celle décrite dans le cas de l'actinométrie en remplaçant le ferrioxalate par la solution à doser. La concentration de fer(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en (**Figure II.5**).



**Figure II.5 :** Courbe d'étalonnage pour le dosage du fer(II).

## IV. TRANSFORMATION DE L'ISOPROTURON DANS LE SYSTEME $\text{TiO}_2/\text{UV}$

Dans Le but de d'étudier la dégradation de l'isoproturon dans le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  ; Les cinétiques de disparitions ont été suivie en variant plusieurs paramètre qui peuvent les influencé tel que la concentration du substrat, Celle du  $\text{TiO}_2$  *Degussa P25*, Le type du semi-conducteur, l'ajout des accepteurs d'électrons comme le peroxyde d'hydrogène et les ions persulfates, le pH du milieu réactionnelle, l'introduction des ions métalliques présentes couramment dans les eaux y compris les chlorures, les sulfates et les nitrates et l'ajout de l'alcool. Une étude analytique a été réalisée.

### IV.1. Adsorption de l'isopropturon sur le bioxyde de titane à l'obscurité

L'adsorption des particules des composés organiques sur le semi-conducteur joue un rôle prépondérant est en photocatalyse hétérogène.

Les taux d'adsorption ont été déterminés à partir d'une solution isoproturon ( $10^{-4}$  M) renfermant du  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) par spectroscopie UV, en mesurant les absorbances de la solution avant et après adsorption à 240 nm et par analyse CLHP (détection à 240 nm).

#### IV.1. 1. Taux d'adsorption sur le $\text{TiO}_2$ *Degussa P25*

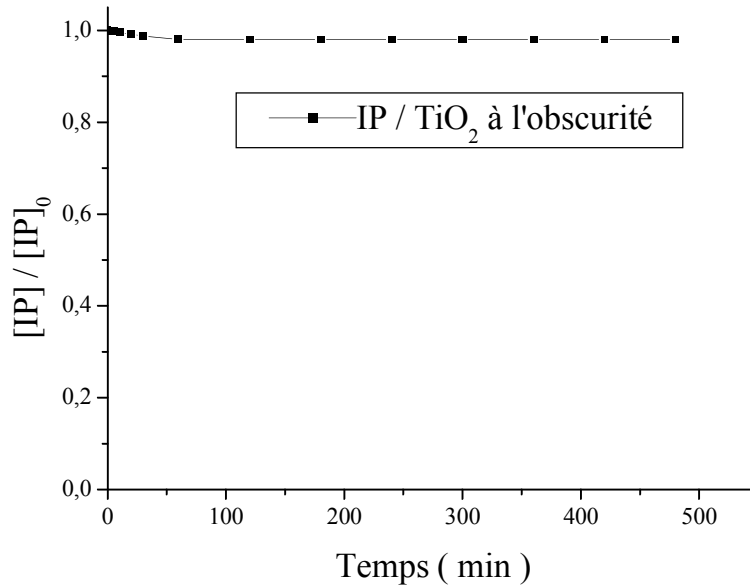
Nous avons suivie les taux d'adsorption en fonction du temps de contact du substrat avec le semi-conducteur à l'obscurité et à pH naturel pendant 24 heures d'agitation magnétique, cela nous a permis de déterminer que pour les différents types de  $\text{TiO}_2$ , l'équilibre d'adsorption / désorption est atteint au bout de 60 minutes.

L'agitation d'une solution  $[\text{IP}]=10^{-4}\text{M}$  pendant 60 minutes dans les mêmes condition que ceux de manipulation précédente (adsorption sur le  $\text{TiO}_2$ ), ne montre aucune modification de la concentration de IP (analyse par spectroscopie UV-Visible).

Dans nos manipulations de photocatalyse, les suspensions isoproturon /  $\text{TiO}_2$  ont été agitées pendant 60 minutes avant d'entamer les irradiations.

L'adsorption de l'isoproturon sur le  $\text{TiO}_2$  *Degussa P25* a été suivie par CLHP et par spectroscopie UV (**Figure IV.1**). Une légère diminution de la concentration du substrat

en solution a été détectée. Il a été estimé à environ 2 % de la concentration initiale, soit  $2 \cdot 10^{-6}$  M.



**Figure IV.1:** Adsorption à l'obscurité d'une solution d'isoproturon ( $10^{-4}$  M) sur TiO<sub>2</sub> Degussa P25 ( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

#### IV.1.2. l'adsorption sur les TiO<sub>2</sub> Tiona PC

Bien que le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 soit le semi-conducteur le plus largement utilisé dans les études photocatalytiques, il a été rapporté que de nouveaux types de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> Tiona PC500, TiO<sub>2</sub> Tiona PC105, TiO<sub>2</sub> Tiona PC100, TiO<sub>2</sub> Tiona PC50) fabriqués par la société Millenium Inorganic Chemicals ont aussi une grande photoréactivité vis-à-vis des composés organiques [168].

Les capacités d'adsorption et de photocatalyse de ces composés ont donc été étudiées et comparées à celle du Degussa P25.

Les taux d'adsorption de l'isoproturon sur les différents TiO<sub>2</sub> Tiona PC sont proches les uns des autres, malgré des différences d'aire spécifique très importantes. On obtient pour le Tiona PC500 presque le même taux d'adsorption, alors que pour les trois autres les taux sont globalement plus faibles que celui du Degussa P25.

**Tableau IV.1:** Taux d'adsorption de l'isoproturon sur différents types de TiO<sub>2</sub>.  
 [IP] = 10<sup>-4</sup> M et [TiO<sub>2</sub>] = 1 g.L<sup>-1</sup>.

TiO <sub>2</sub>	<i>Degussa</i> <i>P 25</i>	PC50	PC100	PC105	PC500	ZnO
Aire spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	55	45 ± 5	80 ≤ S ≤ 100	75 ≤ S ≤ 95	> 250	9,4
Taux d'adsorption (% concentration initiale)	2	1,2	1,5	1,5	1,8	9,0

#### IV.1.3. Taux de recouvrement de la surface

La surface occupée par une molécule est approximativement proportionnelle à sa surface moléculaire <sup>[169]</sup>. Avec une masse moléculaire de 320,5 Dalton, le bleu de méthylène occupe une surface de 120 Å<sup>2</sup>. La surface correspondante à une molécule de l'isoproturon est donc égale à 77,2 Å<sup>2</sup>.

Surface occupée par une molécule de IP :

$$S = \frac{120 \times M_{IP}}{320,5} = \frac{120 \times 206,3}{320,5} = 77,2 \text{ Å}^2 \quad (\text{IV-1})$$

Dans nos conditions expérimentales : [IP] = 10<sup>-4</sup> M et [TiO<sub>2</sub>] = 1 g.L<sup>-1</sup>.

La surface de TiO<sub>2</sub> recouverte est égale à :

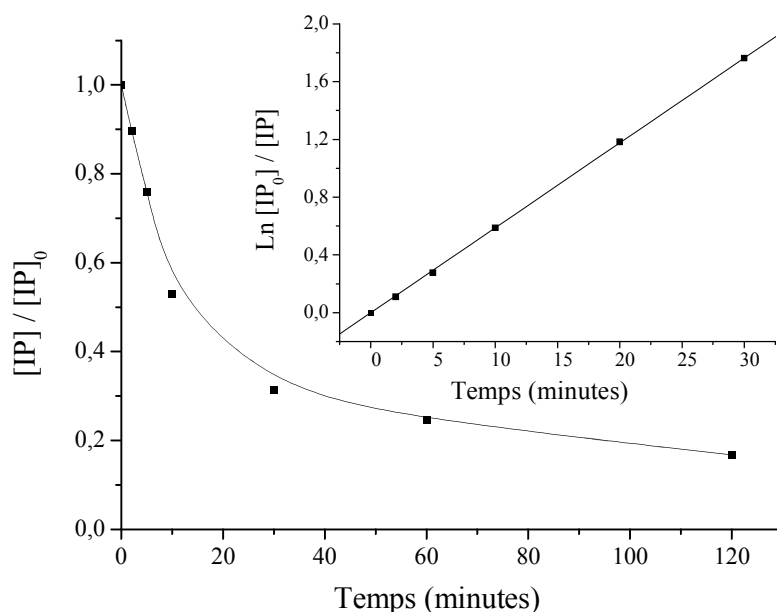
$$\text{Aire TiO}_2 \text{ recouverte} = 2 \cdot 10^{-6} \times 6,023 \cdot 10^{23} \times 77,2 \cdot 10^{-20} = 0,93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}. \quad (\text{IV-2})$$

$$\text{Surface de recouvrement} = \frac{\text{surface recouverte} \times 100}{\text{surface totale}} = \frac{0,93 \times 100}{55} = 1,7 \%. \quad (\text{IV-3})$$

Le faible taux de recouvrement est dû à une compétition d'adsorption entre le substrat et les molécules de solvants <sup>[170]</sup>.

## IV.2. Disparition de l'IP à 365 nm en milieu aéré

L'irradiation à 365 nm d'une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  *Degussa* P25 ( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) renfermant de l'isoproturon ( $10^{-4} \text{ M}$ ) a été réalisée dans le dispositif d'irradiation §. II . 3 dans les conditions naturelle du pH et de température ( $18 \pm 2^\circ \text{C}$ ) conduit à la diminution progressive de la de la concentration de l'isoproturon (**Figure IV.2**) avec une constante apparente de vitesse de  $6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et un temps de demi-vie égale 11.5 minutes.



**Figure IV.2:** Cinétique de disparition de l'isoproturon ( $10^{-4} \text{ M}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ;  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ .

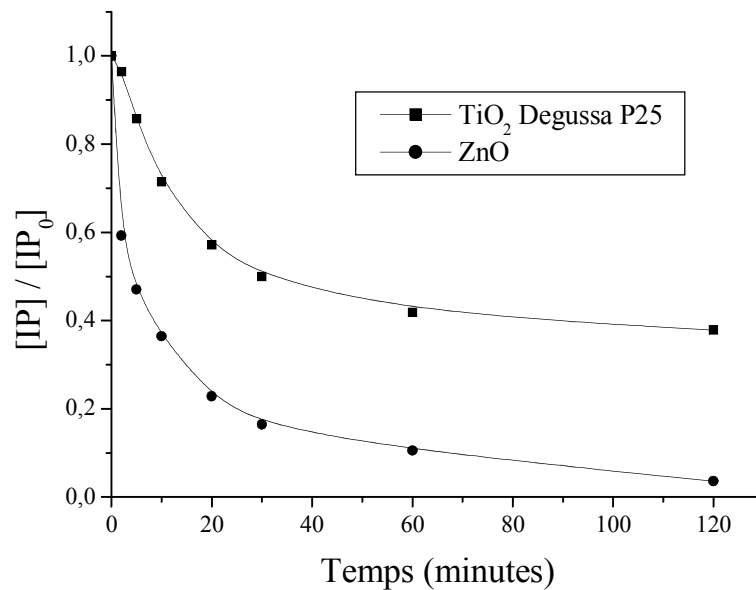
La diminution de la densité optique de l'isoproturon (analyse par CLHP) est relativement importante (**Figure IV.2**) comparé à celle observé pendant la dégradation (analyse par spectroscopie UV-Visible), ceci est attribué à la formation de photoproduits intermédiaires qui absorbe dans le même domaine de longueur d'onde que l'isoproturon.



### IV.3. comparaison de l'activité photocatalytique du $\text{TiO}_2$ Degussa P25 et du ZnO

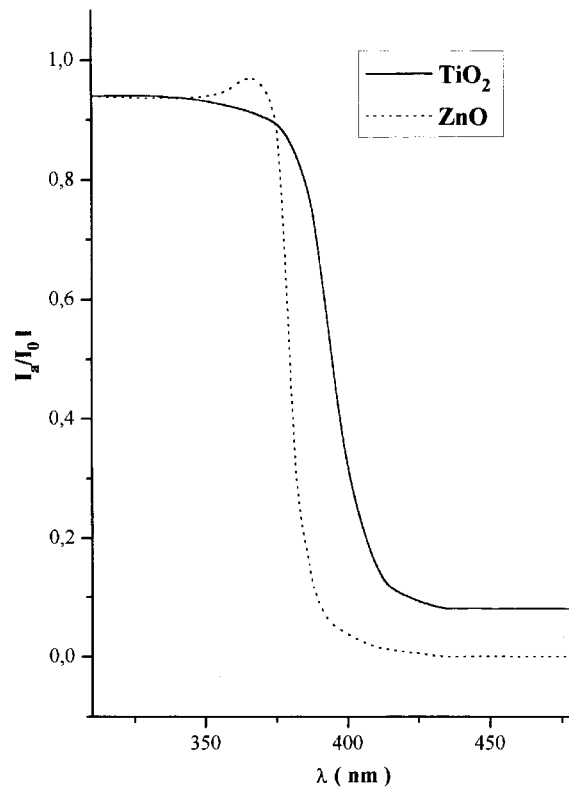
Afin de comparer l'activité photocatalytique du bioxyde de titane *Degussa P25* et de l'oxyde de zinc nous avons irradié des solutions de IP ( $10^{-4}$  M) en présence de l'un des deux semi-conducteurs ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) dans le dispositif d'irradiation §. III . 2.

Les résultats obtenus (**Figure IV.3**) montrent que la vitesse initiale de disparitions de IP en présence de l'oxyde de zinc est plus grande qu'en présence du bioxyde de titane, bien que les énergies de bande gap soit égales (3,2 eV). Après 10 minutes de réactions 63% de IP disparaît en présence de ZnO alors qu'il disparaît de 28% pour le même temps de réaction en présence de  $\text{TiO}_2$ .



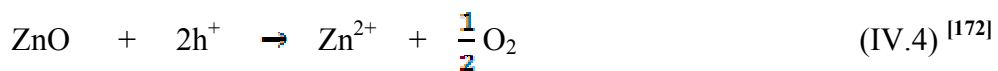
**Figure IV.3:** Cinétique de disparition de l'isoproturon ( $10^{-4}$  M) en suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) ou de ZnO ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) irradié entre 300 et 400 nm.

L'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  plus faible que celle de ZnO peut être due à une grande vitesse de recombinaison des paires électron-trou positif et d'une plus faible capacité de photoadsorption des molécules d'oxygène à la surface de  $\text{TiO}_2$ ,<sup>[171]</sup> ainsi que l'absorption de la lumière par ZnO est élevée comparée à celle du  $\text{TiO}_2$  dans nos conditions expérimentales (**Figure IV.4**).



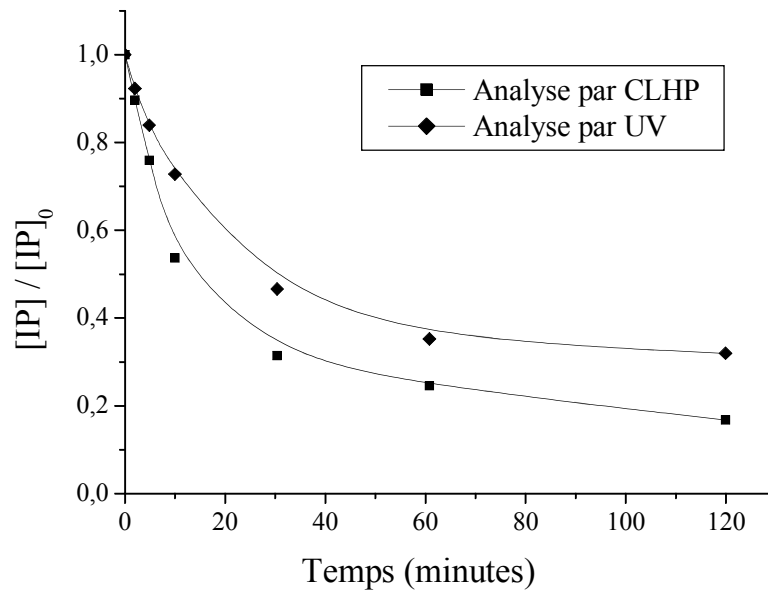
**Figure IV.4 :** Comparaison des spectres d'absorption du ZnO et TiO<sub>2</sub> Degussa P25.

Malgré la photoréactivité élevée de ZnO, le TiO<sub>2</sub> reste le photocatalyseur de choix, car ZnO est instable en solution aqueuse. Les trous positifs générés par la lumière UV peuvent oxyder le semi conducteur par ce que son potentiel de décomposition est situé dans la bande gap du semi-conducteur selon l'équation (IV.4).



#### IV.4. Comparaison de l'analyse par spectroscopie UV et par CLHP

La diminution de la densité optique de l'isoproturon (analyse par CLHP) est relativement importante (**Figure IV.5**) comparé à celle observé pendant la dégradation (analyse par spectroscopie UV-Visible), ceci est attribué à la formation de photoproduits intermédiaires qui absorbe dans le même domaine de longueur d'onde que l'isoproturon.



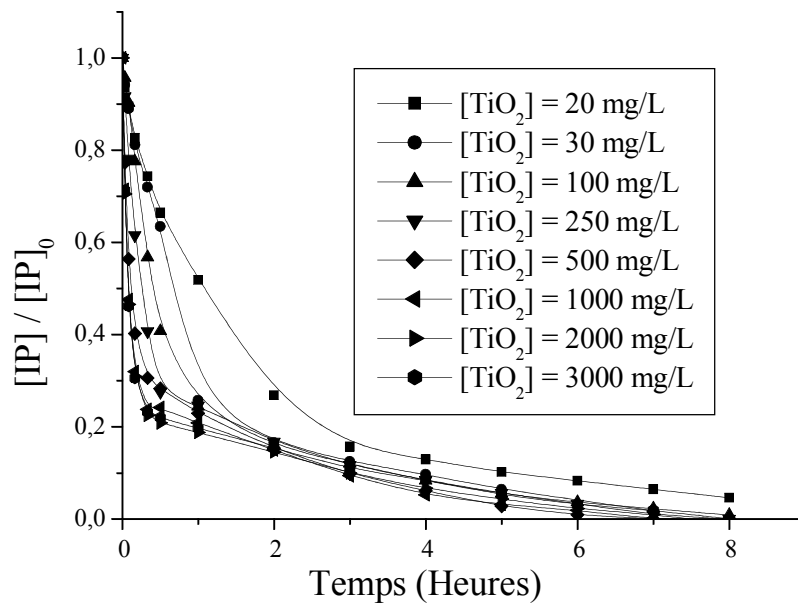
**Figure IV.5:** Comparaison de l'évolution de la densité du mélange réactionnel et de d'une solution aqueuses IP ( $10^{-4}\text{M}$ ), en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ), irradié à  $\lambda = 365 \text{ nm}$ .

## IV.5. Influence de quelque paramètre

### IV.5.1. Influence de la concentration du catalyseur

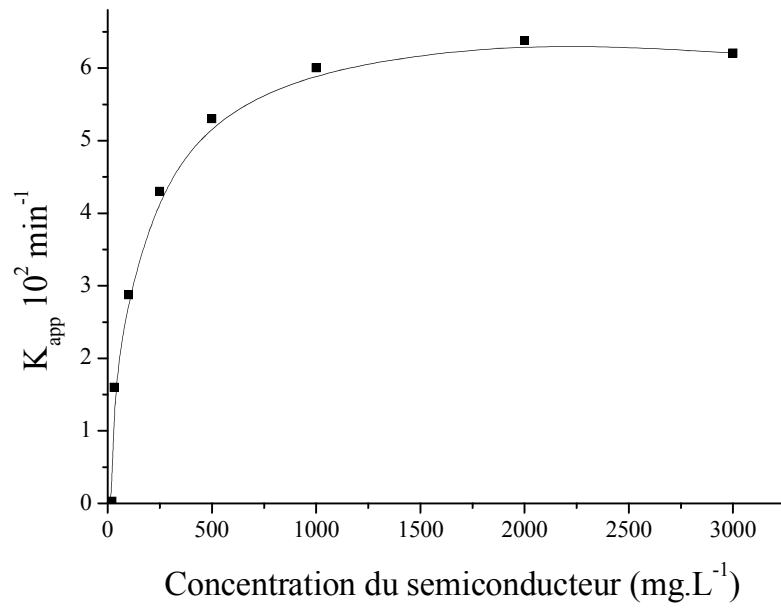
L'effet de la concentration de  $\text{TiO}_2$  sur la vitesse de dégradation de l'isoproturon a été étudié pour une concentration initiale d'isoproturon de  $10^{-4}\text{M}$  et des concentrations de  $\text{TiO}_2$  comprise entre 20 et  $3000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Les cinétiques ainsi que les constantes de vitesse, déterminées avec une loi du 1<sup>er</sup> ordre sont représenté en fonction de la concentration en  $\text{TiO}_2$  dans la **figure IV.6**.



**Figure IV.6:** Influence de la concentration de TiO<sub>2</sub> sur la photocatalyse d'une solution d'isoproturon (10<sup>-4</sup> M).

Dans le domaine de faible concentrations la vitesse de dégradation de l'isoproturon augmente fortement avec la concentration en TiO<sub>2</sub> cette augmentation est observée jusqu'à une concentration d'environ 1000 mg.L<sup>-1</sup> puis, pour des concentrations de catalyseur plus élevées aucun effet positif sur la constante de vitesse n'est observé. En effet pour notre réacteur la concentration optimale déterminée est d'environ 1000 mg.L<sup>-1</sup>. L'augmentation du nombre des particules de TiO<sub>2</sub> augmente le nombre de photons absorbés et également le nombre de molécules du polluant adsorbées. Dans les suspensions avec des concentrations les plus élevées, la dégradation se passe seulement sur les bords du réacteur à cause des effets de dispersion de la lumière et diminution de l'activité du catalyseur [174]. L'aggrégation des particules peut réduire également l'activité catalytique [175].

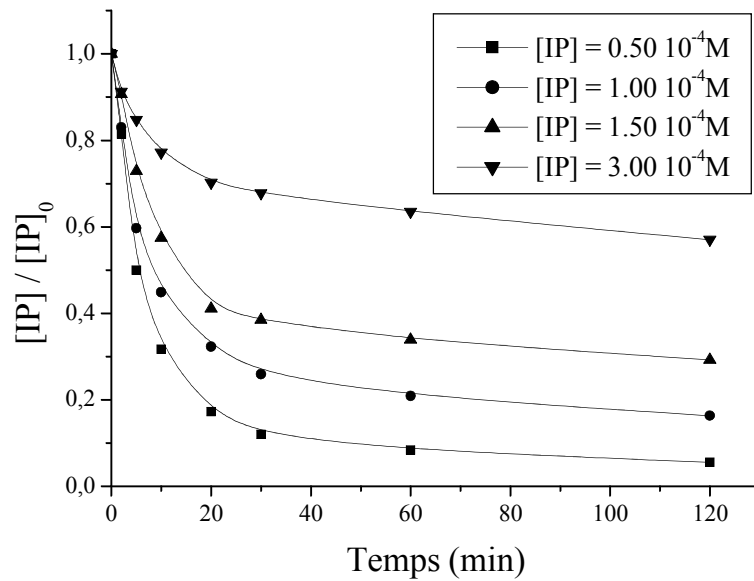


**Figure IV.7:** Effet de la concentration de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 sur la constante de dégradation de l'isoproturon.

#### IV.5.2. Influence de la concentration initiale

Des suspensions de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) renferment de l'isoproturon à différentes concentrations variant de  $0.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  à  $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ont été soumises à une excitation lumineuse dans le même dispositif d'irradiation.

La **figure IV.8** montre que la disparition de l'isoproturon est plus rapide pour les concentrations les plus faibles.



**Figure IV.8:** Cinétique de disparition de l’isoproturon à différentes concentrations initiales en présence de TiO<sub>2</sub> (1g.L).

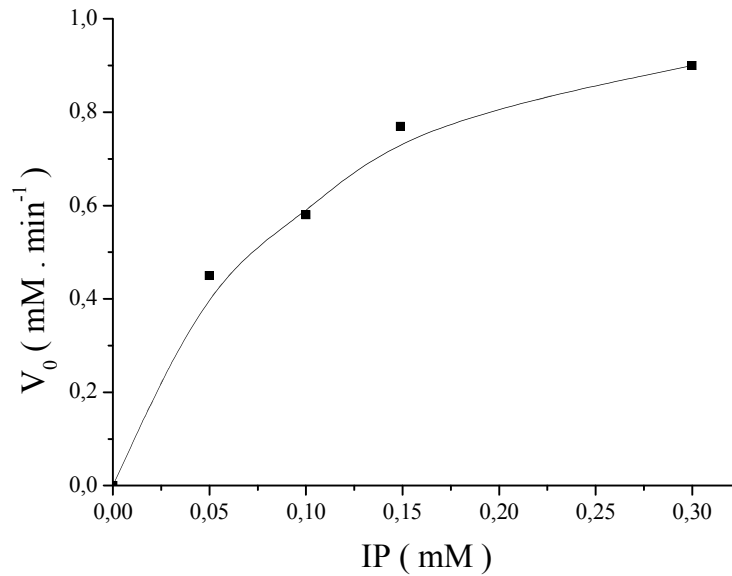
Ceci s’explique simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles pour les espèces réactives photogénérés (OH<sup>•</sup>, h<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>...) est naturellement plus faible et la disponibilité de ces dernier devient plus grande. En conséquence, le temps de demi-vie diminue lorsque la concentration initiale de IP diminue (**Tableau IV.2**).

**Tableau IV.2:** Temps de demi-vie à différentes concentrations de l’isoproturon.

IP(mM)	0.050	0.100	0.150	0.300
t <sub>1/2</sub> (min)	7.7	11.5	17.3	23

Cette observation ne permet pourtant pas d’affirmer que l’efficacité globale du processus de dégradation photocatalytique augmente lorsque la concentration initiale diminue.

Au contraire il apparaît sur la **figure IV.9** que la vitesse de disparition augmente avec la concentration initiale, ce qui indique clairement qu’en termes absolus (nombre de mole transformée par unité de temps), l’efficacité du processus augmente lorsque la concentration initiale augmente.



**Figure IV.9:** Variation de la vitesse initiale de disparition de l'isoproturon avec la concentration initiale.

L'augmentation de la concentration améliore l'efficacité globale du processus vraisemblablement en favorisant le contact des molécules du substrat avec les espèces photogénérées, permettant ainsi à une grande fraction de ces derniers de réagir avec le substrat provient lui-même d'une augmentation du taux de recouvrement de la surface avec la concentration initiale, comme le prouve la démonstration suivante :

### a) Modélisation de la cinétique de la photocatalyse

Plusieurs travaux ont révélé que l'oxydation photocatalytique des composés organiques en présence de  $\text{TiO}_2$  suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood<sup>[176]</sup>.

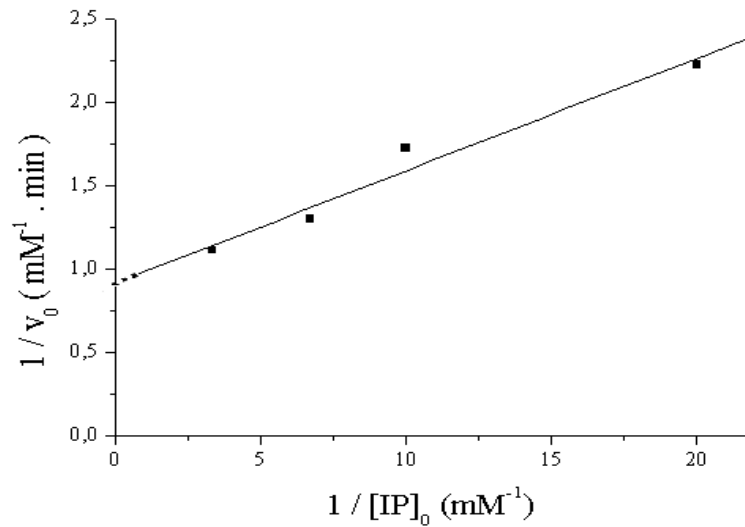
On observe sur la **figure III.10** que la vitesse initiale tend vers une valeur-limite, ce qui semble indiquer que les variations de  $v_0$  en fonction de  $C_0$  sont régies par une expression semblable à celle de Langmuir-Hinshelwood.

Par conséquent, on peut écrire que  $v_0$  est lié à  $C_0$  par la relation :

$$v_0 = \frac{kKC_0}{1 + KC_0}$$

Où  $k$  est la constante de vitesse,  $K$  est la constante d'adsorption de l'isoproturon sur  $TiO_2$  dans la solution aqueuse et  $C_0$  est la concentration initiale de l'isoproturon, le tracé de  $v_0^{-1}$  en fonction de  $C_0^{-1}$  est une droite. Quand la concentration de l'isoproturon est en millimole l'équation peut être simplifiée avec une constante apparente de vitesse du premier ordre [177-179]. La forme linéaire de cette équation s'écrit :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{kK} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k}$$



**Figure IV.10:** Application du modèle de L-H à la cinétique de disparition de IP.

**b) détermination des constantes  $k$  et  $K$  et du taux de recouvrement  $\theta$  :**

La **figure IV.10** permet la détermination graphique de  $k$  et de  $K$ .

$$k = 1.09 \text{ mM} \cdot \text{min}^{-1} \qquad K = 7800 \text{ M}^{-1}$$

Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface peut être calculé par la relation :

$$\theta = \frac{KC_0}{1 + KC_0}$$



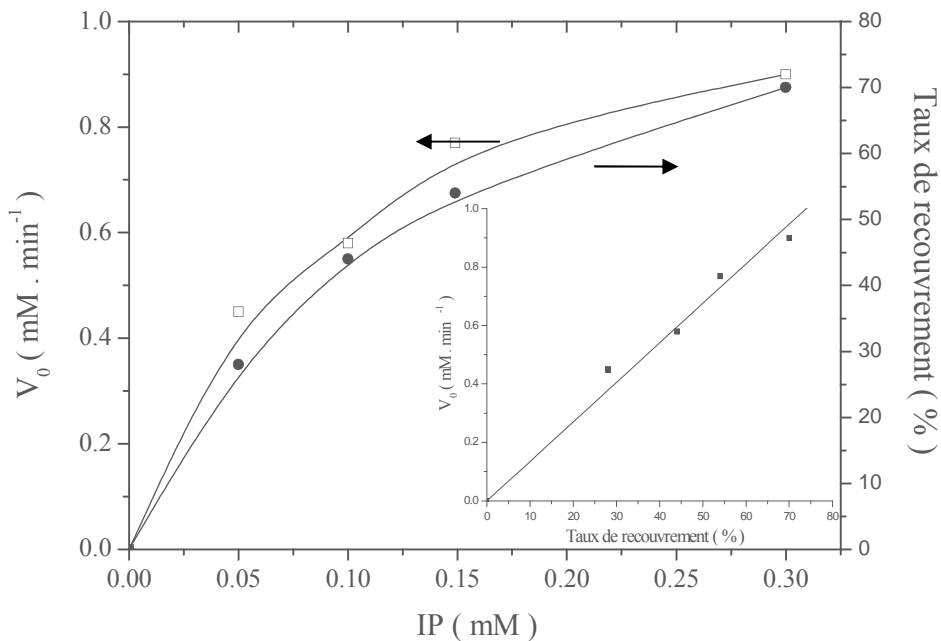
**Tableau IV.3:** Taux de recouvrement de la surface de TiO<sub>2</sub> sous irradiation en fonction de la concentration initiale de IP.

IP <sub>0</sub> (mM)	0.05	0.100	0.150	3
$\theta$ (%)	28	44	54	70

Ces résultats confirment qu’effectivement le taux de recouvrement de la surface augmente considérablement avec la concentration initiale, rapprochant ainsi les molécules du substrat des espèces photogénérées et créant alors des conditions plus favorables à la réaction.

Notons enfin les points suivants :

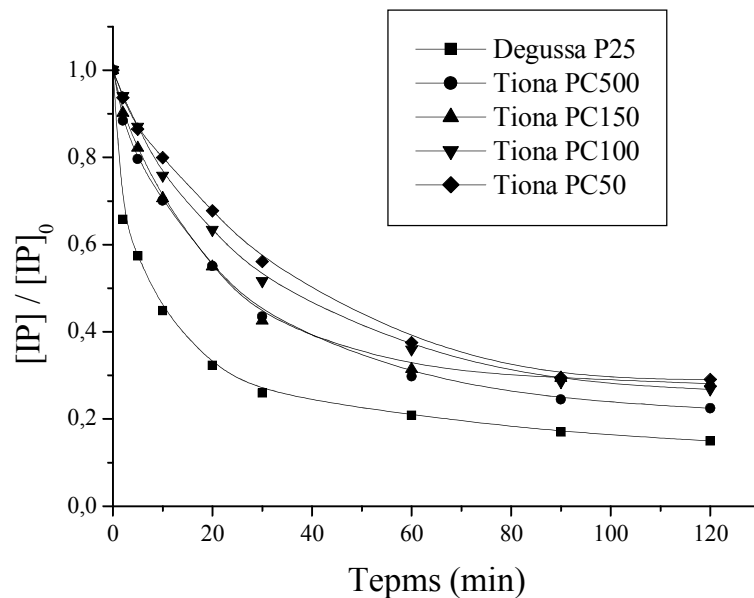
- La limite vert laquelle tend la vitesse initiale correspond a la saturation de la surface avec une couche monomoléculaire comme il apparaît avec évidence dans la **figure IV.11** ou l’on observe un grand parallélisme des variation de  $\theta$  et de  $v_0$ . La dépendance de  $v_0$  sur  $\theta$  est indiquée dans l’insertion de la même figure. Rappelons que  $V_0 = k \cdot \theta$  .



**Figure IV.11:** Dépendance de la vitesse initiale de la disparition de IP avec le taux de recouvrement de la surface de TiO<sub>2</sub>

- Bien que l'isotherme de L-H décrit convenablement la photocatalyse de l'isoproturon, la valeur de la constante de vitesse n'a pas de signification absolue puisqu'elle dépend des conditions opératoires, en particulier des conditions d'irradiation et la géométrie du réacteur.

#### IV.5.3. Cinétique de disparition de l'isoproturon par différent type de $\text{TiO}_2$

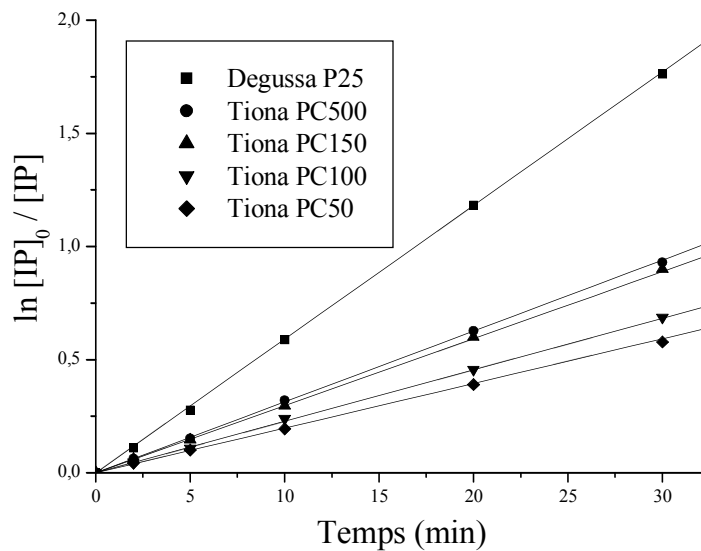


**Figure IV.12:** Cinétique de la photodégradation de l'isoproturon ( $10^{-4}$  M) par différents types de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Le tracé  $\ln C_0 / C$  en fonction du temps montre que la dégradation de l'isoproturon suit une cinétique présentant une constante apparente de vitesse du premier ordre. Le tableau III-5 illustre les constantes de vitesse apparente de décompositions de l'isoproturon par différent  $\text{TiO}_2$ .

**Tableau IV.4:** La constante apparente du premier ordre de la dégradation photocatalytique de IP avec différents types de TiO<sub>2</sub>.

TiO <sub>2</sub>	Degussa P25	PC500	PC105	PC100	PC50
K <sub>app</sub> (10 <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	6.0	3.9	3.6	2.8	0.24



**Figure IV.13:** Détermination de la constante apparente de la vitesse du premier ordre de la transformation photocatalytique d'une solution isoproturon (10<sup>-4</sup>M) avec TiO<sub>2</sub> (1 g.L<sup>-1</sup>)

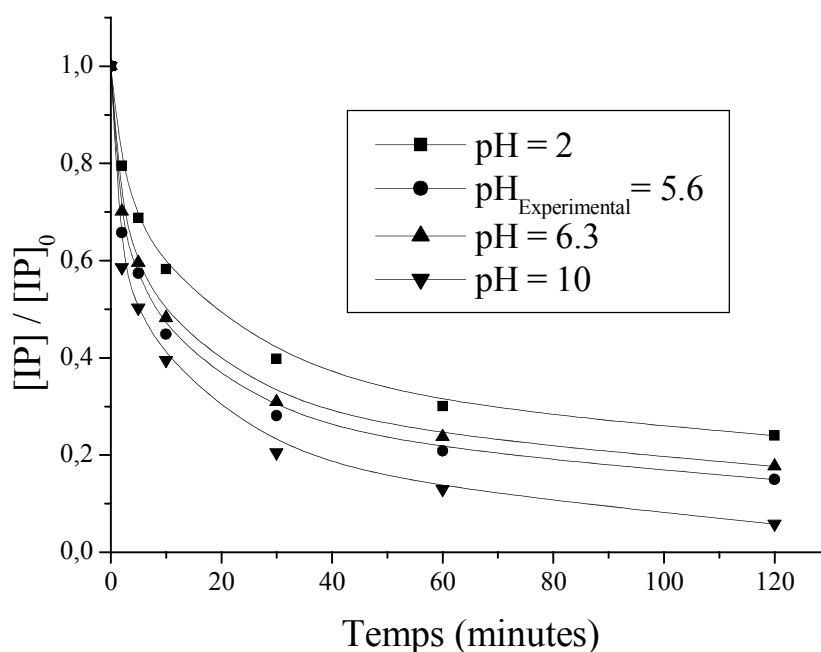
On note que le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 est le plus efficace malgré sa plus faible surface spécifique. L'activité photocatalytique des différents types de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> Tiona PC 50, TiO<sub>2</sub> Tiona PC 100, TiO<sub>2</sub> Tiona PC 105, TiO<sub>2</sub> Tiona PC 500) peut être attribuée à la différence de leurs propriétés physico-chimiques. Comme ils sont préparés par différentes méthodes, ils ont des degrés de cristallinité ainsi que des propriétés de surface différentes. La haute photoreactivité de Degussa P25 est dû à une recombinaison plus lente de la paire (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) par rapport aux autres semi-conducteurs [180]. La performance de Degussa P25 qui est en partie anatase (80%) et rutile (20%) est aussi due au pourcentage du rutile qui est utile en empêchant la recombinaison des trous positifs [181].

La minéralisation complète de l'isoproturon est difficile, sa concentration est réduite à moins de  $2 \cdot 10^{-5}$  M au bout de 60 minutes d'irradiation avec  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, de  $3 \cdot 10^{-5}$  M avec PC500,  $3,2 \cdot 10^{-5}$  M avec PC105,  $3,8 \cdot 10^{-5}$  M avec PC100 et  $3,9 \cdot 10^{-5}$  M avec PC50.

#### IV.5.4. Influence du pH

La dégradation de la solution isoproturon  $10^{-4}$  M a été étudiée dans des milieux de différents pH: à pH naturelle (pH=5,6), au près du pH point zéro charge du semi – conducteur (6,3), en milieu acide (pH=2) et en milieu basique (10) à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25.

Les solutions sont tamponnées avant leurs irradiations par des tampons phosphate-citrate pour les pH= 2 et 6,3 ou d'un tampon phosphate pour pH=10. La **figure III.13** montre les cinétiques de photodégradation de l'isoproturon en fonction du pH.

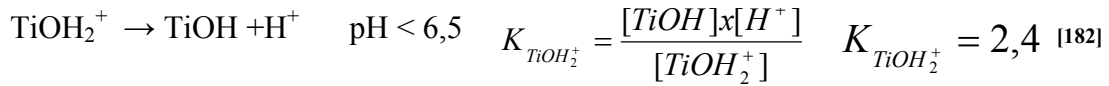


**Figure IV.14:** Influence du pH sur la photocatalyse d'isoproturon ( $10^{-4}$  M) dans la suspension  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ).

Pour interpréter ce résultat, rappelons que l'oxydation photocatalytique de l'isoproturon est affectée par deux mécanismes principaux : les trous positifs et les

radicaux ·OH en tenant compte que Le pH affecte la surface du semiconducteur ainsi que la taille et la forme des agrégats :

La surface des particules de TiO<sub>2</sub> est influencée par le pH du milieu selon les réactions suivantes :

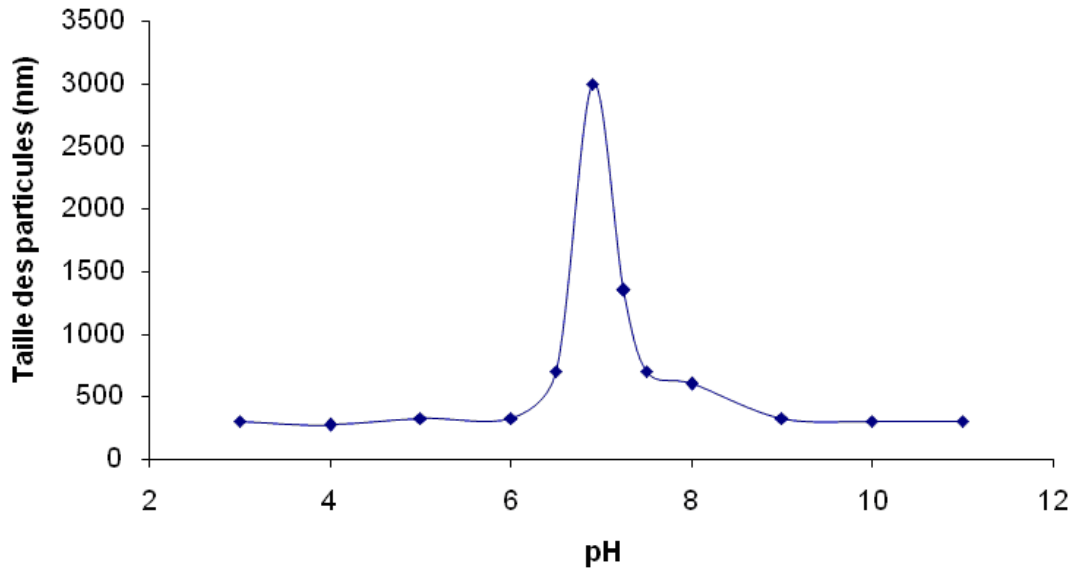


Les espèces présentes sont représentées dans le **tableau III.14**.

**Tableau IV.5:** Répartition des espèces en fonction du pH du milieu.

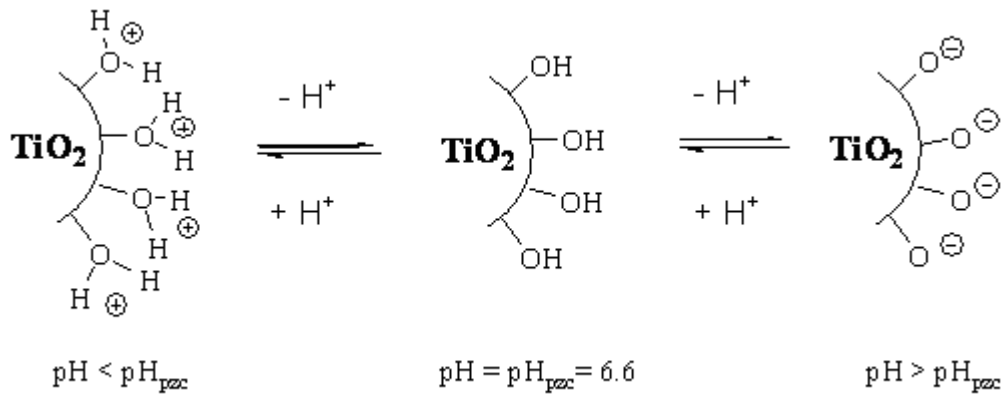
espèce	pourcentage	Intervalle du pH
TiOH	≥ 80 %	3 à 10
TiO <sup>-</sup>	≥ 20 %	> 10
TiOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	≥ 20 %	< 3

La **figure IV.15** représente l'influence du sur la taille des particules de TiO<sub>2</sub> en suspension aqueuse.



**Figure IV.15:** Influence du pH sur la taille moyenne des particules de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 en solution aqueuses. ([TiO<sub>2</sub>] = 0,2 g.L<sup>-1</sup>)<sup>[183]</sup>.

En présence d'eau, les particules de TiO<sub>2</sub> sont recouvertes par des groupements hydroxydes. Cependant, si le pH varie, ces groupements OH sont capables de donner ou d'arracher des protons :



**Figure IV.16 :** Modification de la charge de surface du TiO<sub>2</sub> en fonction du pH.

Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.

Pour mettre en évidence l'influence du pH sur la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz, les expériences sont réalisées dans un bécher de 1000 mL. Le volume de solution irradiée est de 300 mL. La solution est préparée de la manière suivante : mise en solution de 25 mg/L d'acide 4-HBz ou de benzamide dans 300 mL d'eau, ajout de 300 mg de TiO<sub>2</sub> P25. La solution est ensuite placée sous ultrasons et agitation pendant 2 minutes. Le pH est ajusté à la valeur désirée en ajoutant de la soude à 0,1 mol/L. Le pH le plus bas est obtenu uniquement par solubilisation de l'acide 4-HBz ou de la benzamide. La solution est placée sous agitation dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption des espèces.

L'agrégation et la formation des clusters de TiO<sub>2</sub> sont favorisés lors de la disparition de la charge de la surface de TiO<sub>2</sub> alentour du  $pH_{pzc}$  <sup>[184]</sup>. Les clusters limitent l'absorption de la lumière limitant ainsi le processus photocatalytique.

L'alcalinisation du milieu réactionnel (pH=10) accélère la disparition de l'isoproturon ceci est attribué à l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyle :



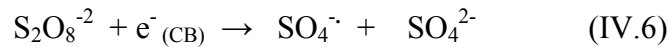
Nos résultats indiquent que la cinétique de la phototransformation catalytique de l'isoproturon est contrôlée essentiellement par les espèces réactives  $\cdot OH$  et pas par la nature du substrat ainsi que la nature des particules de TiO<sub>2</sub> ce qui coïncide avec les travaux d'autres auteurs <sup>[177, 185 - 187]</sup>. Cela n'inclut pas la contribution d'autres espèces.

#### IV.5.5. Influence des accepteurs d'électron

L'étape principale de la perte d'énergie en photocatalyse est la recombinaison trou / électron <sup>[188]</sup>. L'ajout d'accepteurs d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison. L'oxygène moléculaire est habituellement employé comme accepteur d'électron dans la réaction de la photocatalyse hétérogène.

Le taux de dégradation est augmenté lors de l'addition des accepteurs d'électron par trois voies distinctes :

- (i) - en empêchant la recombinaison trou / électron en acceptant l'électron éjecté vers la bande de conduction,
- (ii) – l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyle,
- (iii) - produisant d'autre espèce oxydante comme ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) dans le cas de l'utilisation des persulfates <sup>[189]</sup>.



#### IV.5.5. 1. Influence du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électron que l'oxygène<sup>[22]</sup>. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que celle dans le cas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de 2,2 eV.

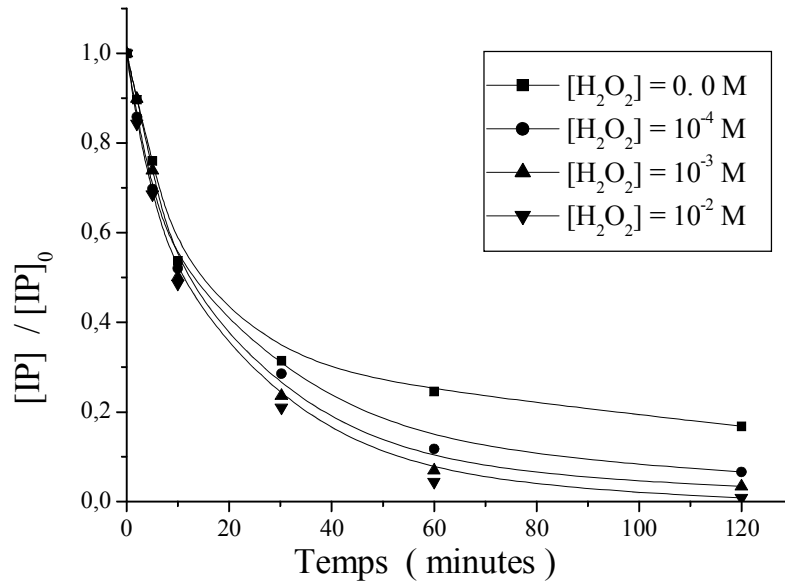
L'influence du peroxyde d'hydrogène sur la photocatalyse hétérogène a été étudié dans le domaine des concentrations :  $10^{-4}\text{M}$  à  $10^{-2}\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour des solutions l'IP  $10^{-4}\text{M}$  en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) (**Figure III.29**).

La **figure III.29** montre que l'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  accélère la dégradation de IP. Elle est totale après 120 minutes d'irradiation en présence de  $10^{-2}\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $1\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25.

L'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  par rupture photocatalytique.



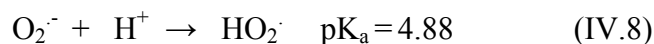




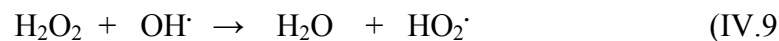
**Figure IV.17:** Influence de  $[H_2O_2]$  sur la photocatalyse de l' isoproturon ( $10^{-4}$  M) en présence de  $TiO_2$  Degussa P25 ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ).

L'effet de  $H_2O_2$ , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif est cela dépend du système étudié.

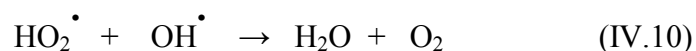
- Le pH du milieu joue un rôle important car l'ajout de  $H_2O_2$  conduit à la formation de radicaux  $HO_2\cdot$  en milieu acide :



- Pour une grande concentration en peroxyde d'hydrogène, plusieurs auteurs<sup>[191, 192]</sup> ont observé l'inhibition des cinétiques de la photodégradation . Cela est attribué à la consommation des radicaux  $\cdot OH$  et formation des radicaux  $HO_2\cdot$  beaucoup moins réactif que l'oxygène moléculaire selon les réactions suivantes :



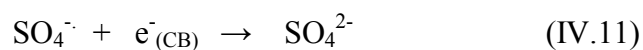
$$k = 2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ [15]}$$



- La consommation de la lumière nécessaire pour la photodégradation par la forte concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  <sup>[188, 191]</sup>. Par conséquent, toutes les possibilités d'oxydation du système sont en grande partie réduites et les taux retardés.

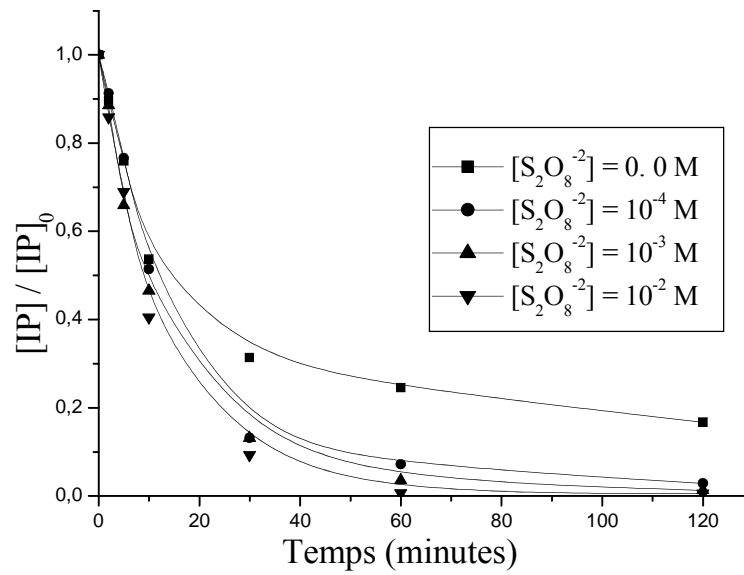
#### IV.5.5. 2. Influence des persulfates

Le radical anion sulfate peut réagir avec l'électron photogénéré et les molécules d'eau :



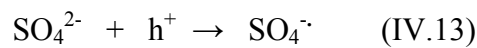
Le radical anion sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) possède un très grand pouvoir oxydant ( $E^0 = 2,6 \text{ eV}$ ) participe au processus photocatalytique.

La **figure IV.18** montre que l'addition des ions persulfates accélère la dégradation de IP et que cette dernière est proportionnelle à la concentration en persulfates ajoutée à la solution dans l'intervalle :  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  M.

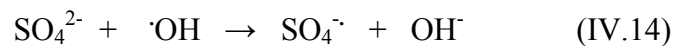


**Figure IV.18:** Influence des persulfates sur la disparition de l'isoproturon ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

Selon plusieurs auteurs la concentration élevée de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  conduit à l'élévation de la concentration des  $\text{SO}_4^{2-}$  qui peuvent réduire l'activité photocatalytique en s'adsorbant sur la surface de  $\text{TiO}_2$  [188, 193-195] réagissant avec trous positifs :



$\text{SO}_4^{2-}$  peuvent aussi réagir avec les radicaux hydroxyl :

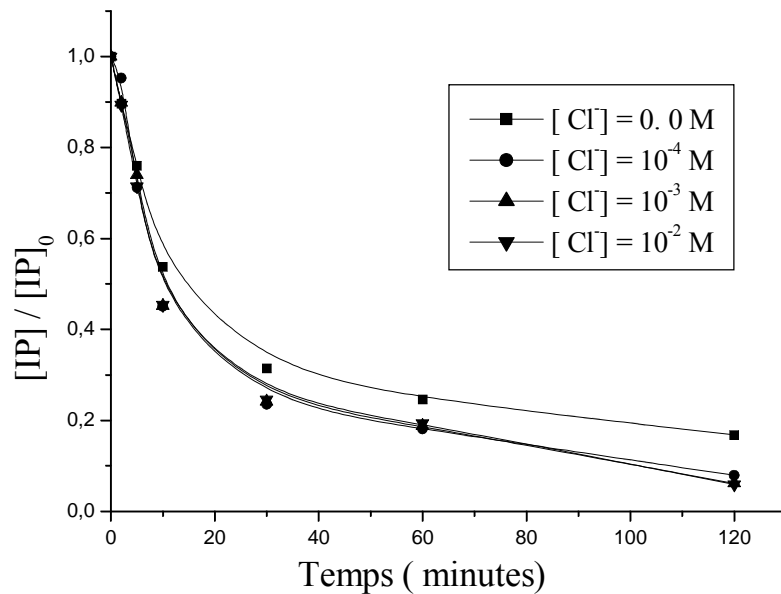


#### IV.5.6. Influence des anions

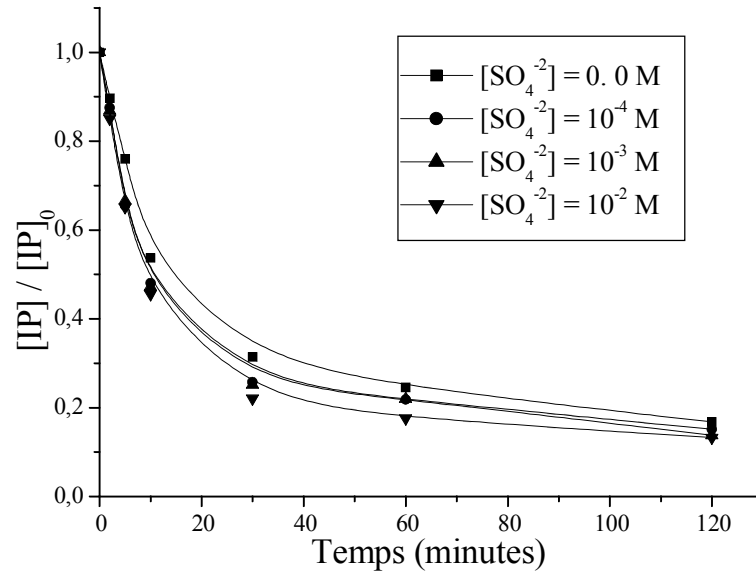
Les anions inorganiques sont fréquemment présents dans les eaux naturelles ou industrielles ce qui nous a poussé à penser d'examiner leurs influences sur la dégradation de l'isoproturon en suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$ .

Pour évaluer l'effet de leur présence dans le milieu, des suspensions de bioxyde de titane ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) contenant de l'isoproturon  $10^{-4} \text{ M}$  ont été irradié en présence des sels inorganiques, dans les conditions opératoires.

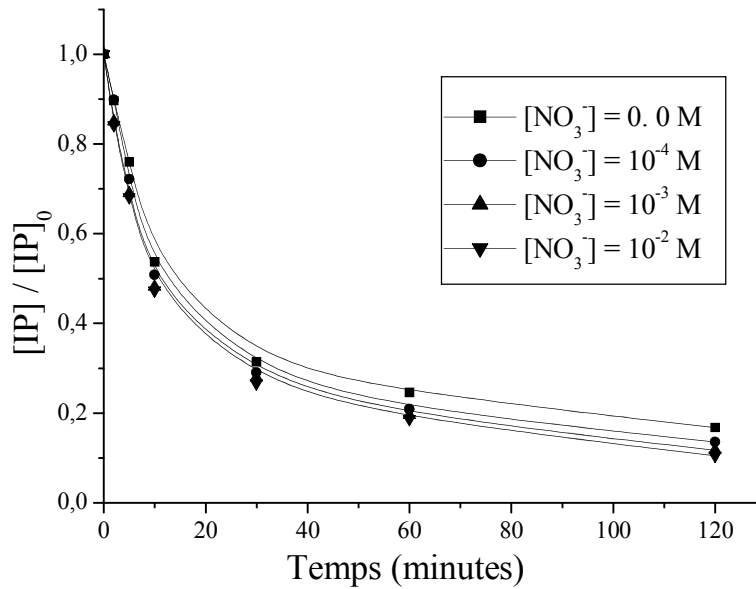
Les figures IV.19, IV.20, IV.21 montrent une légère amélioration des cinétiques de disparition de l'isoproturon par photocatalyse hétérogène lors de l'introduction des anions : chlorures, sulfates et nitrates. L'effet accélérateur des anions déjà cité atteint un palier dans tout le domaine de concentration :  $10^{-4} \text{ M}$  à  $10^{-2} \text{ M}$ . Ceci peut facilement s'expliquer par le fait que la surface du semiconducteur est saturée en concentration IP et anions.



**Figure IV.19:** Influence des chlorures sur la disparition de l'isoproturon ( $10^{-4} \text{ M}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).



**Figure IV.20:** Influence des sulfates sur la disparition de IP ( $10^{-4} \text{ M}$ ) en présence de  $TiO_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).



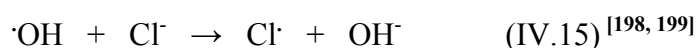
**Figure IV.21:** Influence des nitrates sur la disparition de IP ( $10^{-4} \text{ M}$ ) en présence de  $TiO_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Les nitrates (**Figure IV.21**) absorbent avec un maximum de 302 nm ( $\epsilon = 7,2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) peuvent être excités dans nos conditions opératoires (spectre **Figure II.5 §. II.3.3**).

Nos travaux sont en désaccord avec d'autres travaux antérieurs <sup>[196]</sup> ; ont détectés un effet inhibiteur pour les trois anions dans une étude réalisée sur trois composés organiques dont ils ont interprété leurs résultats par l'occupation des sites actifs du catalyseur et par réaction des radicaux de la dégradation :



L'effet antagoniste des ions chlorures a déjà été interprété par compétition sur les radicaux hydroxyl :



Un effet néfaste des anions chlorures et sulfates sur la photocatalyse a été prouvé sur le benzamide, l'acide *para* hydrobenzoïque <sup>[200]</sup> et l'acide *ortho* méthylbenzoïque <sup>[178]</sup>.

#### IV.5.7. Effet d'un piège à radicaux

Les oxydations photocatalytiques peuvent faire intervenir soit des mécanismes entre le trou positif et le substrat adsorbé sur le semiconducteur <sup>[201, 202]</sup> soit des réactions entre un radical photogénéré en particulier  $\cdot\text{OH}$  et le substrat adsorbé sur les particules. Le mécanisme de la réaction entre les radicaux hydroxyle <sup>[131]</sup> et le substrat n'exclut pas le mécanisme par les trous positifs.

Des solutions d'isoproturon ont été irradiées en présence de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 en ajoutant de petite quantité (0,2 % et 1,2 %) du tertiobutanol utilisé comme piège à radicaux hydroxyle afin d'évaluer la participation de ces derniers au processus photocatalytique dans le mécanisme réactionnel. La **figure IV.22** montre que la vitesse initiale de la disparition de IP diminue régulièrement avec l'augmentation de la

concentration du tertiobutanol jusqu'à une valeur limite de l'ordre de 0,6 % (**Figure IV.23**). Cela signifie qu'à partir de 0,6 % de tertiobutanol tous les radicaux ·OH formés sont pièges ce qui correspond a un taux d'inhibition d'environ 68%. Les 32% de réaction photocatalytique ne faisant pas intervenir les radicaux hydroxyle indiquent qu'un autre mécanisme opère simultanément avec celui faisant intervenir les radicaux ·OH. Il s'agit en toute vrais semblance de l'oxydation par le trou positif. Effectivement après 60 minutes d'irradiation, 40 % et 23 % d'isoproturon disparaît respectivement avec des proportions de 0,2 % et 1,2 % de tertiobutanol alors qu'en absence d'alcool la disparition est de 76 % pour le même temps d'irradiation, ce qui confirme la participation des trous positifs dans le processus photocatalytique.

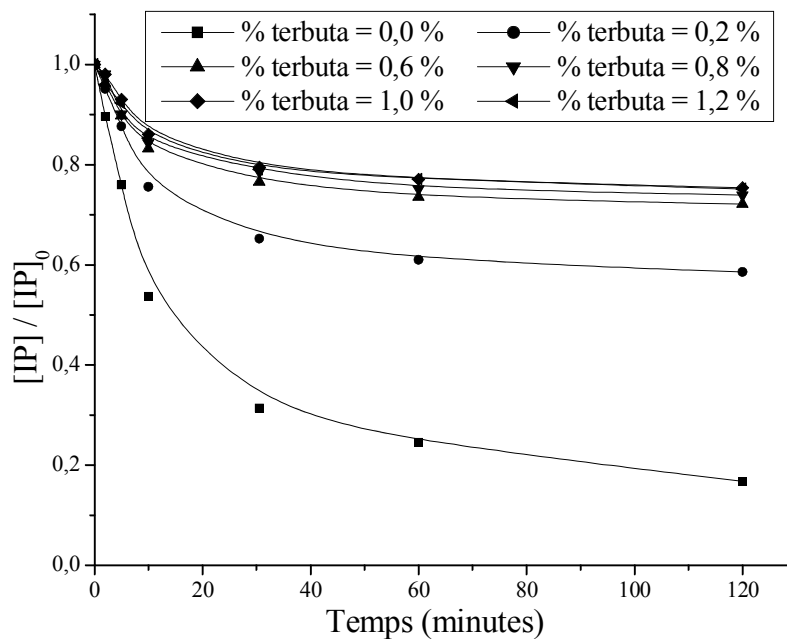
Le taux d'inhibition maximale est calculé par l'équation :

$$\% \text{ voie des OH}\cdot = \text{taux d'inhibition maximale} = \left[ \frac{(v_0)_{\max} - (v_0)_{\min}}{(v_0)_{\max}} \right] \times 100 = 68 \%$$

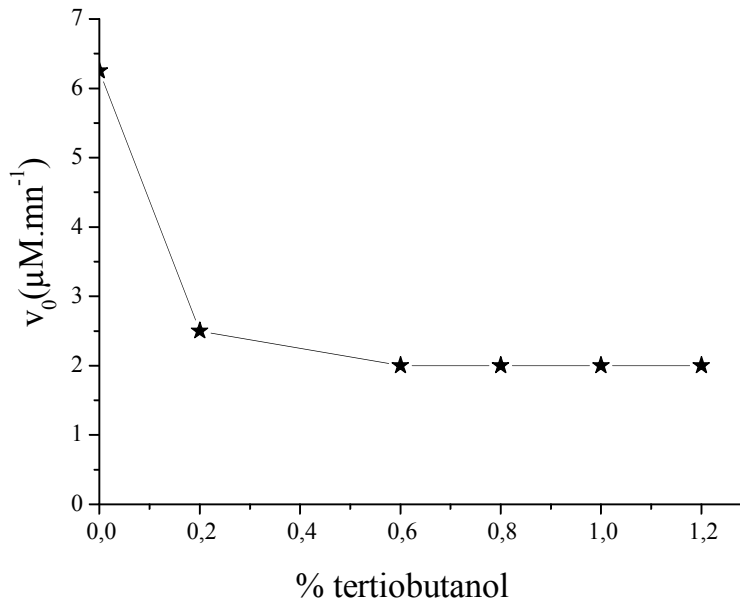
Ou :

$(v_0)_{\max}$  : vitesse initiale maximale (0 % de tertiobutanol)

$(v_0)_{\min}$  : vitesse initiale minimale (0,6 % de tertiobutanol)



**Figure IV.22:** Influence du tertibutanol sur la cinétique de phototransformation de IP ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).



**Figure IV.23:** Degré d'inhibition de la réaction de dégradation photocatalytique de IP ( $10^{-4}$ M) par le tertibutanol.

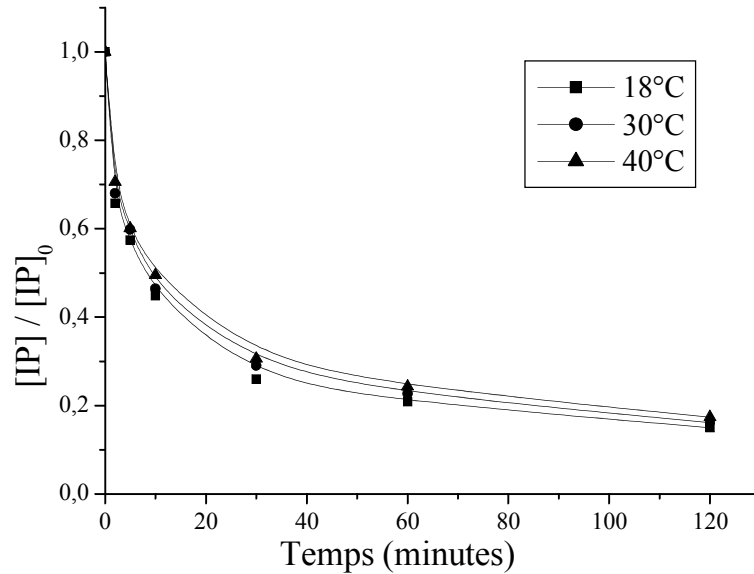
#### IV.5.8. Effet de la température

Le system photocatalytique ne requit pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie ( $E_t$ ) est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) soit faible (quelque  $\text{KJ.mole}^{-1}$ ) pour une gamme de température de  $20\text{-}80^\circ \text{C}$ . L'énergie d'activation de pour l'imizaquin est estimé à  $24,8 \text{ KJ.mole}^{-1}$  [203]. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique et l'élévation de la température peut avoir un effet négatif sur les taux de la photocatalyse hétérogène ; en diminuant le taux d'oxygène dissous favorisant ainsi la recombinaison électron-trou.

Afin d'examiner l'influence de la température sur la photocatalyse de IP, des solutions isoproturon  $10^{-4}$  M en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) ont été irradiées on variant la température dans l'intervalle :  $18^\circ\text{C}$  à  $40^\circ\text{C}$ . La **figure IV.24** montre une légère



amélioration des cinétiques de la photodégradation de IP par diminution de la température.



**Figure IV.24:** Influence de la température sur la photocatalyse de l'isoproturon ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).

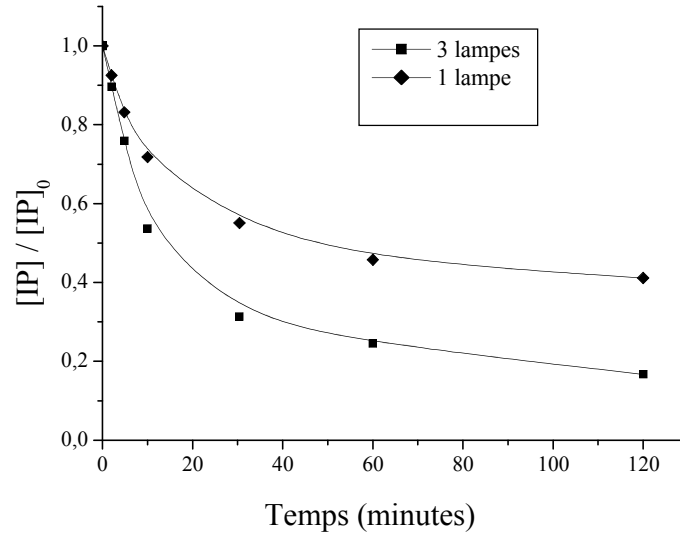
Les résultats de Vijayaraghavan <sup>[204]</sup> sont en désaccord avec les notre car il a détecté une augmentation linéaire des taux de la dégradation du toluène avec l'augmentation des températures jusqu'à  $90^\circ\text{C}$  dont il a expliqué sont résultats à l'accélération du phénomène de diffusion des radicaux  $\text{OH}\cdot$  de la surface de  $\text{TiO}_2$  vert les molécules du polluant.

#### IV.5.9. Influence du flux photonique

Il a été rapporté en photocatalyse hétérogène que le taux de dégradation est proportionnel à l'intensité de la lumière.

L'étude de ce paramètre est effectuée sur deux types de lampes, la première est trois lampes noires émettant principalement à  $365 \text{ nm}$  avec une intensité de  $125 \text{ W}$ , est une lampe polychromatique qui émet dans un large domaine compris entre  $300$  et  $450 \text{ nm}$  avec une intensité de  $15 \text{ W}$ .

Le résultat est exprimé sur la **figure IV.27** montre que le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  ne nécessite pas beaucoup d'énergie pour son excitation pour faire éjecter l'électron de la bande de valence à la bande de conduction.



**Figure IV.25:** Influence du flux photonique sur la photocatalyse d'une solution IP ( $10^{-4}\text{M}$ ).

## Conclusion

### Semi conducteur

La photocatalyse par l'oxyde de zinc donne des cinétiques de dégradation plus accélérée que celles issues de la photocatalyse lors de l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, cela est attribué à l'absorption de la lumière, car elle est supérieure dans le cas de ZnO autour de 365 nm.

Les capacités photocatalytiques des tiona PC sont moins bonnes que celles  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, malgré qu'ils présentent des surfaces spécifiques plus élevées.

La concentration optimale en  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 pour notre réacteur est  $1\text{g.L}^{-1}$ , au delà de cette concentration l'agrégation des particules de  $\text{TiO}_2$  est favorisée ainsi que le phénomène de dispersion de la lumière.

### Adsorption

L'adsorption sur le bioxyde de titane à l'obscurité est négligeable devant celle en illumination. Le taux d'adsorption augmente avec la concentration initiale et tend vers l'unité (adsorption avec une monocouche).

En illumination l'adsorption le taux d'adsorption augmente avec la concentration initiale et tend vers l'unité (adsorption avec une monocouche), suivant le modèle de langmuir –Hinshelwood.

## **PH**

L'alcalinisation du milieu réactionnelle accélère les cinétiques de la dégradation photocatalytique, alors que l'acidification du milieu les ralenties.

## **Addition des accepteurs d'électrons**

Le processus photocatalytique s'améliore lors de l'ajout des accepteurs d'électrons par inhibition de la recombinaison trou-électron limitante du processus.

## **Anion**

Notons que nous avons eu un résultat inhabituelle : une toute légère accélération des cinétiques de la dégradation de IP photocatalysé par  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 avec l'augmentation de la concentration des anions chlorures sulfates et nitrates.

## **Température**

Une diminution de la concentration en oxygéné dissous dans le milieu réactionnelle avec l'augmentation de la température de ce dernier dans le domaine des température 18 à 40°C entraîne un ralentissement proportionnelle des cinétiques de dégradations phtocatalytique.

## **Intensité de la lumière**

L'amélioration de la photocatalyse par augmentation du flux photonique s'effectue avec une forte surconsommation de l'énergie.

## V. ETUDE DE LA DEGRADATION DE L'ISOPROTURON PAR LES SELS DE FER (III) EN EN SOLUTIONS AQUEUSES

### V.1. Le fer (III) en solution aqueuse

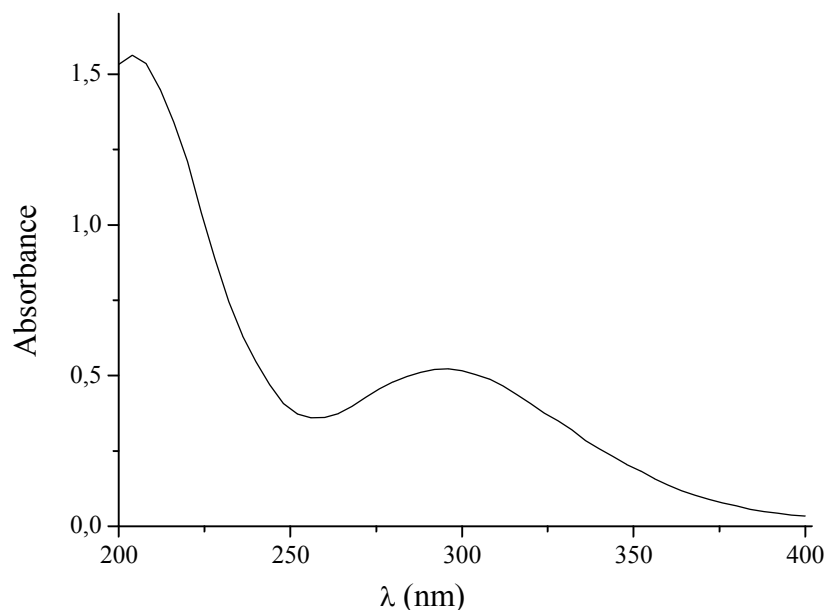
Après l'oxygène, le silicium et l'aluminium, le fer est le quatrième élément abondant dans la croûte terrestre. Il peut prendre les nombres d'oxydation : de  $-II$  à  $+VI$  avec des nombres de coordination de 3 à 8 <sup>[205]</sup>. Dans le soluté les espèces de fer les plus abondantes ont un nombre d'oxydation de  $+II$  (fer ferreux) et  $+III$  (fer ferrique). Les espèces ferreuses et ferriques dissoutes sont présentées dans les complexes octaédriques avec six ligands d'eau. Le fer est complexé par l'eau et ligands d'hydroxyle à condition que aucune autre substance complexante ne soit présente communément. L'hydrolyse des sels ferriques en solutions aqueuses dépend de plusieurs facteurs tels que le temps de vieillissement, le pH, la température, la concentration initiale et la force ionique <sup>[118]</sup>. Dans nos conditions expérimentales de concentration et de pH, l'espèce majoritaire initialement présente en solution est le complexe  $Fe(OH)^{2+}$ . Il a été montré que ce complexe monomère est l'espèce la plus active en terme de production de radicaux  $HO\cdot$  responsables de la dégradation de la matière organique <sup>[117]</sup>.

L'efficacité de la réaction de production des radicaux hydroxyle sous irradiation dépend de la nature des espèces de fer (III) présentes en solution. IL est donc très important de connaître la spéciation des solutions de fer (III) dans nos conditions de travail.

### Propriétés spectrales

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de perchlorate de fer (III)  $3.10^{-4} M^{-1}$  présente une bande centrée à 297 nm (**Figure V.1**).

Dans nos conditions expérimentales de pH et de concentration, et juste après la préparation de la solution de fer (III) <sup>[117]</sup> les espèces monomères de fer (III) sont majoritairement présentes sous forme de  $Fe(OH)^{2+}$ , qui présente une bande d'absorption à 297 nm, et un coefficient d'absorption molaire de  $2000 M^{-1}.cm^{-1}$  <sup>[206]</sup>.

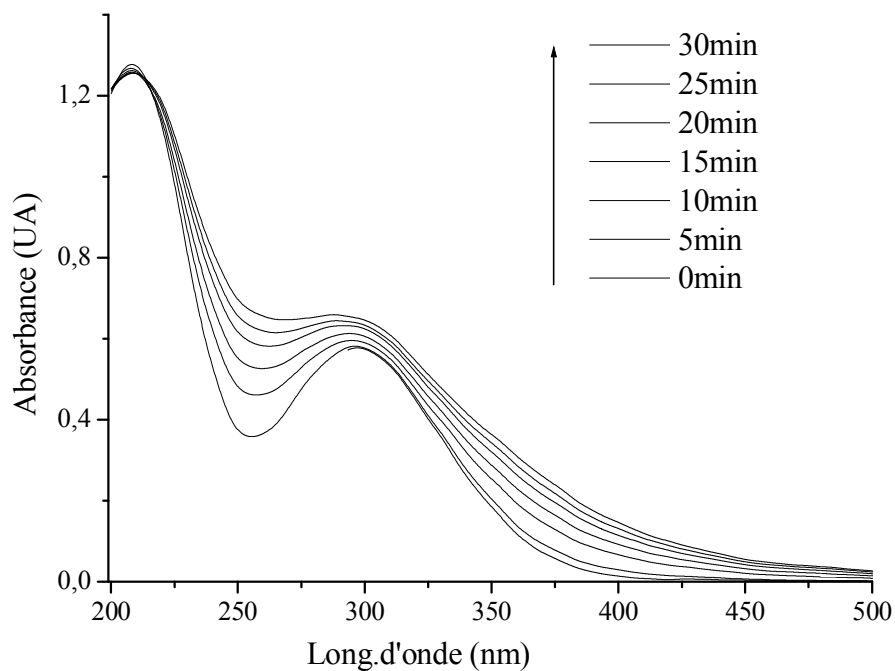


**Figure V.1** : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de fer (III) ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ ).

### VI.1.1. Evolution thermique des solutions de fer (III)

L'évolution thermique signifie un vieillissement de la solution dans le noir et à température ambiante. Elle correspond à une disparition des complexes monomères de fer (III) et à la formation d'espèces dimères ou oligomère.

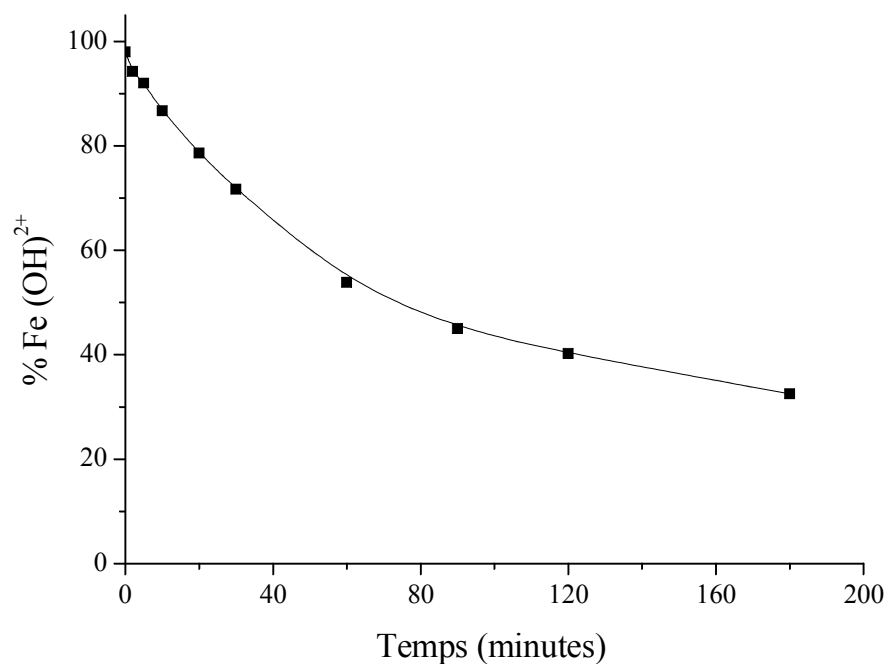
Cette disparition a été mise en évidence par spectrophotométrie UV-visible. En effet, comme on l'a vu dans la partie bibliographique, les différents complexes aqueux de fer(III) possèdent des spectres d'absorption spécifiques à chaque espèce. Au fur et à mesure que la solution vieillit nous constatons une augmentation de la densité optique de part et d'autre de la bande centrée à 297 nm, caractéristique des espèces monomères, impliquant ainsi leur transformation. Il se forme donc une ou plusieurs espèces de fer (III) qui absorbent à plus grandes longueurs d'onde que  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (**Figure V.2**).



**Figure V.2 :** Evolution thermique du spectre (20°C) d'absorption UV-Visible d'une solution de fer (III) ( $3 \cdot 10^{-4}$ M).

Parallèlement, le dosage des complexes monomères par complexométrie avec l'acide

8-hydroxyquinoline-sulfonique (HQSA) dans la solution  $3 \cdot 10^{-4}$  M de fer (III) montre bien la disparition de ces espèces (**Figure V.3**).

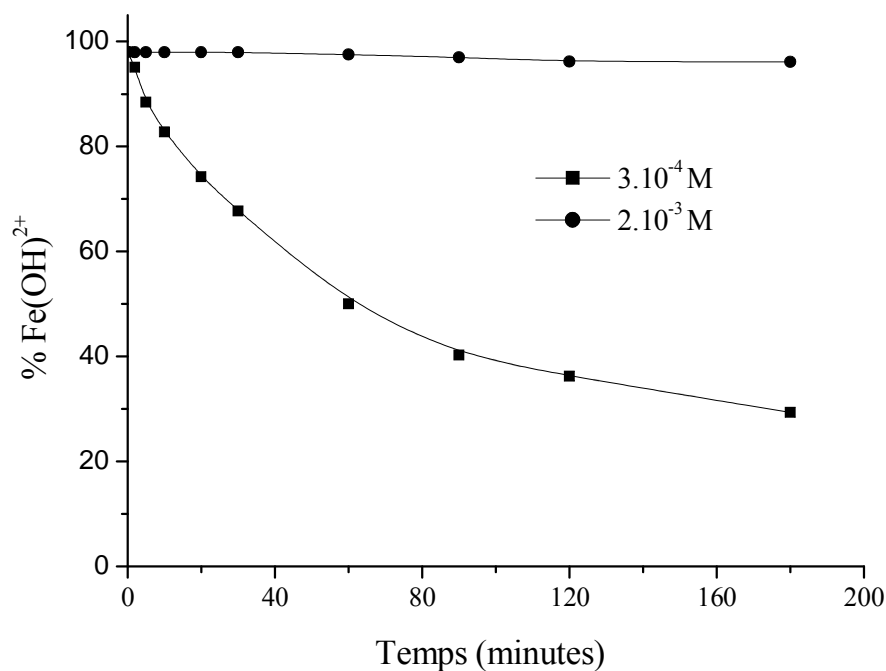


**Figure V.3** : Disparition des complexes monomères lors de l'évolution thermique d'une solution de fer(III) ( $3 \cdot 10^{-4}$  M, 98 % de complexes monomères).

### VI.1.1. 1. Influence de la concentration initiale en fer (III)

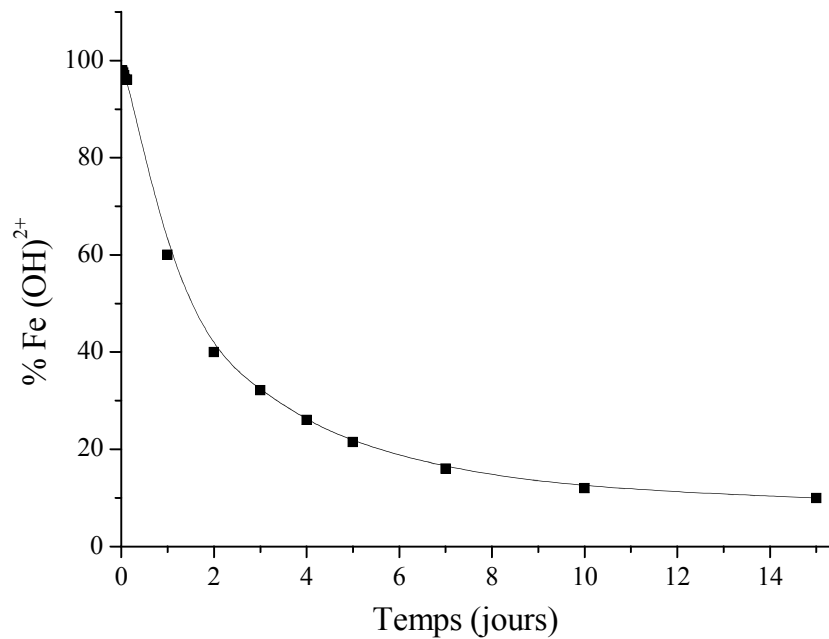
La concentration initiale a une grande influence sur la vitesse d'évolution des espèces monomères. La (**Figure V.4**) représente la disparition des complexes monomères mesurée dans deux concentrations différentes de fer (III). Plus la concentration est faible, plus le pourcentage de complexes monomères décroît rapidement.





**Figure V.4 :** Disparition des complexes monomères lors de l'évolution thermique de deux solutions de fer (III) contenant 98 % de complexes monomères.

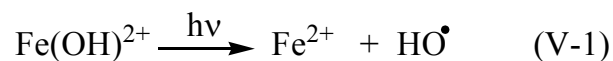
Le pourcentage du complexe monomère diminue rapidement dans la solution diluée ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ), au bout de 60 minutes il ne reste que la moitié de la concentration de  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  présent initialement. Par contre, la diminution de la concentration des complexes monomères dans la solution mère ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) est négligeable dans le laps de temps concéderait. Cependant, sur la **figure V.5** nous remarquons une disparition importante des complexes monomères sur une échelle de temps plus importante.



**Figure V.5 :** Disparition des complexes monomères lors de l'évolution thermique de deux solutions de fer (III) contenant 98 % de complexes monomères.

### VI.1.2. Comportement photochimique des solutions de fer (III)

Le fer (III) en solution aqueuse est utilisé en tant que photoinducteur dans le but de dégrader différents substrats organiques. Toutes les espèces solubles de fer (III) subissent un processus de photooxydoréduction sous irradiation lumineuse, mais l'espèce monomère  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  est l'entité la plus active photochimiquement en terme de production de radicaux hydroxyles selon la réaction

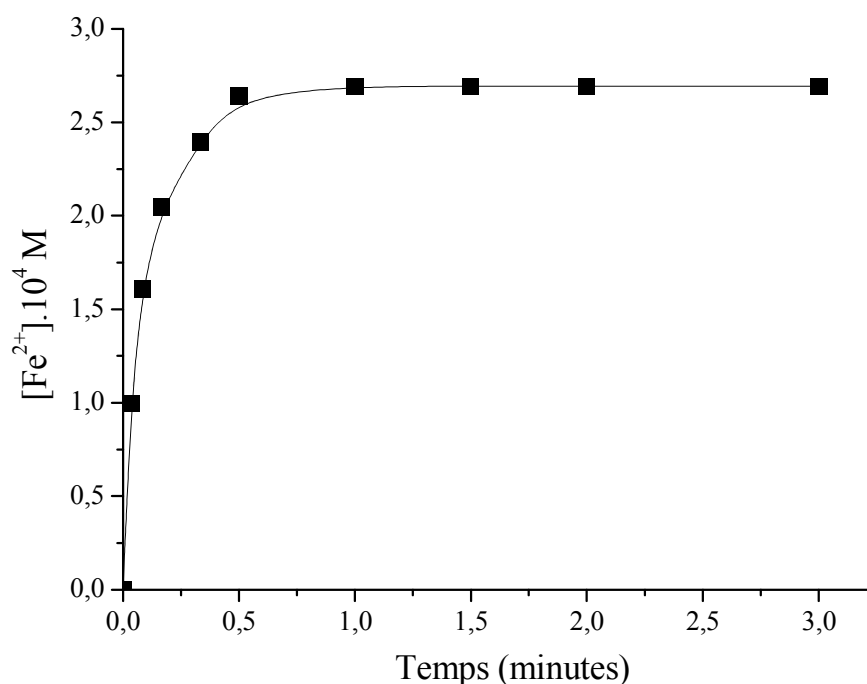


Cette réaction est influencée par des paramètres comme le pourcentage initial de complexes monomères ou la longueur d'onde d'irradiation.

Sous excitation lumineuse (**Enceinte d'irradiation § II.3.3**) des mélanges fer (III)-IP, nous observons l'oxydation de IP et la réduction du fer (III) en fer (II).

### VI.1.2.1. Formation du fer(II)

La formation de  $\text{Fe}^{2+}$  peut être suivi par dosage à l'*orthophénanthroline*. Comme nous pouvons le voir sur la (Figure V.6), la formation de  $\text{Fe}^{2+}$  est rapide au bout de 1 heures d'irradiation et atteint un palier où la formation de  $\text{Fe}^{2+}$  reste constante. Dans ces conditions la concentration au plateau avoisine  $2,7 \cdot 10^{-4}$  M pour un pourcentage de monomère de 98%.



**Figure V.6 :** Formation du  $\text{Fe}^{2+}$  lors de l'irradiation de solution de fer(III)  $3 \cdot 10^{-4}$  M avec 98 % de monomères.

### VI.1.3. Influence de la concentration de fer (III) sur le pH et la spéciation de la solution

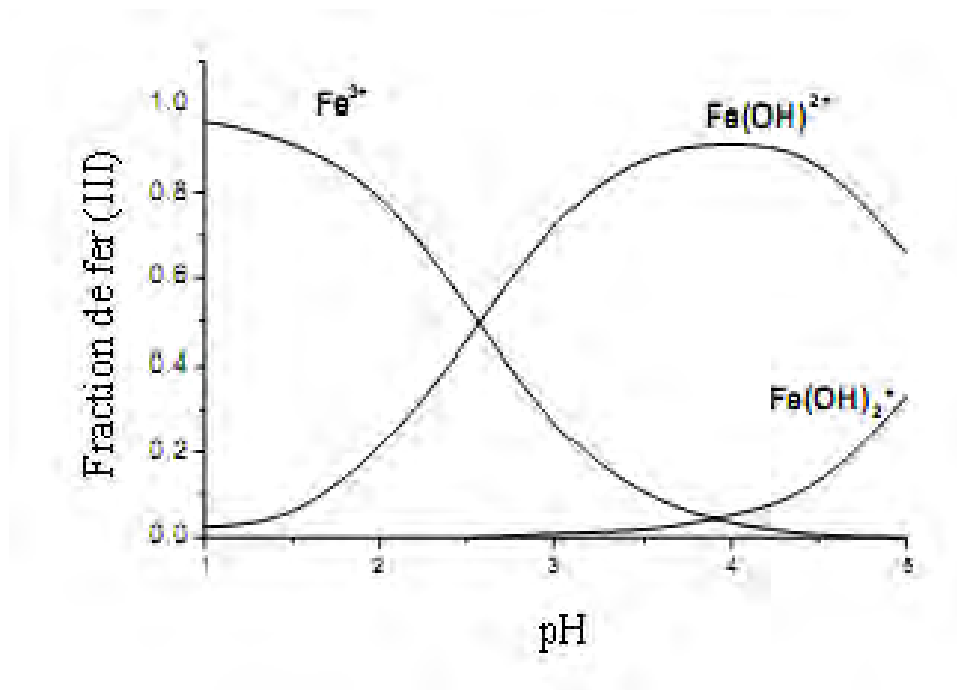
Pour estimer de manière plus précise le rôle des différentes espèces de fer (III), nous avons suivie la dégradation de IP dans des solutions en fer (III), à différentes concentrations. Cependant le changement de la concentration implique un changement de

pH et donc une modification de la spéciation. Ceci nous a poussé à mesurer le pH de chaque solution de fer (III) utilisé lors des manipulations, les résultats sont regroupés sur le **tableau V.1**.

**Tableau V.1** : Evolution du pH de différentes concentrations en fer (III)

[Fe <sup>3+</sup> ] (M)	1.10 <sup>-4</sup>	3.10 <sup>-4</sup>	1.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-2</sup>	5.10 <sup>-2</sup>
pH	3,50	3,40	3,3	2,5	1,75

Les résultats de la mesure du pH sont exploités pour calculer les différentes espèces de fer (III) à partir du diagramme d'équilibre des espèces monomère de fer (III) dans une solution aqueuse à 293 K calculé par Faust and Hoigne (**Figure V.7**). La spéciation est regroupée dans le **tableau V.2**.



**Figure V.7**: Equilibre des espèces monomère de fer (III) dans une solution aqueuses à 293 K calculé par Faust and Hoigne [117].

Le **tableau V.2** regroupe les concentrations des différentes espèces de fer (III) selon la concentration initiale de fer (III).

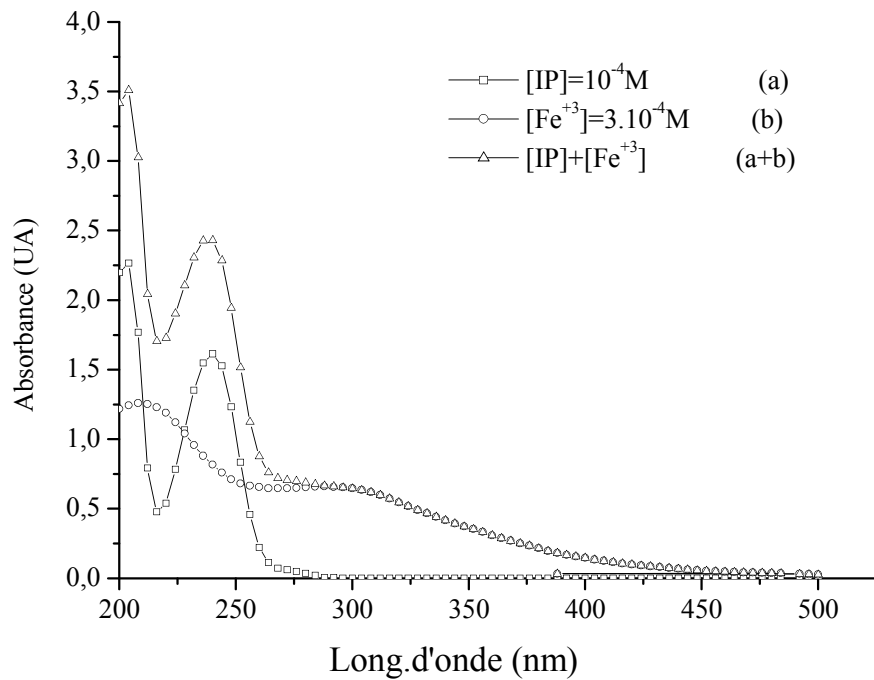
**Tableau V.2 :** Proportion des différentes espèces de fer (III) en fonction de la concentration initiale de fer (III).

[fer (III)] M	[dimère] M	% de fer sous forme de dimère	[Fe(OH) <sup>2+</sup> ] M	% de tous les complexes monomères	[Fe <sup>3+</sup> ] M
1.10 <sup>-4</sup>	0	0	1.10 <sup>-4</sup>	≈100	*
3.10 <sup>-4</sup>	0	0	3.10 <sup>-4</sup>	≈100	*
1.10 <sup>-3</sup>	0	0	1.10 <sup>-3</sup>	100	*
1.10 <sup>-2</sup>	4,5. 10 <sup>-4</sup>	9	4,55.10 <sup>-3</sup>	91	4,55. 10 <sup>-3</sup>
5.10 <sup>-2</sup>	4,25.10 <sup>-3</sup>	17	4.10 <sup>-3</sup>	83	3,75. 10 <sup>-2</sup>

Les solutions de fer (III) dont le pH est environ 3,4, le pourcentage des complexes aqueux Fe<sup>3+</sup> est faible (< 5%). Ce complexe n'absorbant pas au-delà de 320 nm, son rôle dans le processus photochimique à  $\lambda_{exc} = 365$  nm sera donc négligeable.

## VI.2. Etude thermique du mélange IP-fer (III)

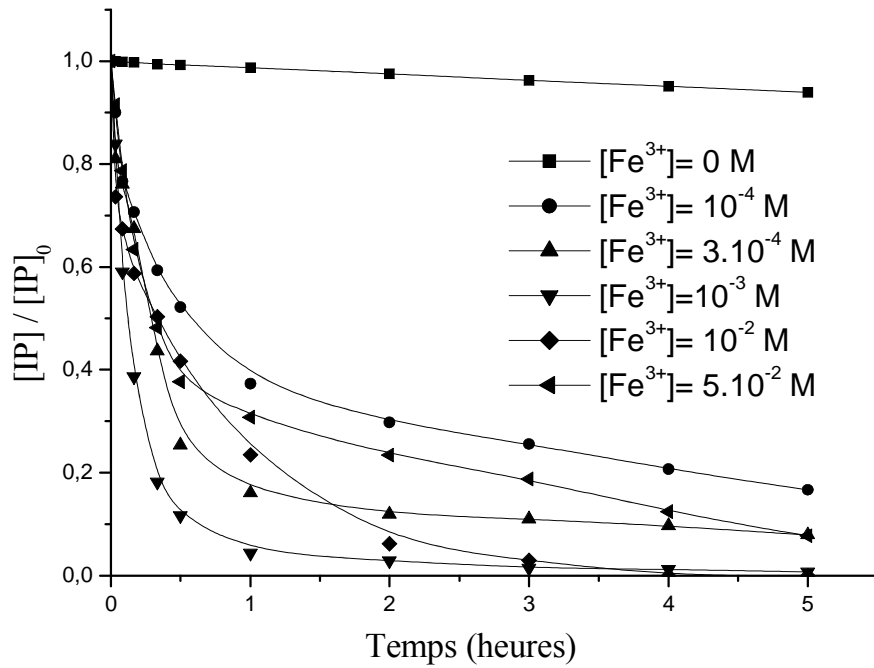
Le fer (III) peut être complexé par de nombreux types de molécules organiques. Nous avons donc débuté l'étude par une recherche éventuelle de formation de complexe entre IP et le fer (III) à l'état fondamental à l'obscurité. Nous n'avons pas détecté de complexation entre IP et le fer (III) pendant 48 heures de suivie: Le spectre d'absorption du mélange est la somme des spectre des deux constituants du mélange (**Figure V.2**). Nous avons également suivie systématiquement la stabilité à l'obscurité des mélanges pour toutes les concentrations étudiés, par spectroscopie UV-Visible et analyse chromatographique, nous n'avons détectés aucune oxydation par le fer (III).



**Figure V.8 :** recherche de formation de complexe dans une solution  $[IP]= 10^{-4}M$  contenant  $[Fe^{3+}]=3.10^{-4}$  (30 minutes de vieillissement).

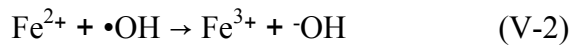
### VI.3. Effet de la concentration en Fe (III)

La dégradation de IP par excitation des complexes aqueux du fer (III) à 365 nm a été suivie dans l'intervalle de concentrations des complexes aqueux de fer (III) ( $10^{-4}$  -  $5.10^{-2}$  M) (**Figure V.9**). Les cinétiques de dégradations de IP dépendent fortement de la concentration en fer (III). Les cinétiques de dégradation montrent deux différentes étapes ; la première est rapide contrôlée par l'excitation des  $Fe(OH)^{2+}$  qui constitue la source principale des radicaux hydroxyle (**Eq. V.1**).

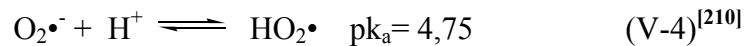
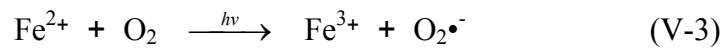


**Figure VI.9:** Influence de la concentration de Fe (III) sur la photodégradation d'une solution IP (10<sup>-4</sup> M).

Les radicaux hydroxyle peuvent réagir avec IP pour le dégrader ou avec le fer (II) pour la régénération des Fe(III) (Eq.VI.2) avec une constante de vitesse  $k_2=4,3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [5].



La deuxième partie présente une cinétique lente quand le fer (III) est totalement photoréduit. Le fer (II) une fois irradié par la lumière UV, selon un processus de transfert d'électron se produit avec une molécule d'oxygène menant à la formation des radicaux hydroperoxyde et le fer (III)(Eq.VI.3):



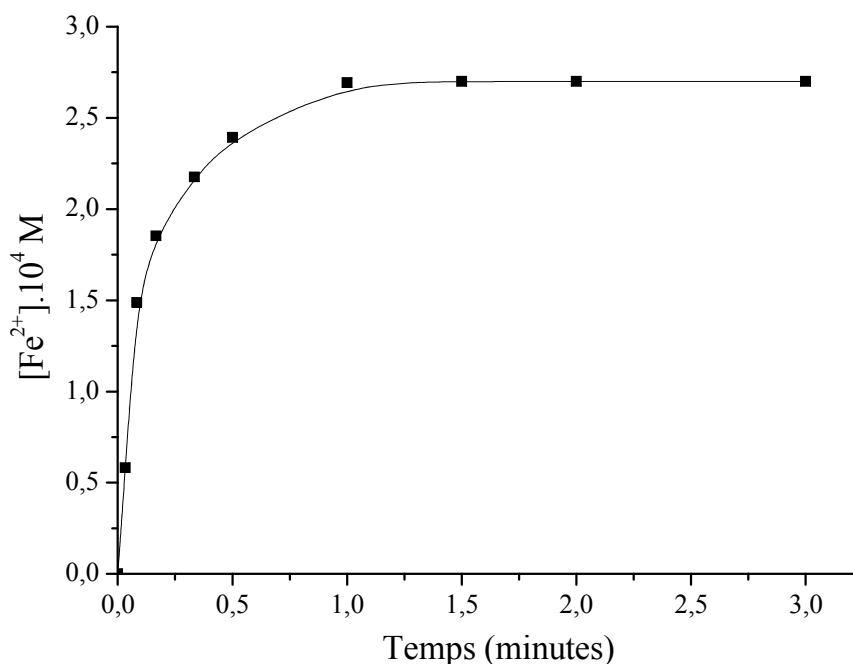
La régénération d'une petite quantité de fer (III) permet la continuité du processus photocatalytique.

La disparition de IP devient plus rapide quand la concentration en fer (III) passe de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  M (**Figure V.9**). Cela est attribué à l'augmentation de l'espèce monomère dans la solution de fer (III). On observe une nette diminution du taux de disparition de l'IP quand la concentration en fer (III) passe de  $10^{-3}$  M à  $10^{-2}$  M et  $5 \times 10^{-2}$  M. Cet effet est causé par trois facteurs: (i) La présence de l'espèce dimère ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ) à des concentrations élevées en fer (III) ( $\geq 1,0 \cdot 10^{-2}$  M) qui sont des espèces qui absorbent principalement à 365 nm avec un très faible rendement quantique de production des radicaux  $\cdot\text{OH}$  ( $\Phi_{\text{OH}} = 0,007$  à  $\lambda = 350$  nm)<sup>[7]</sup> par rapport à l'espèce monomère  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  [117, 211, 212]. La présence des dimères entraîne un effet écran élevé par rapport aux complexes monomères présents dans la solution défavorisant ainsi la dégradation du polluant. (ii) le pH de la solution est de 2.5 pour la concentration  $10^{-2}$  M et de 1.75 pour la concentration  $5 \cdot 10^{-2}$  M. La fraction de l'espèce monomère, calculée à partir de la constante d'équilibre de l'hydrolyse de fer (III) (**Figure VI.9**)<sup>[10]</sup>, donne 50 % et 10 % de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  respectivement pour les deux concentrations :  $10^{-2}$  M et  $5 \cdot 10^{-2}$  M, (iii) la photoréduction du fer (III) en fer (II) et réoxydation du fer (II) par les  $\cdot\text{OH}$  et/ou  $\text{O}_2$  pour régénérer les espèce photoactives peut induire une concurrence pour le  $\cdot\text{OH}$  en réduisant la disponibilité des ces derniers pour la réduction de IP.

## Dosage du fer(II)

Le suivie de l'évolution de la concentration en fer (II) a été réalisée pour la concentration en fer (III) de  $3 \cdot 10^{-4}$  M (**Figure V.10**) en présence de IP  $10^{-2}$  M. La cinétique de formation de fer(II) montre deux partie : (i) la première partie montre une formation accéléré relative à la première étape de la dégradation de IP (**Figure VI.9**), (ii) la deuxième partie montre un palier indiquant la consommation de tout le fer (II) existant, ce qui correspond à l'étape lente de la cinétique de dégradation de IP.





**Figure VI.10** : Formation du  $\text{Fe}^{2+}$  lors de l'irradiation de solution de fer(III)  $3 \cdot 10^{-4}$  M avec 98 % de monomères en présence de  $[\text{IP}] = 10^{-4}$  M.

Ces résultats illustre l'importance de la spécification des espèces de fer dans une solution aqueuses.

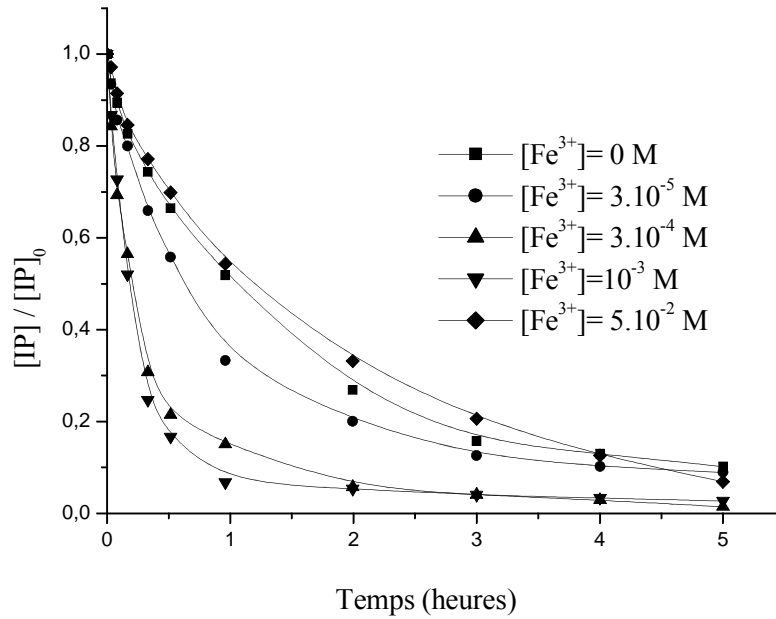
## VI. ETUDE DU MELANGE IP-FER(III)- $\text{TiO}_2$

Une des façons d'améliorer l'efficacité de photodégradation dans les suspensions de semi-conducteurs est l'addition d'accepteurs d'électron dans le milieu réactionnel. Nous allons focaliser notre étude sur l'effet du fer ferrique.

Nous avons travaillé avec une concentration en  $\text{TiO}_2$  égale à  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . La concentration de IP est égale à  $10^{-4}$  M, celle de fer(III) est comprise dans l'intervalle  $[3 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}]$ . Le pH du milieu réactionnel est contrôlé par la concentration de fer(III) utilisée.

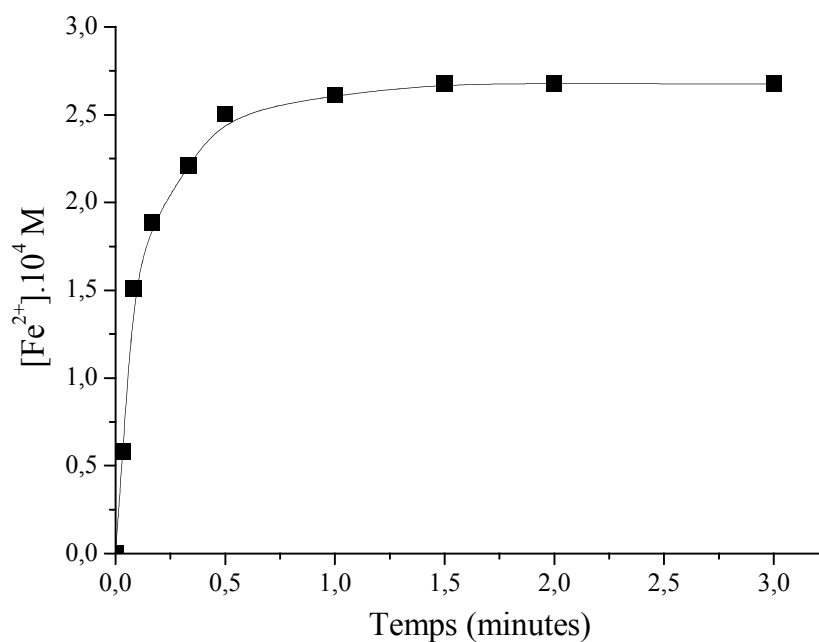
### VI.1. Influence de la concentration de fer (III) ajoutée à la photocatalyse

L'influence de la concentration de fer ajoutée sur la transformation photocatalytique de IP à en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Les cinétiques de dégradations pour le domaine de concentrations en fer ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  -  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) sont illustrées sur la **figure VI.1**.



**Figure VI.1** : Dégradation de IP dans les suspensions de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  avec des concentrations différentes de Fe (III) ajouté.

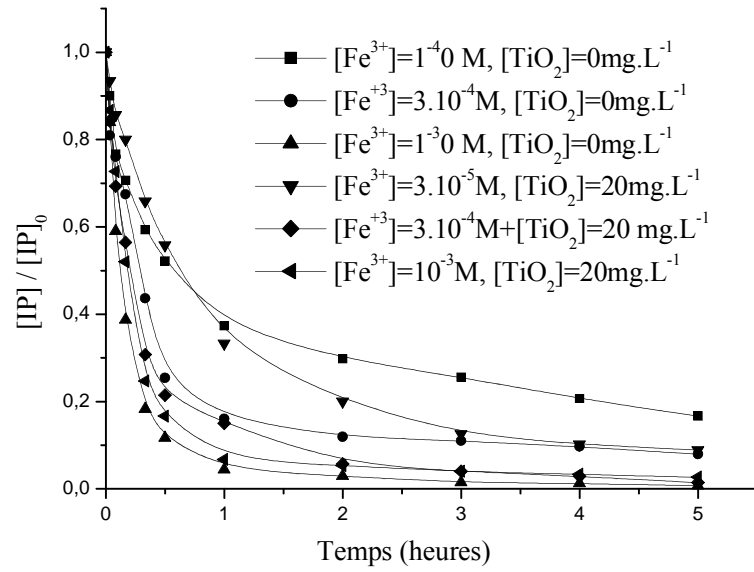
La photocatalyse par  $\text{TiO}_2$  s'améliore par ajout du fer (III) cela est causé d'une part par l'effet accepteur d'électron, qui est meilleur à celui de l'oxygène et d'autre part par l'effet photoinducteur.



**Figure VI.2 :** Comparaison des cinétiques de dégradation de IP dans le système fer (III), en présence et en absence de  $\text{TiO}_2$ .

## VII. COMPARAISON DES CINÉTIQUES DE DÉGRADATION DE IP EN PRÉSENCE DE FER (III)

La régénération des ions ferreux est plus grande dans le système  $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  que dans le système  $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}$ . Ceci est attribué à la réduction des  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  par les électrons photogénérés sur la surface de  $\text{TiO}_2$ , inhibant de ce fait la recombinaison électron-trou positif en performant la photocatalyse <sup>[213]</sup>. La **figure VII.1** montre que l'addition d'une petite quantité de  $\text{TiO}_2$  ( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) à la solution fer (III) ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) fait passer le taux de dégradation de IP de 92 % à 100 % en 5 heures d'irradiation.



**Figure VII.1** : Comparaison des cinétiques de dégradation de IP dans le système fer (III), en présence et en absence de TiO<sub>2</sub>.

Le taux de dégradation de IP dans le système fer (III) à 10<sup>-4</sup>M est de 83%, il est de 91% dans le système combiné avec seulement 3.10<sup>-5</sup>M en fer (III).

Pour 10<sup>-3</sup> M de fer (III) la dégradation de IP dans le système fer est meilleurs que celle dans le système combiné d'un écart de 3%, ce qui confirme la compétition des espèces réactifs sur les OH photogénérés en solutions concentrés.

## Conclusion

- Le comportement thermique des solutions aqueuses de fer(III) est complexe. Cette complexité résulte de l'influence de plusieurs paramètres sur le devenir des espèces présentes en solution.
- L'évolution de ces solutions correspond à la disparition des complexes monomères Fe(OH)<sup>2+</sup>, qui dans nos conditions expérimentales (concentration et pH) représentent les espèces majoritaires, conduisant à la formation des espèces oligomères ou agrégats.

- Lors de l'irradiation des solutions de fer(III), toutes les espèces de fer(III) subissent un processus de photoxydoréduction mais l'espèce monomère  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  est la plus active photochimiquement elle est source de radicaux hydroxyle.
- Les espèces monomères  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  sont les plus réactives mais ne sont pas les seules qui contrôlent la vitesse de dégradation du polluant. En effet il faut aussi tenir compte de la présence des espèces dimères et /ou du complexe monomère  $\text{Fe}^{3+}$ . La dégradation de IP photoinduite par les sels de fer (III) est très efficace et s'améliore avec la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  jusqu'à une valeur limite ( $10^{-3}$  M).
- Le fer (II) formé lors de l'irradiation des solutions de fer(III) atteint une concentration photostationnaire.
- La formation du fer(II) est rapide au début puis atteint une valeur limite.
- La photocatalyse s'améliore par ajout du fer (III).
- Le système combiné fer (III)/ $\text{TiO}_2$  est très efficace pour les solutions diluées en fer (III).

## VIII. DEGRADATION DE L'ISOPROTURON PAR LE REACTIF DE FENTON ET PHOTO-FENTON

### VIII.1. Dégradation de IP par le réactif de fenton

Le procédé Fenton est connu comme très efficace pour le traitement des eaux polluées, La réaction de Fenton génère les radicaux hydroxyle espèces très réactifs responsables de la destruction des polluants organiques.

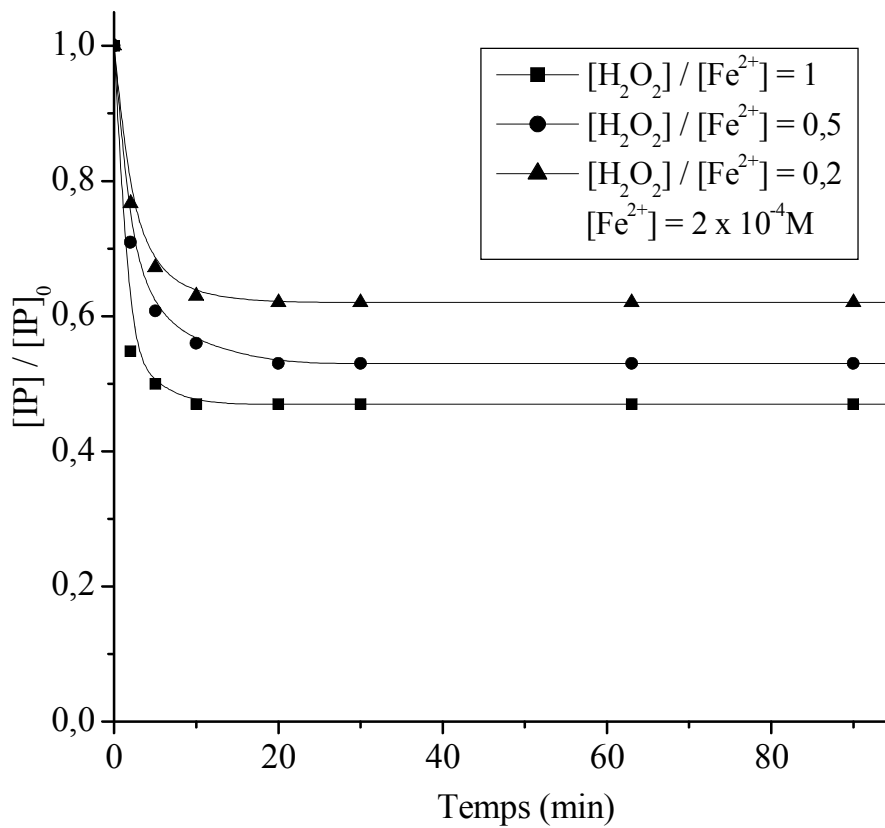
L'oxydation de IP par le réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) a été réalisée à l'obscurité, avec une concentration initiale du polluant de  $10^{-4}$  M et de  $2 \cdot 10^{-4}$  M pour le fer ferreux en faisant varier celles du  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $4 \cdot 10^{-5}$  M à  $2 \cdot 10^{-4}$  M délimitant ainsi différents rapports  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{2+}]_0$ . L'ajout des réactifs ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), à la solution contenant le polluant se fait l'un immédiatement après l'autre, l'addition du deuxième réactif déterminant le temps  $t = 0$  de la réaction. Nous avons travaillé à  $\text{pH} = 3$ , car la présence des  $\text{H}^+$  est obligatoire pour la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme le montre la réaction (**Eq. VIII.1**), donc un environnement acide est nécessaire pour produire une quantité maximale de  $\text{OH}^\cdot$ ; Les études antérieures ont montré qu'un  $\text{pH}$  proche de 3 est optimal pour les oxydations par le réactif de Fenton <sup>[214]</sup>. En présence de composés organique (RH), par un excès des ions ferreux et un bas  $\text{pH}$ , les radicaux hydroxyle peuvent attaquer les cycles aromatiques ou les hétérocycles comme les insaturations des alcènes et alcynes.



La **Figure VIII.1** montre que le système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  s'améliore par augmentation du rapport dans l'intervalle des rapports  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{2+}]_0$ : 0,2 à 1 et les cinétique sont très rapide, elles atteints un plateau pour environ 20 minutes de réaction. Les pourcentages de dégradation à 20 minutes sont présentés au **tableau VIII.1**.

**Tableau VIII.1** : Pourcentage de dégradation à pH = 3 et à 20 minutes, pour différents rapports  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ .

$[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ .	0,2	0,5	1,0
Pourcentage de dégradation (%)	38	47	53



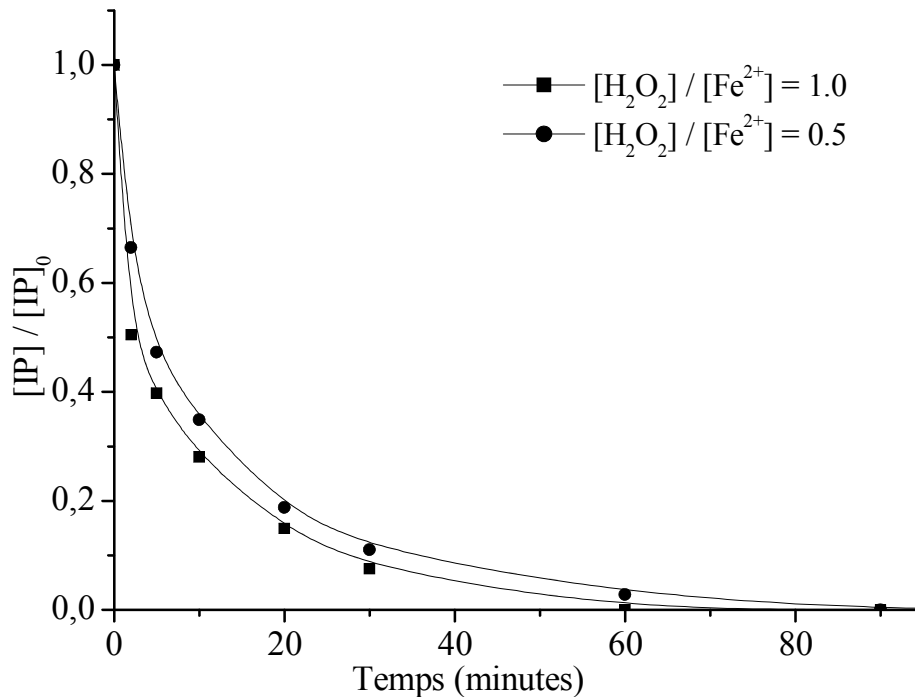
**Figure VIII.1** : Influence du rapport molaire  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$  sur la dégradation de l'isoproturon en fonction du temps (pH = 3).

La dégradation s'arrête après 20 minutes de réaction, indiquant la consommation du peroxyde d'hydrogène avant la dégradation complète de IP par le réactif de Fenton. Le **tableau VIII.1** montre que le pourcentage de dégradation varie de 38% à 53% pour une variation de la concentration de  $H_2O_2$  de  $4.10^{-5}M$  à  $2.10^{-4}M$ , ce qui prouve que l'élévation de la concentration de  $H_2O_2$  augmente le taux de dégradations de IP, la puissance du réactif de Fenton s'élève par élévation de la concentration des radicaux hydroxyle dans la solution issue de la décomposition de  $H_2O_2$ .

## VIII.2. DEGRADATION DE L'ISOPROTURON PAR LE REACTIF DE PHOTO-FENTON

### a) Irradiation à 365 nm

La combinaison du procédé thermique (Réactif de Fenton) et la lumière UV-Visible ; ( $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$ ) est connu sous le nom photo-Fenton. Les rapport utilisés sont : 0,5 et 1,0 avec une concentration de  $[IP]_0 = 10^{-4} M$ . l'irradiation est effectué à 365 nm (**Figure V.2**).

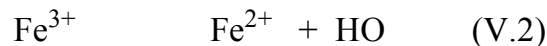




**Figure VIII.2:** Photodégradation de IP ( $10^{-4}$  M) pour différents rapports  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ , irradié ( $\lambda_{irr}=365$  nm, pH = 3).

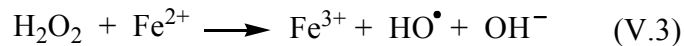
L'irradiation à 365 nm fait élever significativement les taux de dégradations de IP, ceci est due à la production supplémentaire de radicaux HO $\cdot$  :

- La photoréduction du fer (III) en fer (II), qui va réagir avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formant ainsi un cycle additionnel pour la génération des radicaux hydroxyle <sup>[112, 117]</sup>.

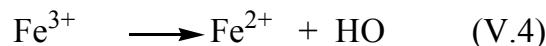


- la formation directe des radicaux hydroxyle et régénération du fer (II) à partir de la photolyse directe de l'espèce monomère Fe(OH)<sup>2+</sup> est attribué également à l'effet de la lumière Cette production résulte en premier lieu de la photoréduction des ions ferriques formés dans l'étape antérieure de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les ions ferreux (réaction de Fenton : **Eq (V.1)**) <sup>[112, 117]</sup>.

Réaction de Fenton :



Photoréduction de fer(III) :



Les ions ferriques et leurs complexes absorbent en effet dans l'UV et une partie du visible.

En conséquence, l'irradiation dans ces domaines de longueurs d'ondes contribue à l'accélération de la décomposition du substrat. Le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyle par irradiation des complexes de fer (III) diminue cependant avec l'augmentation de la longueur d'onde. Il est de 0,14 à 313 nm et 0,017 à 360 nm <sup>[118]</sup>.

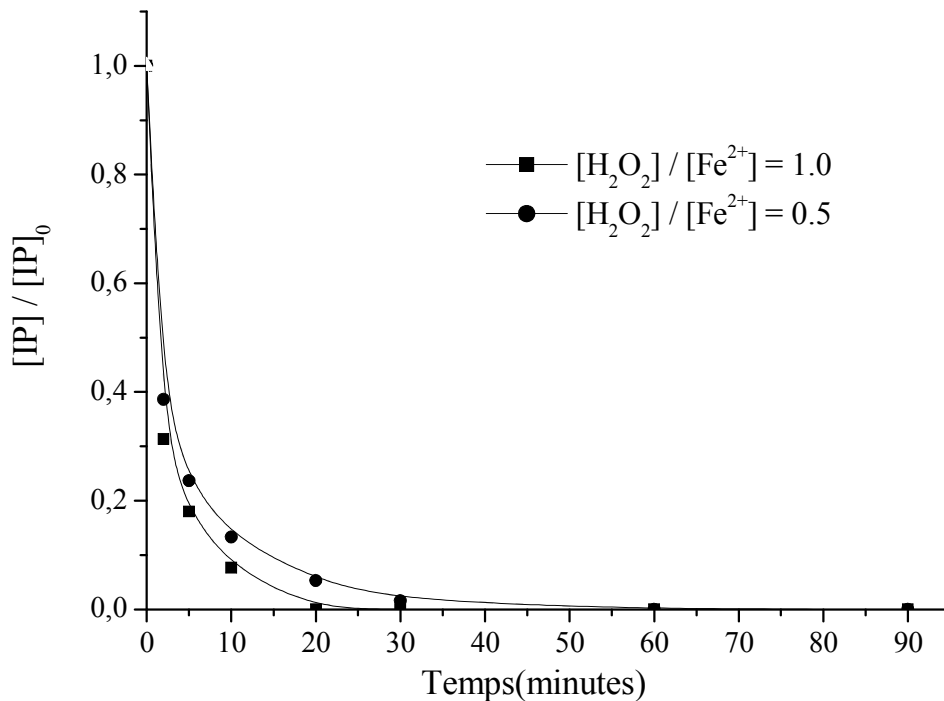
En plus de la production des radicaux HO $\cdot$ , la photoréduction des ions ferriques s'accompagne de la régénération des ions ferreux. Ces derniers vont induire la décomposition de nouvelles molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en initiant ainsi une nouvelle réaction de Fenton, et assurant par là même

le développement d'un cycle catalytique dans lequel la production de radicaux HO<sup>•</sup> est renforcée.

### b) Irradiation à 254 nm

Pour les mêmes rapports de  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 = 0,5$  et  $1,0$ , l'irradiation à 254 nm (**Figure V.3**) montre des taux de dégradation plus élevés que ceux obtenus avec le système photo-Fenton à 365 nm. Il à noter que avec le rapport de  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 = 1,0$ , le taux d'abattement de IP est de 100% en seulement 20 minutes d'irradiation à 254 nm tandis qu'il est de 85 % avec le système photo-fenton à 365 nm et de 53 % avec le système Fenton. L'écart entre les cinétiques de dégradation par le système photo-Fenton est attribué à deux facteurs :

- La photolyse du peroxyde d'hydrogène (Système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV).
- La contribution de la photolyse directe de IP.



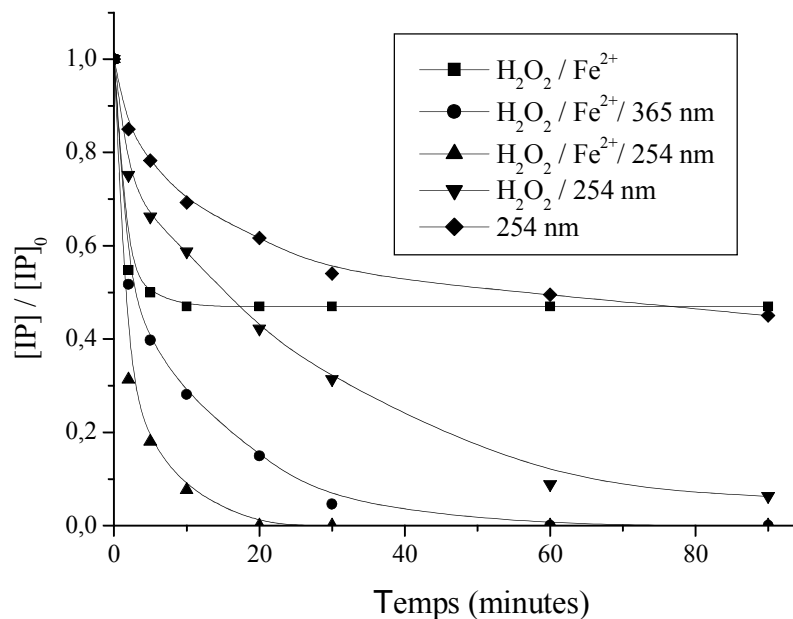
**Figure V.3:** Photodégradation de IP ( $10^{-4}$  M) pour différents rapports  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ , irradié ( $\lambda_{irr}=254$  nm, pH = 3).

En conclusion, la dégradation de IP par le système photo Fenton résulte de deux voies possibles :

- La photolyse du peroxyde d'hydrogène et les réactions radicalaires. les  $\cdot\text{OH}$  sont générés de trois sources possibles :
  - la photolyse des du peroxyde d'hydrogène.
  - la réaction d'origine  $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ .
  - La sensibilisation du fer (III), pour la production des  $\cdot\text{OH}$  pour les temps avancés après la fin du premier stade.

### VIII. 3. Comparaison de la dégradation dans les systèmes Fenton et photo-Fenton

La (Figure V.4) permet de comparer les cinétiques de dégradation de IP par différents procédés.



**Figure V.4 :** Cinétiques de disparition de IP par différents systèmes : Fenton ; Photo-Fenton à 365 nm ; Photo-Fenton à 254 nm et  $\text{H}_2\text{O}_2 / 254 \text{ nm}$ .

Les rapports de  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$  pour le système Fenton et les deux systèmes photo-Fenton sont égale à 0,5 avec  $[IP]_0 = 10^{-4}M$ ,  $[Fe^{2+}]_0 = 2.10^{-4}M$ , la concentration du  $H_2O_2$  est égale à  $10^{-4} M$ .

Comme il apparaît sur la (Figure V.4), la dégradation de IP par le réactif de photo-Fenton à 254 nm est nettement plus rapide. Ceci est due à la voie supplémentaire de production des radicaux hydroxyle qui sont photogénérés par excitation des ions ferriques obtenu lors de la décomposition du  $H_2O_2$  par le fer(II) (Eq.V.1). En plus de La photoréduction des ions ferriques en ions ferreux et plus précisément les espèces monomères  $Fe(OH)^{2+}$  possédant une bande d'absorption centrée à 297 nm, sont susceptible d'absorber la lumière à 365 nm, (Eq. V.4).

La cinétique de disparition de IP par le procédé de photo-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/ 254$  nm) présente un taux d'abattement de 100 % au bout de 20 minutes d'irradiation. L'élément essentiel de cette disparition au bout de 20 minutes est la présence de  $H_2O_2$  qui oxyde le  $Fe^{2+}$  et qui peut se photolyser à 254 nm pour générer des  $HO^\bullet$  (Eq V.5), en plus de la photocatalyse directe de IP



Le tableau V.2 exprime les constantes apparentes de dégradation du premier ordre avec les différents rapports  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$  avec les procédés Fenton et photo-Fenton .

**Tableau V.2 :** Constantes apparentes de dégradation du premier ordre avec les différents rapports  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$  avec les procédés Fenton et photo-Fenton .

$[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$	$K_{app} (H_2O_2 / Fe^{2+})$ ( $10^4 \cdot \text{min}^{-1}$ )	$K_{app} (H_2O_2 / Fe^{2+})$ /365 ( $10^4 \cdot \text{min}^{-1}$ )	$K_{app} (H_2O_2 / Fe^{2+})$ /254 ( $10^4 \cdot \text{min}^{-1}$ )
0.2	31.57	-	-
0.5	40.97	91.75	166.12
1.0	51.64	107.23	283.65

**Tableau VIII.3:** Pourcentage de dégradation de IP sous différentes conditions après 30 minutes.

Conditions	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> / 254 nm	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 254 nm	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> à l'obscurité	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> / 365 nm	254 nm
Degradation (%)	98	70	53	78	46

Finalement les taux de dégradations de IP par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/254nm sont plus rapide que celle obtenue par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/obscurité et le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/365 nm pour les mêmes temps de dégradations.

Le peroxyde d'hydrogène n'absorbe pas à 365 nm, Les ions ferreux photogénérés à partir des ions ferriques catalyse la réaction Fenton par consommation du peroxyde d'hydrogène en solution.

## Conclusion

- La vitesse et le taux d'oxydation de IP par le réactif de Fenton et de photo-Fenton dépendent du rapport  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ , plus le rapport est élevé plus le taux d'oxydation est grand.
- La dégradation du de IP est plus rapide par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup> /UV que par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup>.
- La dégradation du de IP est plus rapide par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup> /254 que par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup>/365.

## IX. ETUDE ANALYTIQUE ET MECANISME REACTIONNEL

La dégradation d'un herbicide se produit quand ce dernier est décomposé aux plus petits composés et éventuellement au dioxyde de carbone et l'eau à travers des réactions photochimique, chimique et biologique. Quand un herbicide est dégradé dans l'environnement, il génère plusieurs sous produits appelés métabolites, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques incluant toxicité, capacité d'adsorption et résistance à la dégradation. Dans certains cas les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que l'herbicide lui-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est largement inconnue. D'où l'importance de l'identification des produits intermédiaire de dégradation et de savoir les mécanismes de leur formations.

### IX.1. Etude analytique

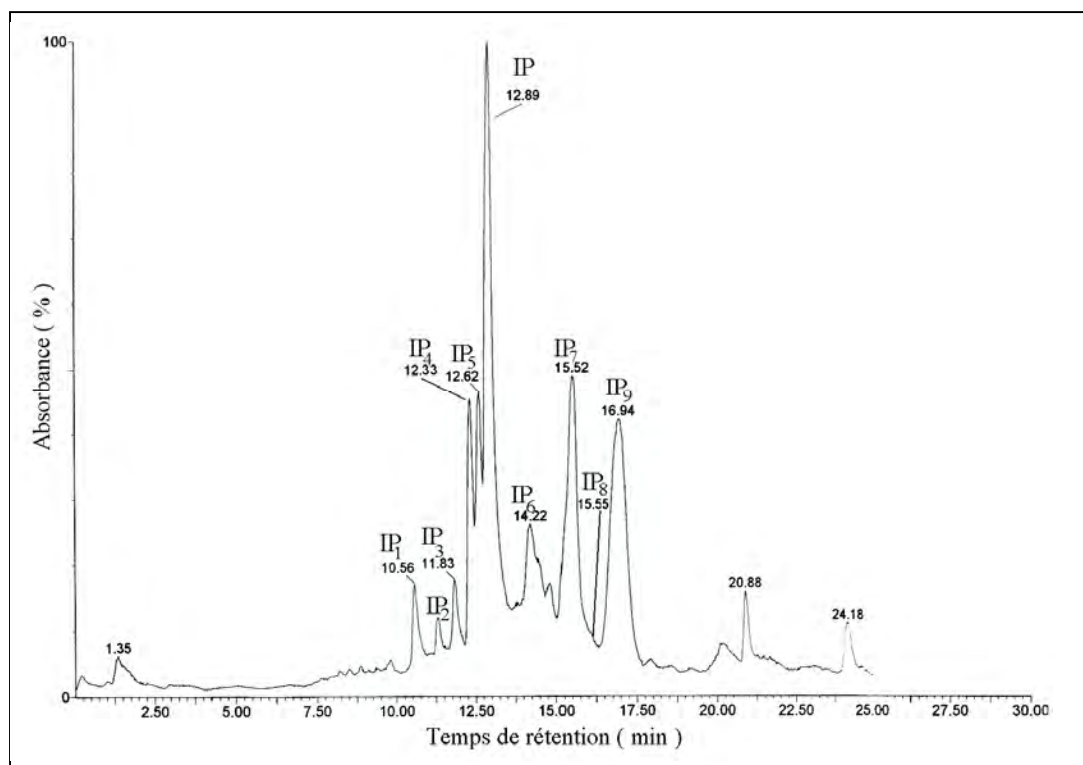
#### IX.1.1. Analyse chromatographique du mélange réactionnel

Afin de proposer un mécanisme de dégradation de l'isoproturon nous nous sommes intéressés à l'identification de ces différents photoproduits : ils ont pu être grasse à la chromatographie liquide couplé à la spectrométrie de masse et par analogie avec les photoproduits de dégradation des composé de la famille des phénylurées substitués.

La (**Figure IX.1**) montre le chromatogramme d'une solution d'isoproturon ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) a été irradiée en milieu aéré dans un réacteur en pyrex dans le dispositif §. II . 3, au conditions naturels du pH (pH = 5.6) et température  $18 \pm 2$  °C.

La dégradation de IP conduit à un mélange complexe de photoproduits. Le chromatogramme (**Figure IX.1**) montre la formation de plusieurs photoproduits à différent temps de rétention. Huit photoproduits principaux ont été identifiés par spectroscopie de masse et analogie avec les études de photodégradation du diméthylphénylurée et leurs photoproduits. Les mêmes photoproduit sont apparus en présence et /ou en absence avec des différences en concentrations.

Tous les spectres de masse ont été réalisés avec une ionisation par électrospray.



**Figure IX.1** : Chromatogramme en LC / MS d'une solution IP ( $10^{-4}$ M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) irradiée pendant 60 minutes à 365 nm.

$$\lambda_{\text{dét}} = 240 \text{ nm.}$$

Les pics présents sur le chromatogramme avant 5 minutes en temps de rétention correspondent à des produits très polaires, vraisemblablement des dérivés de l'urée.

### IX.1.2. Identification des photoproduits par LC / MS

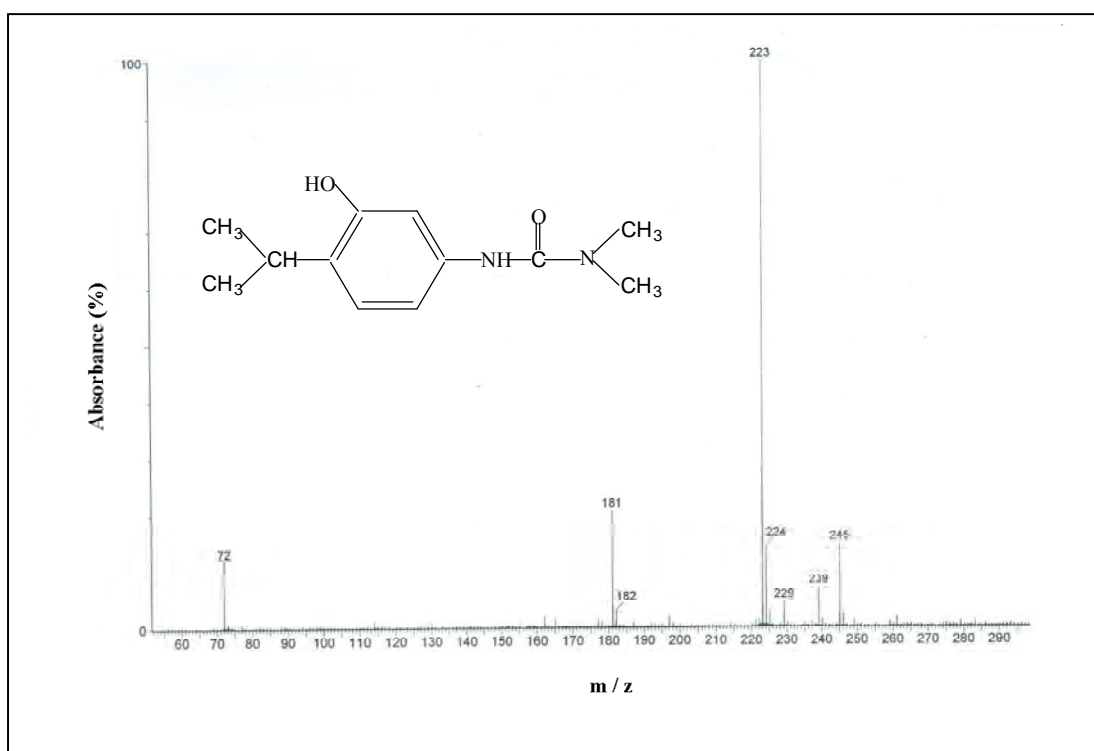
Les pics présents sur le chromatogramme avant trois minutes en temps de rétention correspondent à des produits très polaires vraisemblablement des dérivés de l'urée.

- **Photoproduit IP<sub>1</sub>**

Ce photoproduit apparaît à un temps de rétention de 10,56 minutes dans nos conditions de CLHP, son spectre de masse représenté sur la **figure IX.2** montre une masse moléculaire de 222 daltons, le pic 245 daltons indique 23 unités supplémentaires correspondantes à l'atome de sodium. La masse moléculaire est supérieure à celle du substrat de 16 unités montre qu'il y a certainement un oxygène qui s'attache à la molécule

de base ce qui oriente vers une hydroxylation. Le pic 72 (correspond à OC-N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) confirme que l'hydroxylation a lieu sur le noyau aromatique et non pas sur la chaîne alkyle. L'ensemble des données issues du spectre de masse regroupées dans le **tableau IX.1** confirme que la structure de IP<sub>1</sub> est le **3-(3-hydroxy, 4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée**. La position 3 attribuée à l'hydroxy est justifiée ci-dessous.

Lors de la photolyse directe de l'isoproturon; les produits d'hydroxylations sur le cycle benzénique en position *ortho* et *méta* ont été identifiés [213] ainsi qu'en photocatalyse sur le bioxyde de titane immobile HY [214]. Des photoproduits analogues ont été détectés en suivant la phototransformation directe du linuron [215].



**Figure IX.2:** Spectre de masse du photoproduit IP

En photocatalyse hétérogène des phenylurée les produits analogues cité ci-dessus ont été identifiés avec le monuron [216], le fenuron [217], le diuron [218], le metobromuron [219], et le chlorotoluron [220].

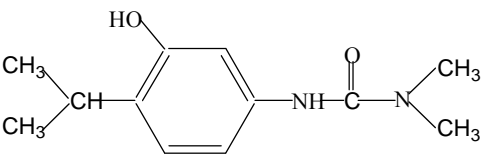
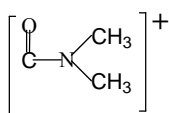
Alors que dans une réaction photoinduite par les ions nitrate sur le monuron entre 300 et 450 nm, les produits d'hydroxylations sur le cycle en *ortho* et *para* ont été observés [221] ainsi qu'avec le fluometuron [222].



Au cours d'une étude photoinduite sur le fenuron par radicaux carbonate généré à 254 nm à pH = 7.2 en présence du tampon phosphate des produits analogues ont été identifiés [222].

L'étude de la dégradation du diuron par la réaction photo-Fenton a permis d'identifier les photoproduits d'hydroxylation en *ortho* et *para* [224].

**Tableau IX.1:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>1</sub>.

Structure proposée	m/z
	245 [M + 23] <sup>+</sup>
	239 [M + OH] <sup>+</sup>
	229 [(M + 23) <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ] - H
	223 [M + 1] <sup>+</sup>
	181 [M + 1] <sup>+</sup> - (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) + H
	72
	

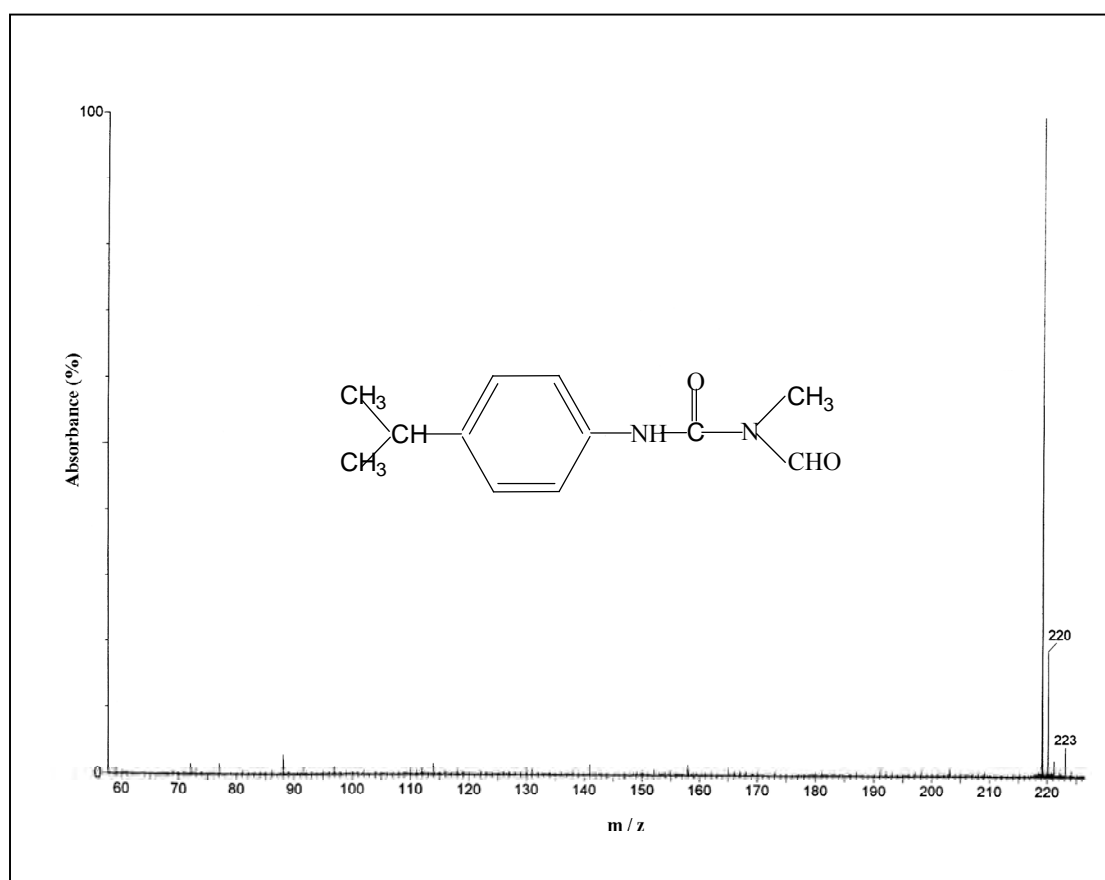
- **Photoproduit IP<sub>2</sub>**

Ce Photoproduit apparaît à un temps de rétention de 11,33 minutes, son spectre de masse représenté sur la **figure IX.3** montre une masse moléculaire de 219 daltons, le pic 220 correspond à [M+1]<sup>+</sup>. Comme l'indique le **tableau III-4**. Ce photoproduit est le **3-(hydroxy, 4-isopropylphényl)-1-formyl, 1-méthylurée**.

La formation de produits analogues lors de la transformation photocatalytique des phénylurées a été rapporté avec le métoxuron [225], le fenuron [226], le monuron [227]. et le diuron [221, 227].

Lors de la dégradation du diuron par excitation du fer (III) à 365 nm en solution aqueuse un photoproduit analogue : 3-(3,4dichlophényl)1-formyl-1-méthylurée issue de

l'oxydation de la fonction urée représente 60 % du diuron disparu et le mécanisme passe par une voie radicalaire (attaque des OH<sup>-</sup>) [131].



**Figure IX.3:** Spectre de masse du photoproduit IP<sub>2</sub>.

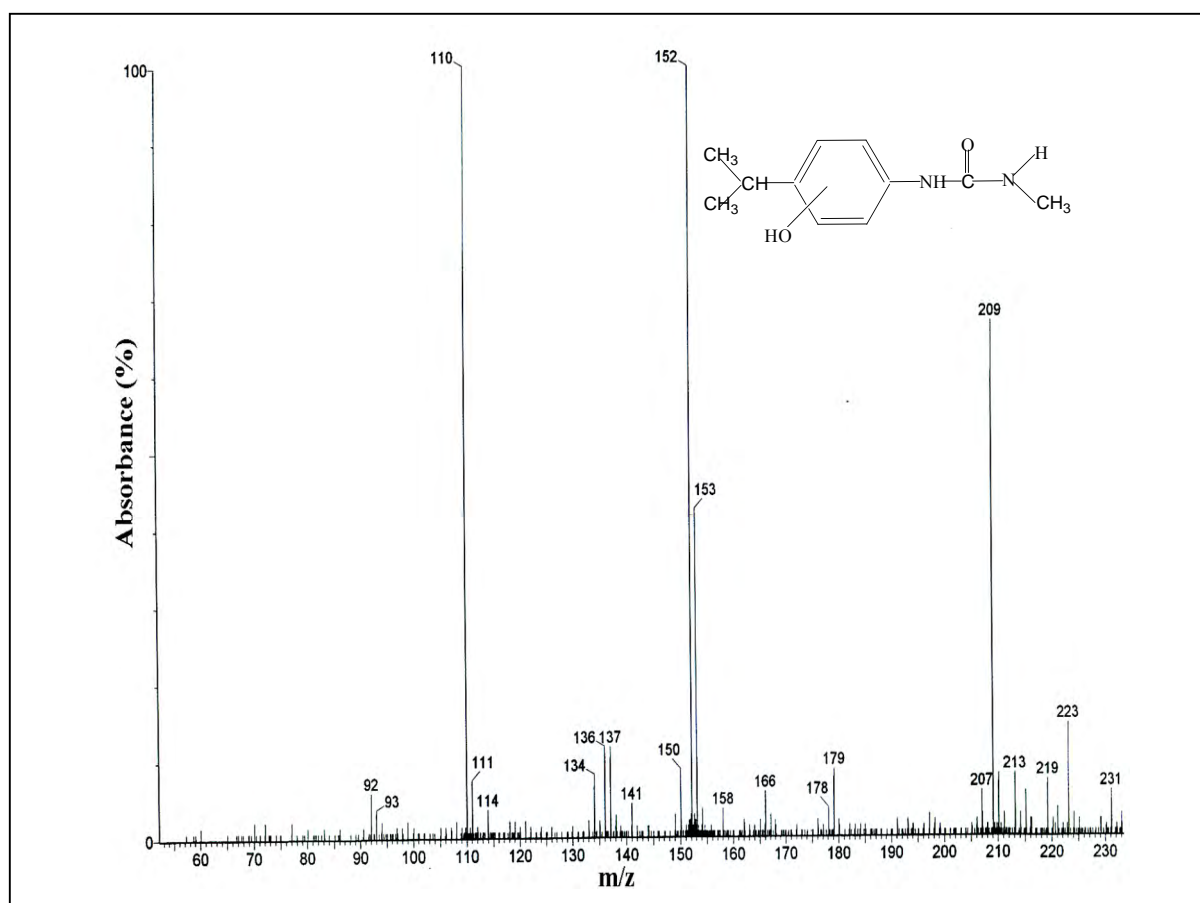
**Tableau IX.2:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>2</sub>

Structure proposée	m/z
	219 M <sup>+</sup>
	220 [M + 1] <sup>+</sup>

- Photoproduit IP<sub>3</sub>

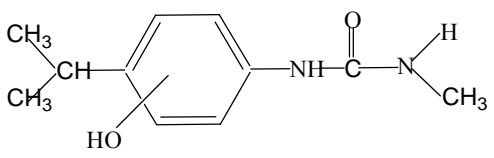
Le temps de rétention de ce photoproduit est 11.83 minutes dans nos condition de CLHP, son spectre de masse représenté sur la **figure IX.4** montre un pic à 231 et un autre à 209 représentatif de  $[M + 23]^+$  (23 correspond à l'atome de sodium) et  $[M]^+$  respectivement, nous avons penser à une hydroxylation sur le cycle aromatique accompagnée par une N-déméthylation confirmées par les pic 179, 178, 150, 136, 135, 93 et 92. Les différents fragments de masse représentée sur **tableau IX.3** montre qu'il s'agit de la structure : **3-(hydroxy, 4-isopropylphényl)-1-méthylurée**.

Des produits analogues ont été identifiés en photocatalyse du chlitoluron dans une étude comparative entre le bioxyde de titane en suspension et le supporté sur papier <sup>[220]</sup> et en dégradation du monuron photoinduite par les ions nitrate <sup>[221]</sup>.



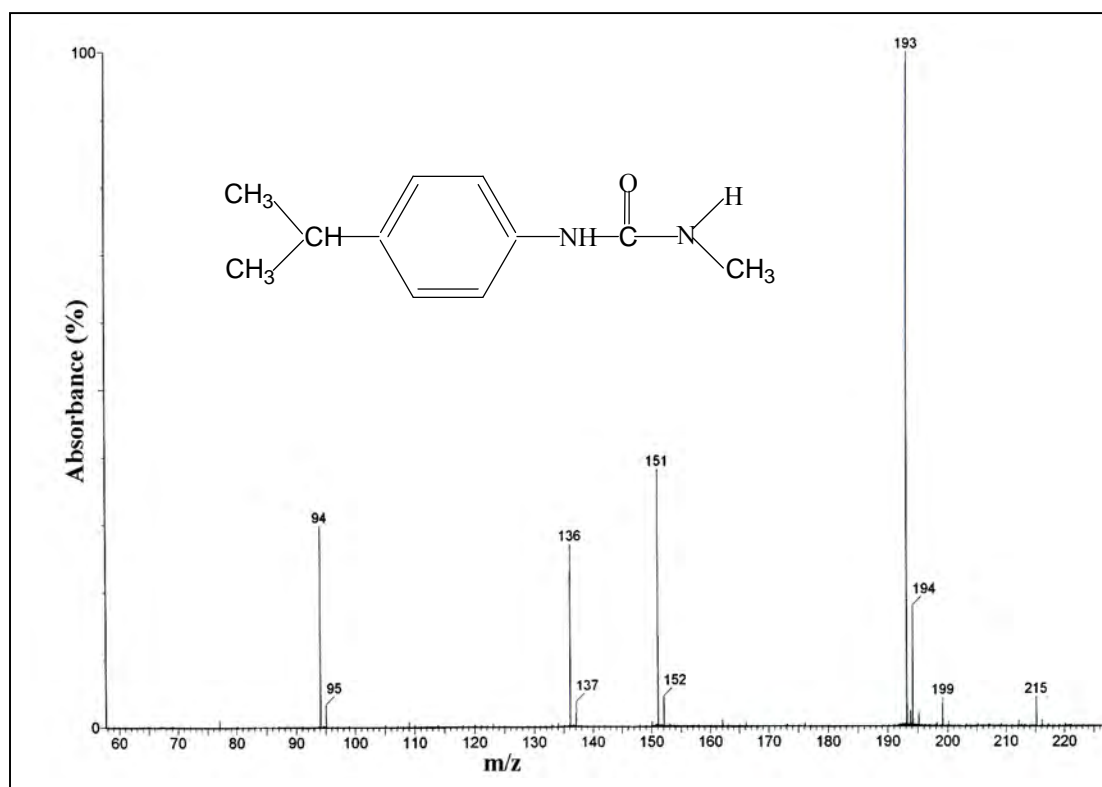
**Figure IX.4:** Spectre de masse du photoproduit IP<sub>3</sub>.

**Tableau IX.3:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>3</sub>

Structure proposée	m/z
	231 [M + 23] <sup>+</sup>
	213 [M - OH] <sup>+</sup> - H
	209 [M + 1] <sup>+</sup>
	207 [M] <sup>+</sup> - H
	179 [M + 1] <sup>+</sup> - CH <sub>4</sub> N
	166 [M + 1] <sup>+</sup> - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	150 M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO
	136 [M + 1] <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O
	135 [M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O]
	93 [M + 1] <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	92 [M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O] - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>

- **Photoproduit IP<sub>4</sub>**

Le photoproduit à un temps de rétention de 12.33 minutes dans nos condition de CLHP, sur son spectre de masse (**Figure IX.5**) le pic à absorbance maximale est le 193 daltons représente [M+1]<sup>+</sup>; une masse moléculaire de 192, la différence de masse avec le substrat est 14 unités oriente vers la perte d'un groupement CH<sub>2</sub>, on peut donc soupçonner une perte d'un groupement méthyle et son remplacement par un atome d'hydrogène. Les pic : 193, 150 et 136 confirme largement que c'est une N- déméthylation. Toute les données issue du spectre de masse (**Tableau IX.4**) sont compatible avec la structure **3-(4-isopropylphényl) 1-méthylurée**.



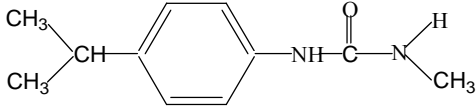
**Figure IX.5:** Spectre de masse du photoproduit IP<sub>4</sub>.

Lors d'une étude sur le bioxyde de titane immobile HY a été détecté la présence du photoproduit IP<sub>4</sub> [214].

Des produits analogues ont été identifiés lors de la photocatalyse du chlortoluron [220], en dégradation photoinduite par les ions nitrate avec le monuron [221] et le fluometuron [222] ainsi qu'en dégradation photoinduite par les radicaux carbonate [223], avec le diuron le produit analogue a été détecté en photocatalyse en solution colloïdale du bioxyde de titane [228].

Par ailleurs le photoproduit de la N- didéméthylation que nous n'avons pas constaté a été identifié [228].

**Tableau IX.4** : Résultats de la spectrométrie de masse du Photoproduit IP<sub>4</sub>.

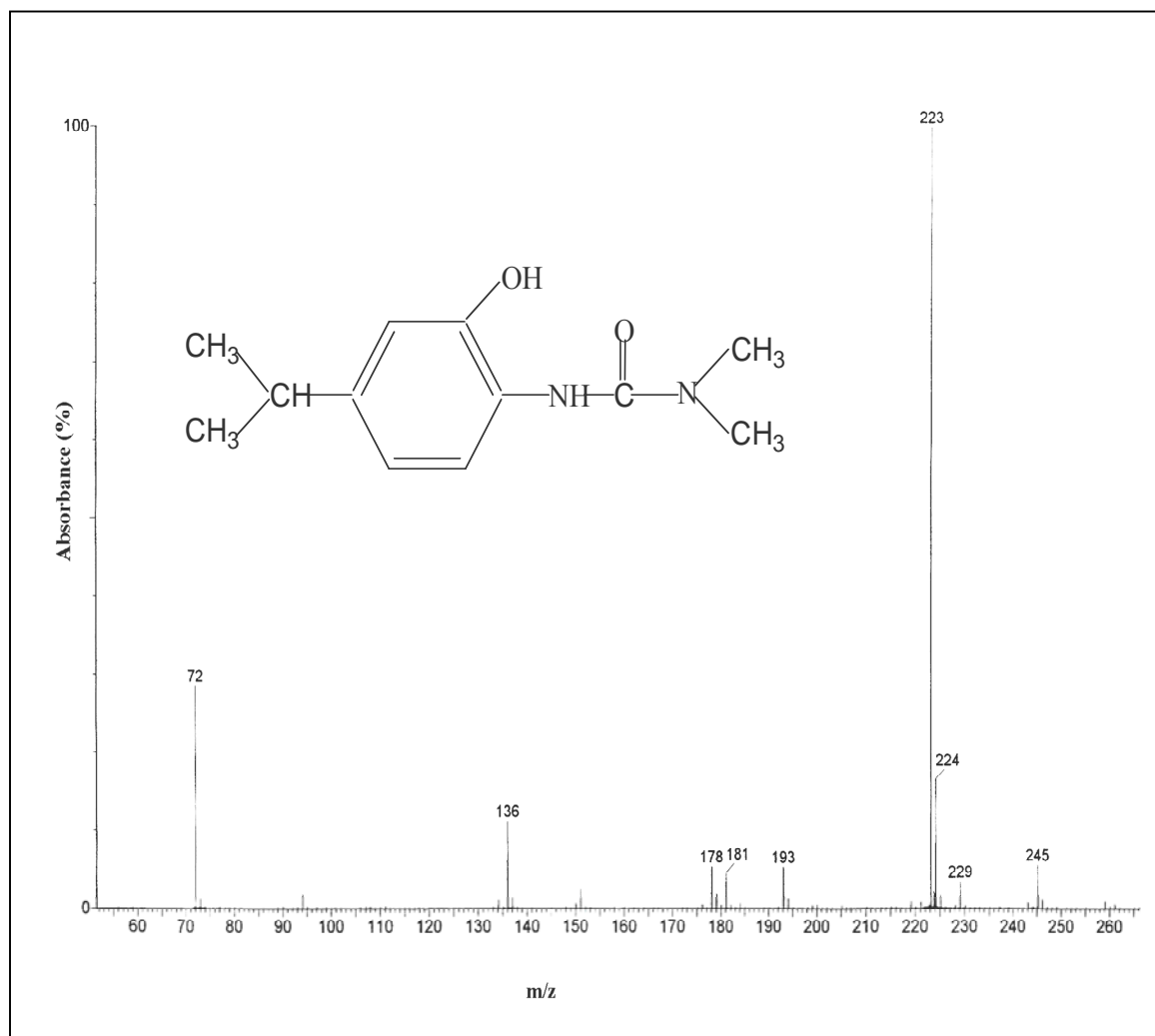
Structure proposée	m/z
	215 [M + 23] <sup>+</sup>
	199 [(M + 23) - CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> - H
	195 [(M + 23) - CH <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> - H
	193 [M + 1] <sup>+</sup>
	150 M <sup>+</sup> - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	136 [M + 1] <sup>+</sup> - (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NO) + H

- **Photoproduit IP<sub>5</sub>**

Il apparaît à un temps de rétention de 12.62 min dans nos conditions de CLHP, son spectre de masse représenté sur la **figure IX.6** montre un pic à absorbance maximale à 223 daltons correspondant à [M + 1]<sup>+</sup>. Le gain de 16 unités montre certainement qu'il y'a un oxygène qui s'attache à la molécule de base ce qui mène à, penser à une hydroxylation ; les pic 181, 136 et 72 indique que ce n'est pas une N- hydroxylation et le radical hydroxyle se fixe en position ortho par rapport à la fonction urée comme c'est justifié en fin du paragraphe. La structure **3-(2-hydroxy, 4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée** est largement confirmée par l'ensemble des données de spectre de masse regroupées dans le **tableau IX.5**.

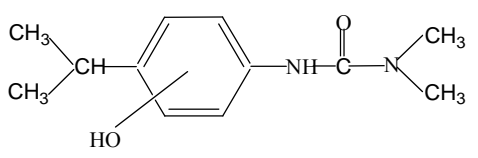
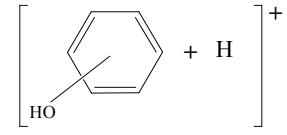
Dans une étude photocatalytique du fénuron en présence du TiO<sub>2</sub> et ZnO, on pu identifiés le photoproduit analogue hydroxylé en *ortho* <sup>[226]</sup>.

La présence du photoproduit de l'hydroxylation en *ortho* étudiant la dégradation du fénuron par les acides humiques à 253,7 nm <sup>[230]</sup>.



**Figure IX .7:** Spectre de masse du photoproduit IP<sub>5</sub>.

**Tableau IX.6:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>5</sub>.

Structure proposée	M / z
	245 [M + 23] <sup>+</sup>
	229 [(M + 23) <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ] - H
	223 [M + 1] <sup>+</sup>
	193 [(M + 1) <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ] - CH <sub>3</sub>
	181 [M + 1] <sup>+</sup> - (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) + H
	136 [M + 1] <sup>+</sup> - (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O)
	94
	
	72 [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO] <sup>+</sup>

- **Photoproduit IP<sub>6</sub>**

Ce photoproduit apparaît à 14, 22 minutes dans nos conditions expérimentales. Le pic 497 représenté sur le spectre de masse (la **figure IX.7**) correspond à [M+23]<sup>+</sup> du tétraoxyde. Les pics : 413, 390, 291, 268 confirme que ce photoproduit est de structure : **Tétraoxyde de 3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée**. Le **tableau IX.6** montre les différents fragments.



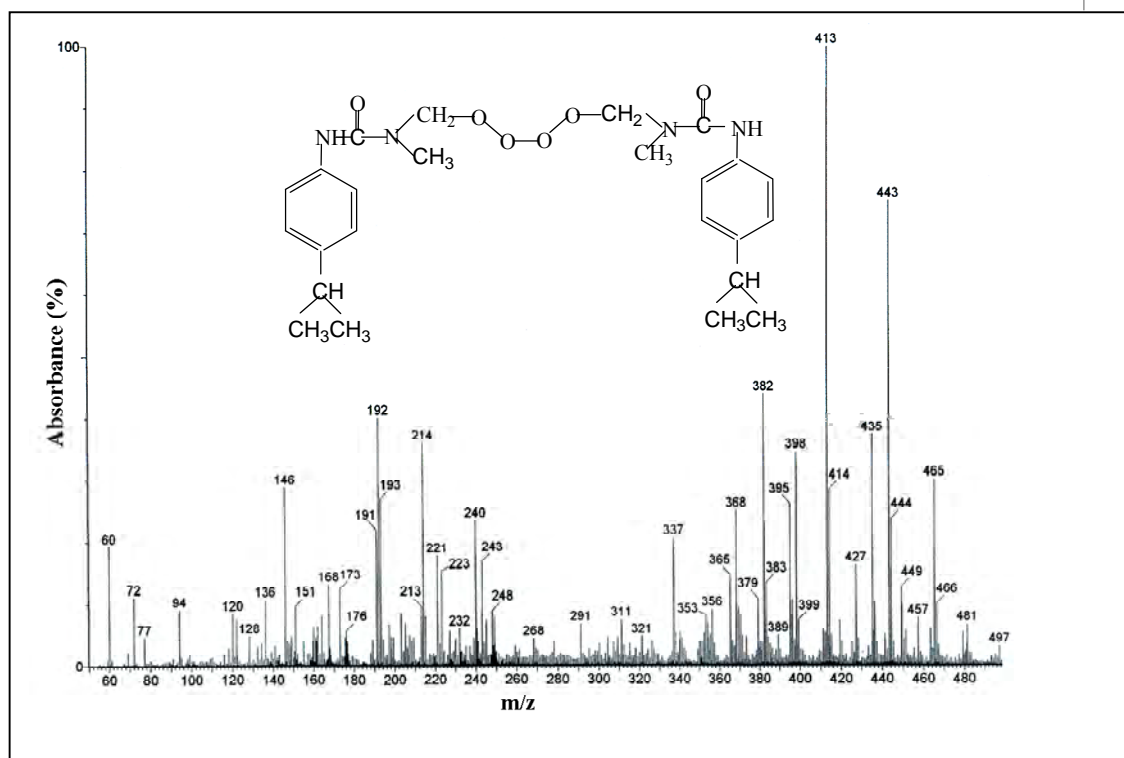


Figure IX.7 : Spectre de masse du photoproduit IP<sub>6</sub>.

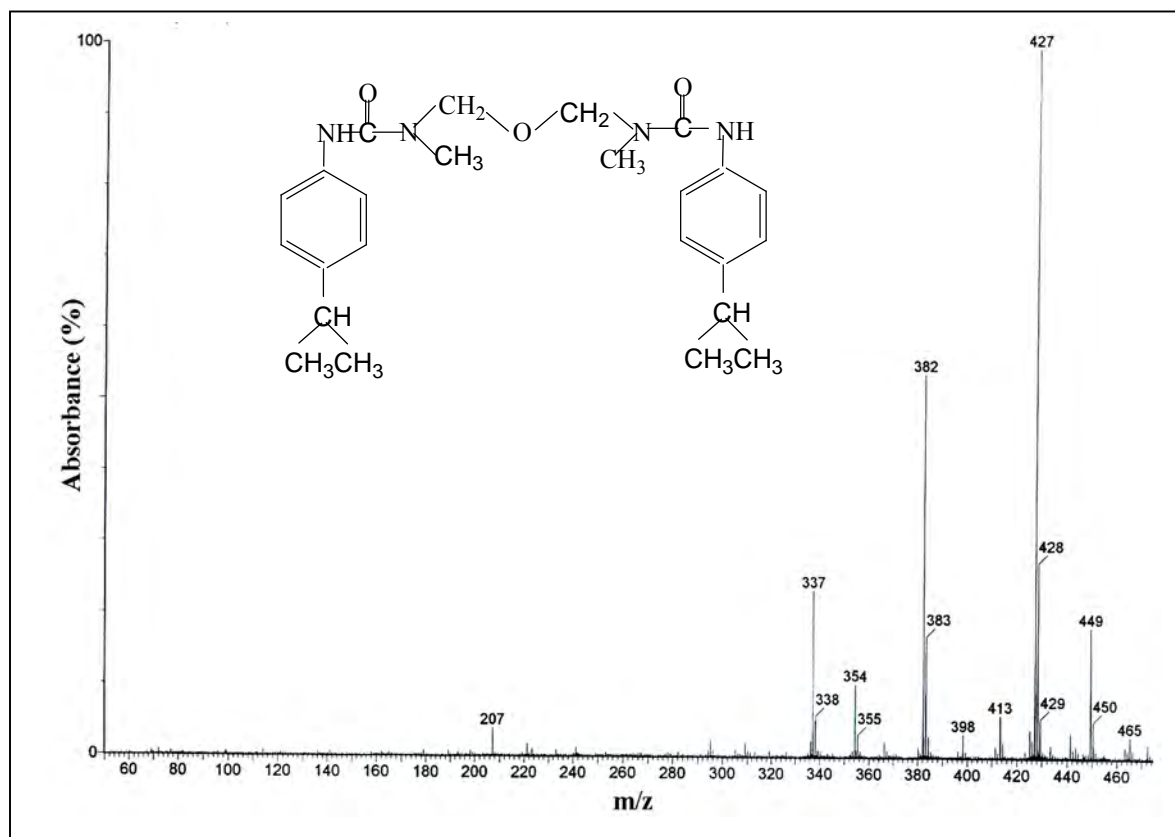
**Tableau IX.6:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>6</sub>.

Structure proposée	m/z
	497 [M+23] <sup>+</sup>
	475 [M+1] <sup>+</sup>
	413
	413 413 - 23
	291
268 291 - 23	
151	
136	
128 151-23	

• **Photoproduit IP<sub>7</sub>:**

Ce photoproduit apparaît à un temps de rétention de 15.52 minutes dans conditions expérimentales. La **figure IX.8** montre le pic 427 absorbance maximale correspond à

$[M + 1]^+$ . Les différents fragments sont représenté sur le **tableau III-8**: répond à la structure de l'oxyde de 3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée.



**Figure IX.8:** Spectre de masse du photoproduit IP<sub>7</sub>.

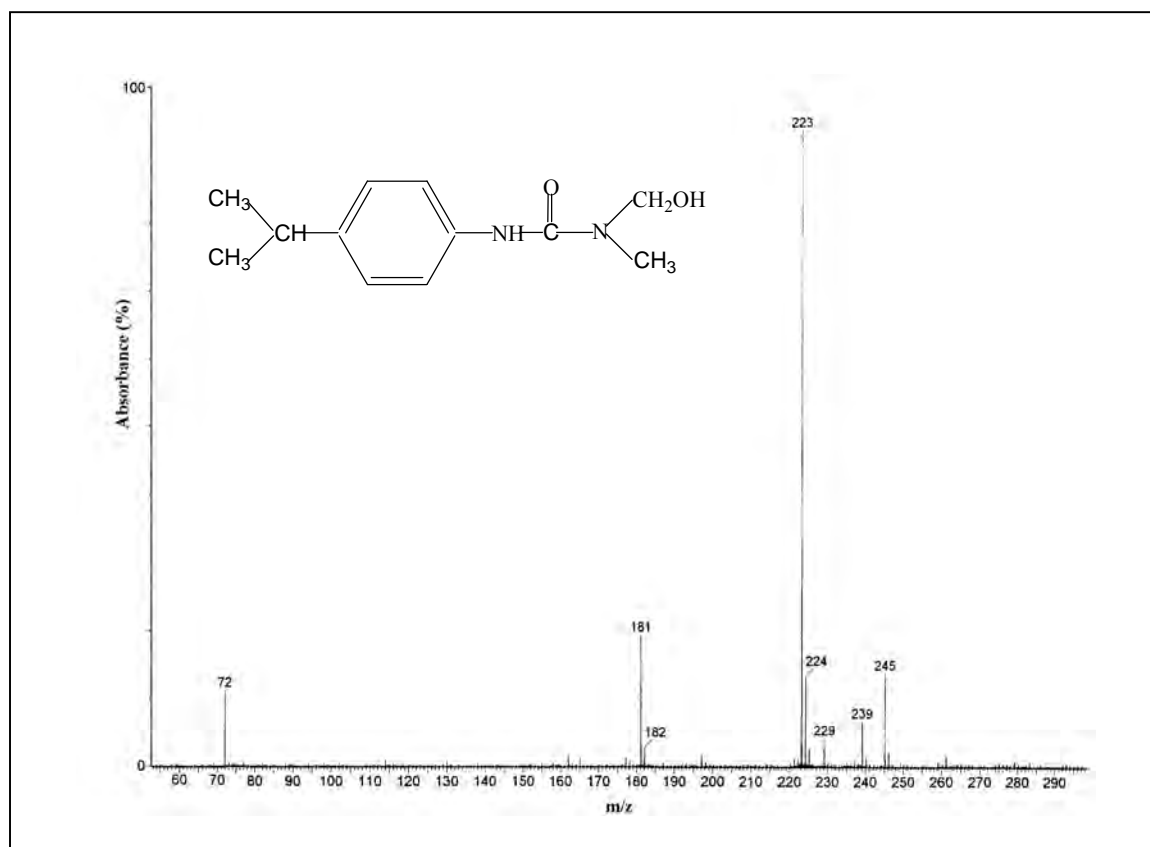
**Tableau IX.7:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>7</sub>.

Structure proposée	m/z
	449 $[M + 23]^+$
	427 $[M + 1]^+$
	413 $[M + 1]^+ - CH_3 + H$
	383 $M^+ - C_3H_7$
	382 $M^+ - C_3H_7 - H$
	337 $M^+ - 2 (C_3H_7)$
	207 IP + H

- Photoproduit IP<sub>8</sub>

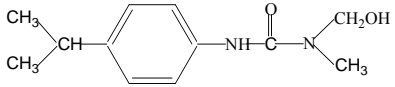
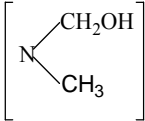
Le temps de rétention de ce photoproduit est 15.55 minutes dans nos conditions expérimentales. La **figure IX.9** montre le pic 223 à absorbance maximale correspondant à  $[M + 1]^+$ . Les 16 unités supplémentaires indiquent la fixation d'un atome d'oxygène ce qui mène à penser à une hydroxylation, le pic 162 confirme que l'hydroxylation s'est produite sur le méthyle de la fonction urée. Le **tableau IX.8** montre les différents fragments de masse attribuables à la structure : **3-(4-isopropylphényl)-1-hydroxyméthyle, 1-méthylurée**.

La formation d'un produits analogues à P<sub>4</sub> a été identifié avec le monuron en photocatalyse hétérogène, en dégradation photinduite par le fer (III) <sup>[228]</sup> et par les ions nitrate <sup>[221]</sup> ainsi que dans le système combiné fer (III) TiO<sub>2</sub> <sup>[228]</sup>.



**Figure IX.9** : Spectre de masse du photoproduit IP<sub>8</sub>.

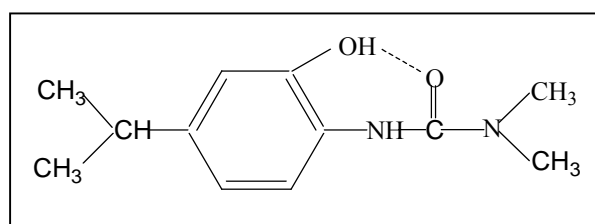
**Tableau IX.9:** Résultats des la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>8</sub>.

Structure proposée	m/z
	245 [M + 23] <sup>+</sup>
	223 [M + 1] <sup>+</sup>
	162 [M + 1] <sup>+</sup> -
	

### Position de OH en IP<sub>1</sub> et IP<sub>5</sub>

Les radicaux OH<sup>-</sup> Vont s'additionner préférentiellement en position *ortho* par rapport à la fonction amine qui à un caractère de donneur d'électrons.

La position 2 de l'hydroxy sur cycle aromatique permet à ce groupement de développer une liaison hydrogène intramoléculaire avec le groupement carbonyle de l'urée:



La structure ci-dessus a pour conséquence de diminuer la polarité de l'isomère *ortho* qui doit donc se caractériser par un temps de rétention plus long en CLHP en phase inverse que son isomère *méta*.

Notre attribution est en accord avec les temps de rétention des deux isomères (**Figure IX.1**).

## • Evolution des photoproduits

L'évolution au cours du temps des principaux produits intermédiaires formés de la transformation photocatalytique de IP en présence de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 est présentée sur la (Figure IX.10).

Il apparaît clairement que le produit ( $P_1$ ) passe rapidement par un maximum après 5 minutes d'irradiation alors que le produit ( $P_5$ ) continu à s'accumuler dans la solution jusqu'à 30 minutes d'irradiation. On remarque la formation très majoritaire de ( $P_1$ ) qui correspond à une oxydation en position *méta* de la fonction urée. ( $P_5$ ) correspond à une oxydation en position *orto* de la fonction urée.

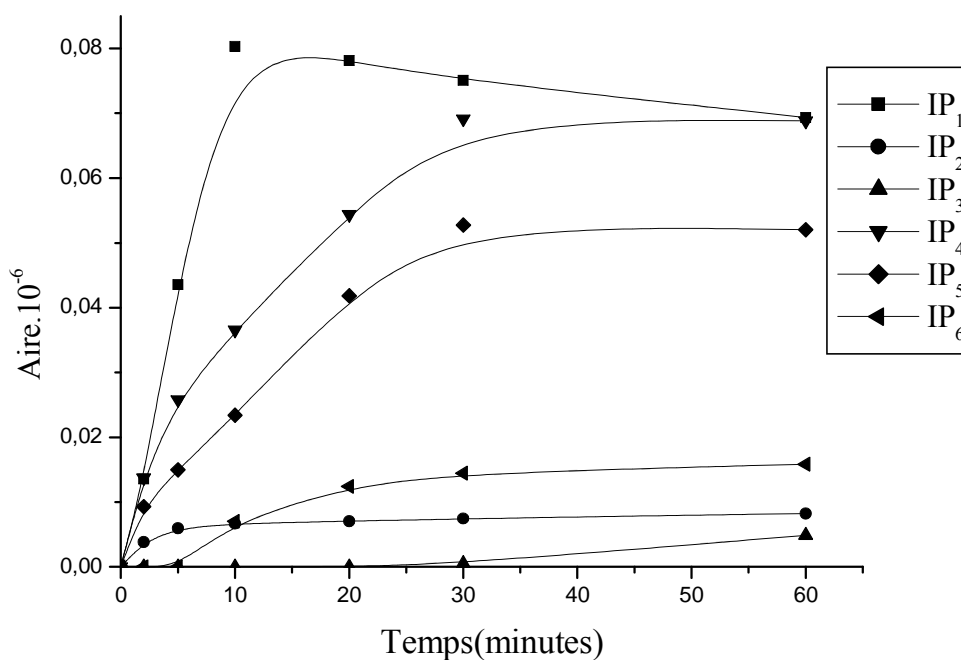
Les photoproduits ( $P_2$ ) correspondent au produit formylé.

Le photoproduit ( $P_3$ ) qui correspond au produit hydroxylé avec une déméthylation, c'est un produit secondaire, sa formation est tardif.

Le photoproduit ( $P_4$ ) qui correspond au produit déméthylé.

Le photoproduit ( $P_6$ ) qui correspond au produit hydroxylé sur le méthyle de la fonction urée qui peut être à l'origine du produit formylé.

deux autre produits instables apparaissent sur les chromatogrammes, peuvent être attribués au tétraoxyde et son produit désoxygéné.



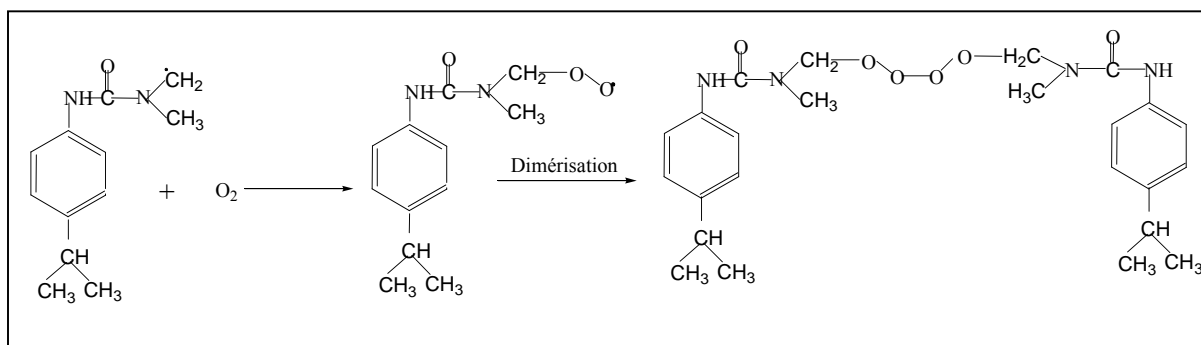
**Figure IX.10 :** Evolution des produits issus de la phototransformation d'une solution aqueuse de IP ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ).

## IX.2. Mécanisme de dégradation

### IX.2.1. En présence de fer (III)

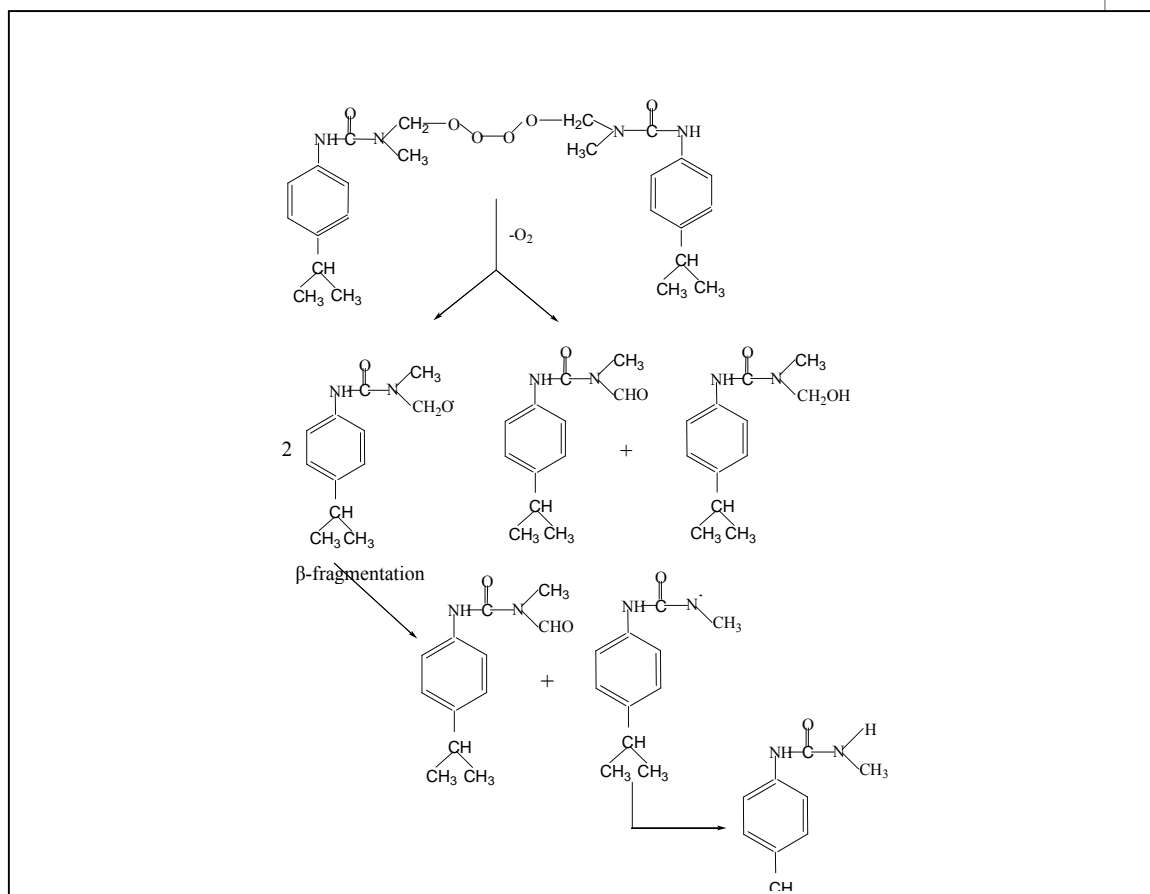
#### IX.2.1.1. Formation du radical peroxyde et tétraoxyde

Le radical  $RCH_2\cdot$  réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde  $RCH_2OO\cdot$  [231], dans l'eau, ce dernier évolue préférentiellement via des réactions bimoléculaires de condensation. Il se produit donc des réactions de condensation tête à tête entre deux radicaux peroxyde secondaires; cette combinaison conduit à la formation d'un intermédiaire tétraoxyde  $RCH_2OOOCH_2R$  «molécule instable».

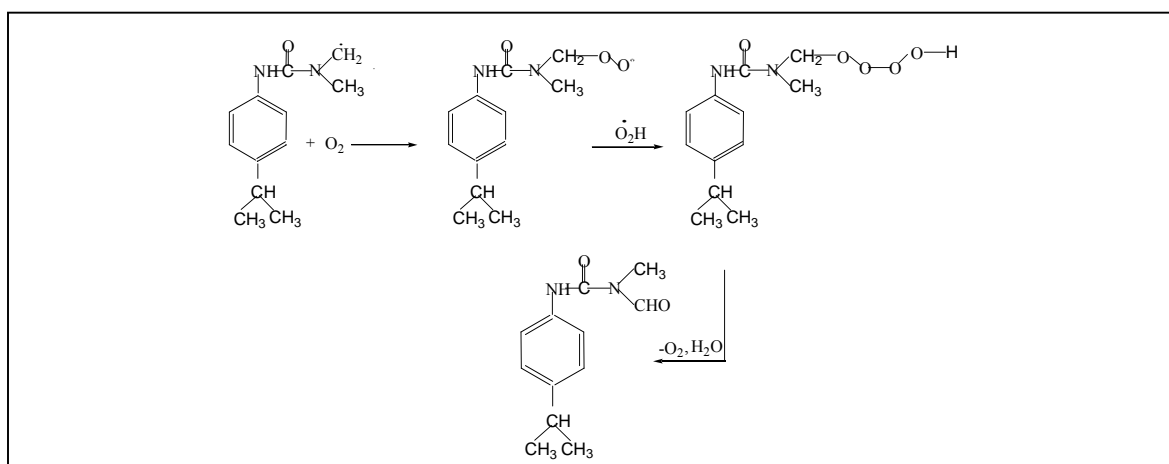


#### IX.2.1.2. Evolution de la molécule tétraoxyde

Le tétraoxyde par sa nature instable peut se décomposer par plusieurs voies ; sa décomposition thermique la plus stable est une réaction électrocyclique, c'est -à- dire sans formation d'intermédiaire radicalaire. Après évolution et réarrangement, on observe la formation d'oxygène moléculaire, d'un composé carbonylé et d'un composé hydroxylé (mécanisme de Russel) [232]. Cependant le radical tétraoxyde peut aussi se décomposer en donnant l'oxygène et deux radicaux alkoxyde  $RO\cdot$ . Ces deux radicaux alkoxyde peuvent subir des  $\beta$ - fragmentations conduisant à la formation d'un composé carbonylé  $IP_2$  (coupure de la liaison C-H) et d'un radical  $R-NH-CO-N\cdot(CH_3)$  qui peut être à l'origine de la formation du produit déméthylé [233].



Les radicaux peroxyde peuvent aussi réagir avec le radical pour former un tétraoxyde  $\text{RCH}_2\text{OOOOH}$ . La décomposition de ce tétraoxyde instable, conduit à la formation de l'oxygène moléculaire, d'un dérivé carbonylé et de l'eau.

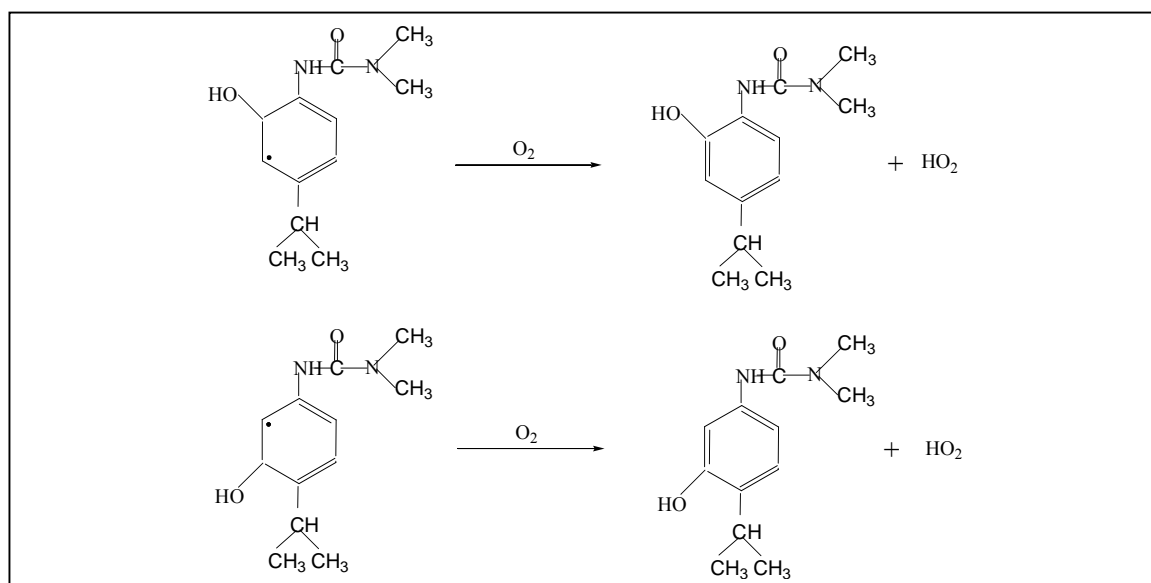




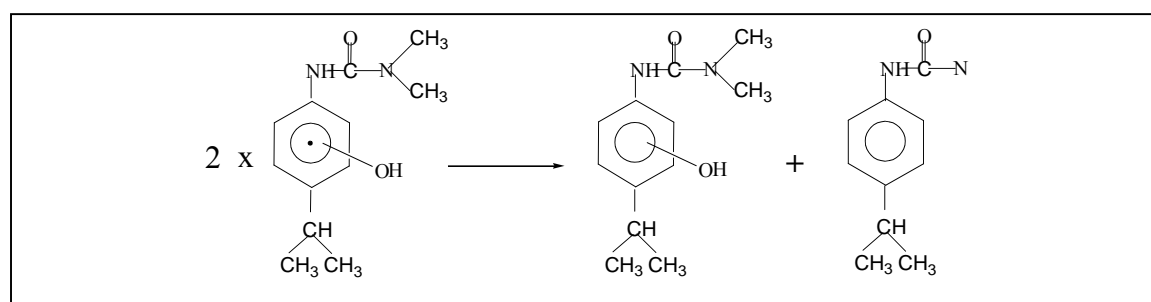
## IX.2.2. En présence de TiO<sub>2</sub>

### IX.2.2.1. Hydroxylation du cycle aromatique

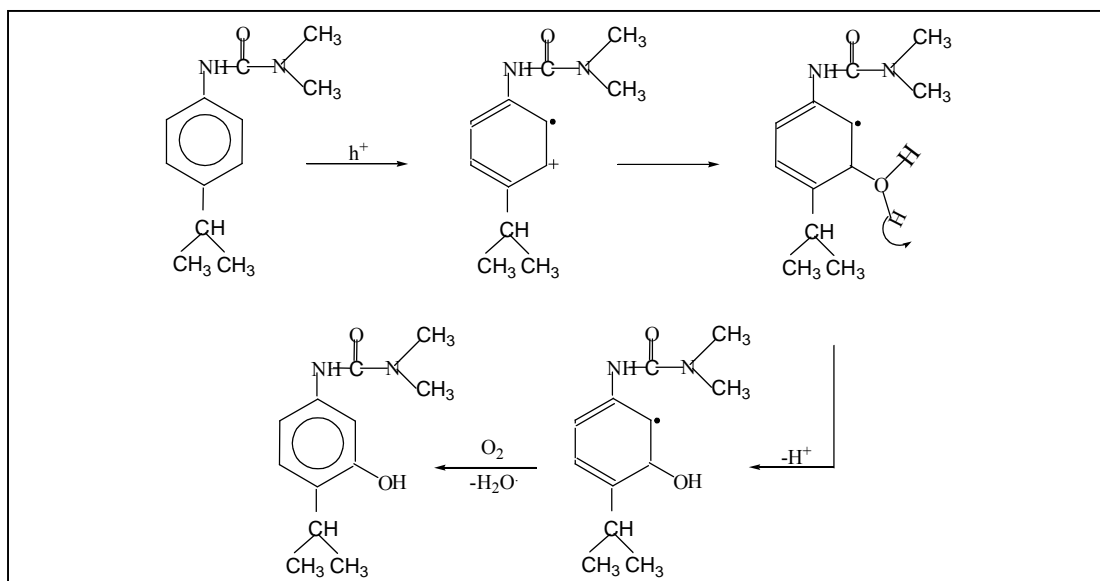
L'attaque des radicaux hydroxyle sur la molécule isoproturon, suivie d'une oxydation par l'oxygène moléculaire conduit à la substitution d'un hydrogène du cycle benzénique par un groupement hydroxyle.



Le radical issu de l'attaque sur le cycle aromatique peut être l'intermédiaire radicalaire; l'un cède un radical H, l'autre un radical HO. Pour donner respectivement le produit d'hydroxylation et la molécule mère.



Un autre mécanisme permettant d'avoir le photoproduit hydroxylé est l'oxydation directe par les trous positifs; dans ce cas un radical cationique est engendré de la cession par l'isoproturon d'un électron suivie par l'action d'une molécule H<sub>2</sub>O, le radicale intermédiaire se forme puis le mécanisme est semblable à celui initié par HO<sup>•</sup>.

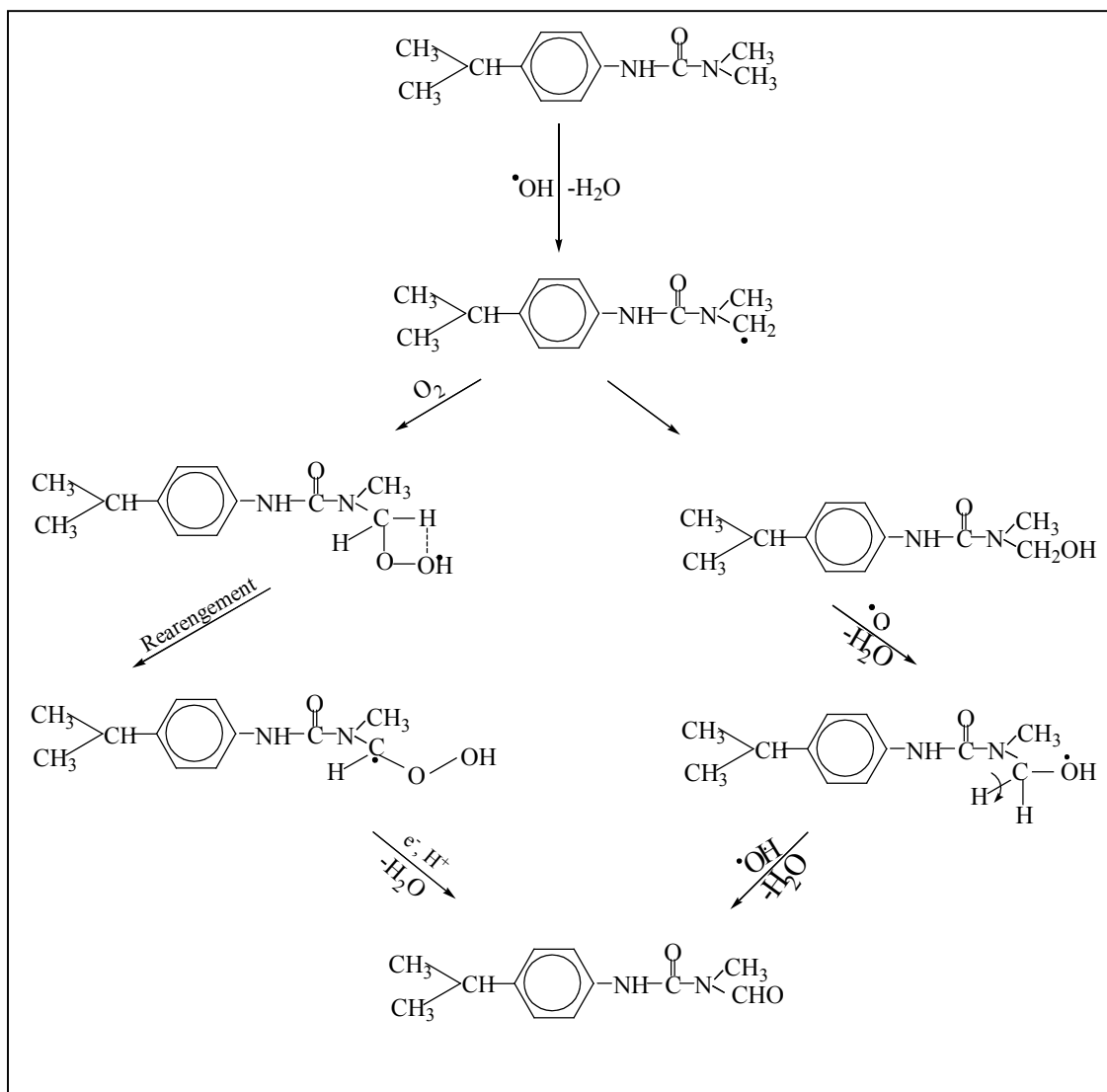


### IX.2.2.2. L'oxydation du méthyle en formyle et Formation de l'alcool

Cette oxydation pourrait être débuté par l'arrachement d'un atome de H par un radical HO $\cdot$ . Suivie par la fixation de O $_2$  sur le radicale ainsi formé est un radical peroxy qui se réarrange puis se déshydrate. Après fixation d'un électron et d'un proton pour donné IP $_2$ .

L'oxydation du méthyle en formyle élève le nombre d'oxydation de 4 unités. Le carbone subit donc une double oxydation, Par conséquent, la formation d'un composé intermédiaire alcoolique, est envisageable. Ce photoproduit s'accumule très faiblement car

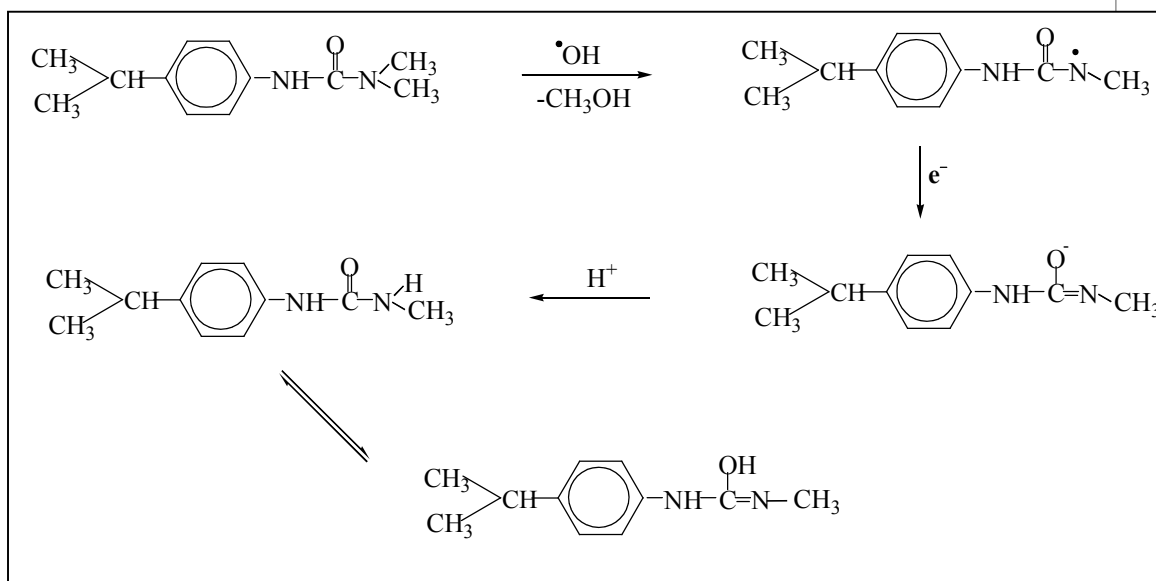
il s'oxyde à la surface, à la suite immédiate de sa formation ce qui explique la faible intensité du pic du photoproduit IP $_8$  sur le chromatogramme (Figure IX.1).



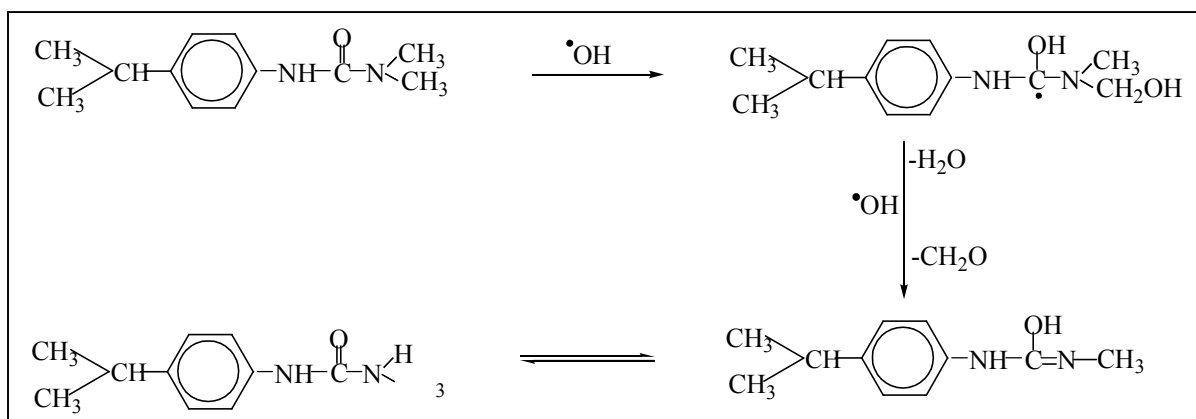
### IX.2.2.3. Déméthylation

La déméthylation de l'isoproturon se résume par le départ du groupement  $\text{CH}_3$ , probablement sous la forme de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et à son remplacement par  $\text{H}$ ; la première étape du processus photocatalytique est probablement débutée par une attaque électrophile du radical  $\text{OH}\cdot$  Libérant le  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Le radical formé peut, en présence d'électrons et de protons du milieu, donner naissance à la forme éolique de  $\text{IP}_4$ .



Un autre mécanisme peut avoir lieu en déméthylation impliquant la fixation successive de deux radicaux hydroxyle et la libération d'une molécule d'eau et d'une molécule de formaldéhyde.



Les photoproduits de l'isoproturon identifiés par CLHP / MS sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau IX.10:** Récapitulation des photoproduits de la photocatalyse de IP.

Composé	Tr (min)	Formule proposée	Observation
IP <sub>1</sub> IP <sub>5</sub>	10,55 12,62		Substitution de H par OH
IP <sub>2</sub>	11,33		Oxydation de N-CH <sub>3</sub>
IP <sub>3</sub>	11,83		N-déméthylation + Substitution de H par OH
IP <sub>4</sub>	12,33		Photoproduit secondaire N-déméthylation
Isoproturon	12,89		Substrat
IP <sub>6</sub>	14,22		Peroxylation + Dimérisation
IP <sub>7</sub>	15,52		Désoxygénation du tétraoxyde
IP <sub>8</sub>	15,55		Substitution de H par OH

En conclusion les photoproduits sont issue soit d'une oxydation sur le cycle benzénique menant au composés hydroxylés en position *ortho* et *para* ou d'une oxydation de la fonction urée donnant le produit diméthylé, le produit hydroxylé et le produit formylé.

## IX. ETUDE ANALYTIQUE ET MECANISME REACTIONNEL

La dégradation d'un herbicide se produit quand ce dernier est décomposé aux plus petits composés et éventuellement au dioxyde de carbone et l'eau à travers des réactions photochimique, chimique et biologique. Quand un herbicide est dégradé dans l'environnement, il génère plusieurs sous produits appelés métabolites, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques incluant toxicité, capacité d'adsorption et résistance à la dégradation. Dans certains cas les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que l'herbicide lui-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est largement inconnue. D'où l'importance de l'identification des produits intermédiaire de dégradation et de savoir les mécanismes de leur formations.

### IX.1. Etude analytique

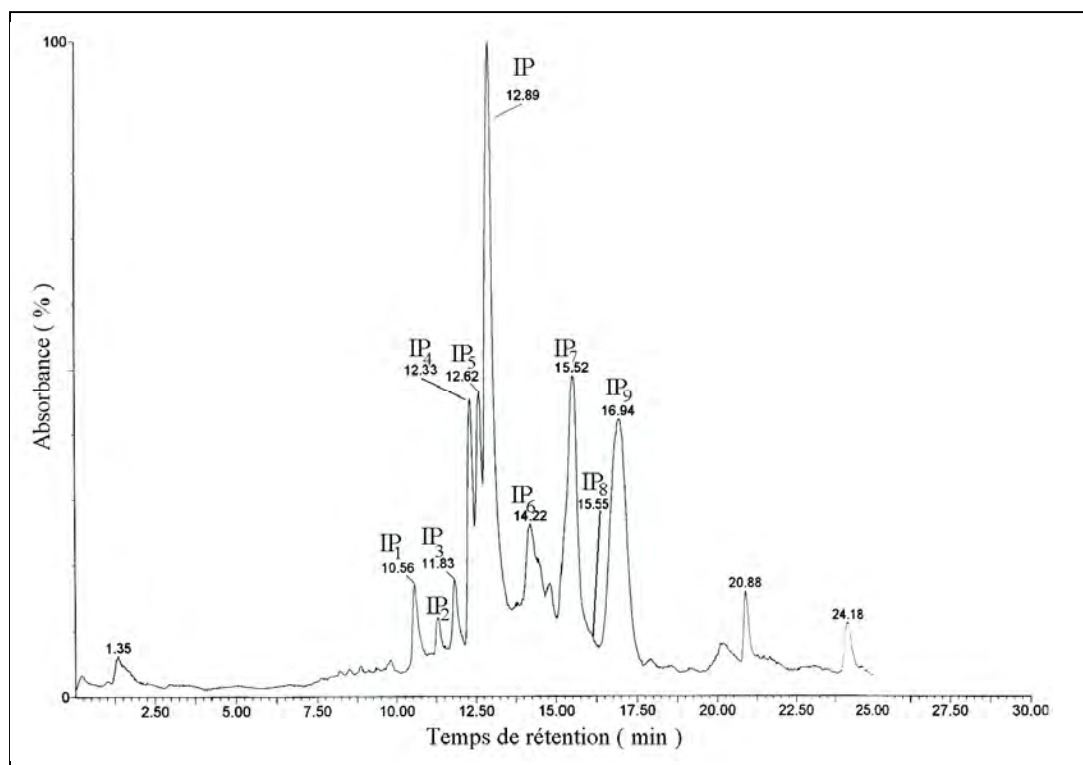
#### IX.1.1. Analyse chromatographique du mélange réactionnel

Afin de proposer un mécanisme de dégradation de l'isoproturon nous nous sommes intéressés à l'identification de ces différents photoproduits : ils ont pu être grasse à la chromatographie liquide couplé à la spectrométrie de masse et par analogie avec les photoproduits de dégradation des composé de la famille des phénylurées substitués.

La (**Figure IX.1**) montre le chromatogramme d'une solution d'isoproturon ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) a été irradiée en milieu aéré dans un réacteur en pyrex dans le dispositif §. II . 3, au conditions naturels du pH (pH = 5.6) et température  $18 \pm 2$  °C.

La dégradation de IP conduit à un mélange complexe de photoproduits. Le chromatogramme (**Figure IX.1**) montre la formation de plusieurs photoproduits à différent temps de rétention. Huit photoproduits principaux ont été identifiés par spectroscopie de masse et analogie avec les études de photodégradation du diméthylphénylurée et leurs photoproduits. Les mêmes photoproduit sont apparus en présence et /ou en absence avec des différences en concentrations.

Tous les spectres de masse ont été réalisés avec une ionisation par électrospray.



**Figure IX.1** : Chromatogramme en LC / MS d'une solution IP ( $10^{-4}$ M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) irradiée pendant 60 minutes à 365 nm.

$$\lambda_{\text{dét}} = 240 \text{ nm.}$$

Les pics présents sur le chromatogramme avant 5 minutes en temps de rétention correspondent à des produits très polaires, vraisemblablement des dérivés de l'urée.

### IX.1.2. Identification des photoproduits par LC / MS

Les pics présents sur le chromatogramme avant trois minutes en temps de rétention correspondent à des produits très polaires vraisemblablement des dérivés de l'urée.

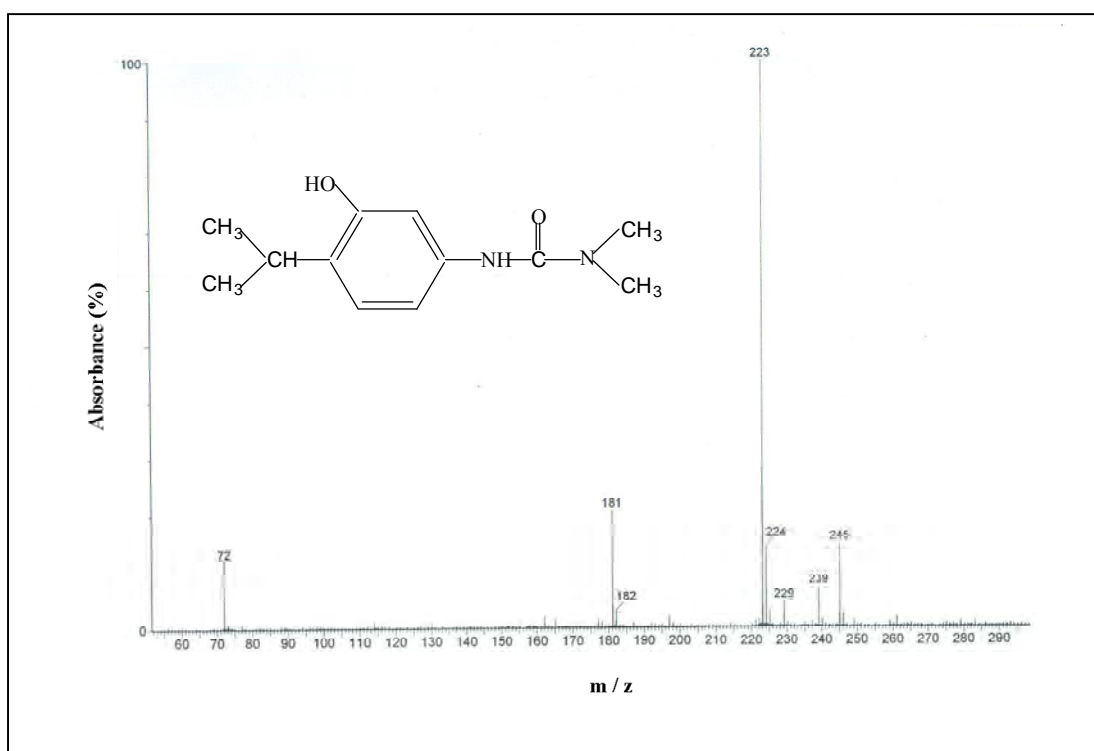
- **Photoproduit IP<sub>1</sub>**

Ce photoproduit apparaît à un temps de rétention de 10,56 minutes dans nos conditions de CLHP, son spectre de masse représenté sur la **figure IX.2** montre une masse moléculaire de 222 daltons, le pic 245 daltons indique 23 unités supplémentaires correspondantes à l'atome de sodium. La masse moléculaire est supérieure à celle du substrat de 16 unités montre qu'il y a certainement un oxygène qui s'attache à la molécule



de base ce qui oriente vers une hydroxylation. Le pic 72 (correspond à OC-N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) confirme que l'hydroxylation a lieu sur le noyau aromatique et non pas sur la chaîne alkyle. L'ensemble des données issues du spectre de masse regroupées dans le **tableau IX.1** confirme que la structure de IP<sub>1</sub> est le **3-(3-hydroxy, 4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée**. La position 3 attribuée à l'hydroxy est justifiée ci-dessous.

Lors de la photolyse directe de l'isoproturon; les produits d'hydroxylations sur le cycle benzénique en position *ortho* et *mé*ta ont été identifiés [213] ainsi qu'en photocatalyse sur le bioxyde de titane immobile HY [214]. Des photoproduits analogues ont été détectés on suivant la phototransformation directe du linuron [215].



**Figure IX.2:** Spectre de masse du photoproduit IP

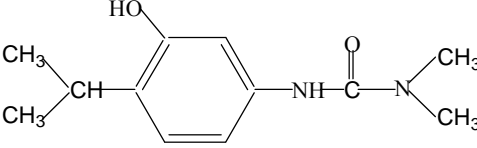
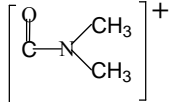
En photocatalyse hétérogène des phenylurée les produits analogues cité ci-dessus ont été identifiés avec le monuron [216], le fenuron [217], le diuron [218], le metobromuron [219], et le chlorotoluron [220].

Alors que dans une réaction photoinduite par les ions nitrate sur le monuron entre 300 et 450 nm, les produits d'hydroxylations sur le cycle en *ortho* et *para* ont été observés [221] ainsi qu'avec le fluometuron [222].

Au cours d'une étude photoinduite sur le fenuron par radicaux carbonate généré à 254 nm à pH = 7.2 en présence du tampon phosphate des produits analogues ont été identifiés [222].

L'étude de la dégradation du diuron par la réaction photo-Fenton a permis d'identifier les photoproduits d'hydroxylation en *ortho* et *para* [224].

**Tableau IX.1:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>1</sub>.

Structure proposée	m/z
	245 [M + 23] <sup>+</sup>
	239 [M + OH] <sup>+</sup>
	229 [(M + 23) <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ] - H
	223 [M + 1] <sup>+</sup>
	181 [M + 1] <sup>+</sup> - (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) + H
	72
	

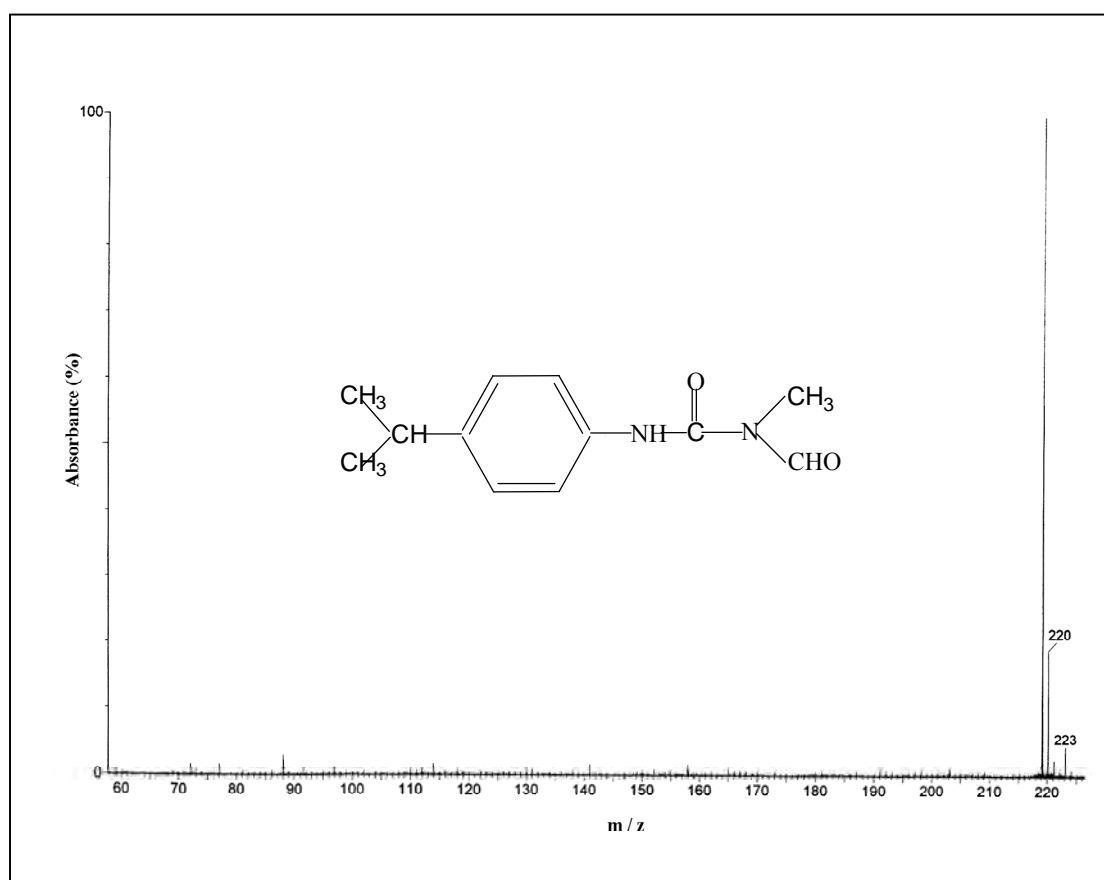
- **Photoproduit IP<sub>2</sub>**

Ce Photoproduit apparaît à un temps de rétention de 11,33 minutes, son spectre de masse représenté sur la **figure IX.3** montre une masse moléculaire de 219 daltons, le pic 220 correspond à [M+1]<sup>+</sup>. Comme l'indique le **tableau III-4**. Ce photoproduit est le **3-(hydroxy, 4-isopropylphényl)-1-formyl, 1-méthylurée**.

La formation de produits analogues lors de la transformation photocatalytique des phénylurées a été rapporté avec le métoxuron [225], le fenuron [226], le monuron [227]. et le diuron [221, 227].

Lors de la dégradation du diuron par excitation du fer (III) à 365 nm en solution aqueuse un photoproduit analogue : 3-(3,4dichlorophényl)1-formyl-1-méthylurée issue de

l'oxydation de la fonction urée représente 60 % du diuron disparu et le mécanisme passe par une voie radicalaire (attaque des OH<sup>-</sup>) [131].



**Figure IX.3:** Spectre de masse du photoproduit IP<sub>2</sub>.

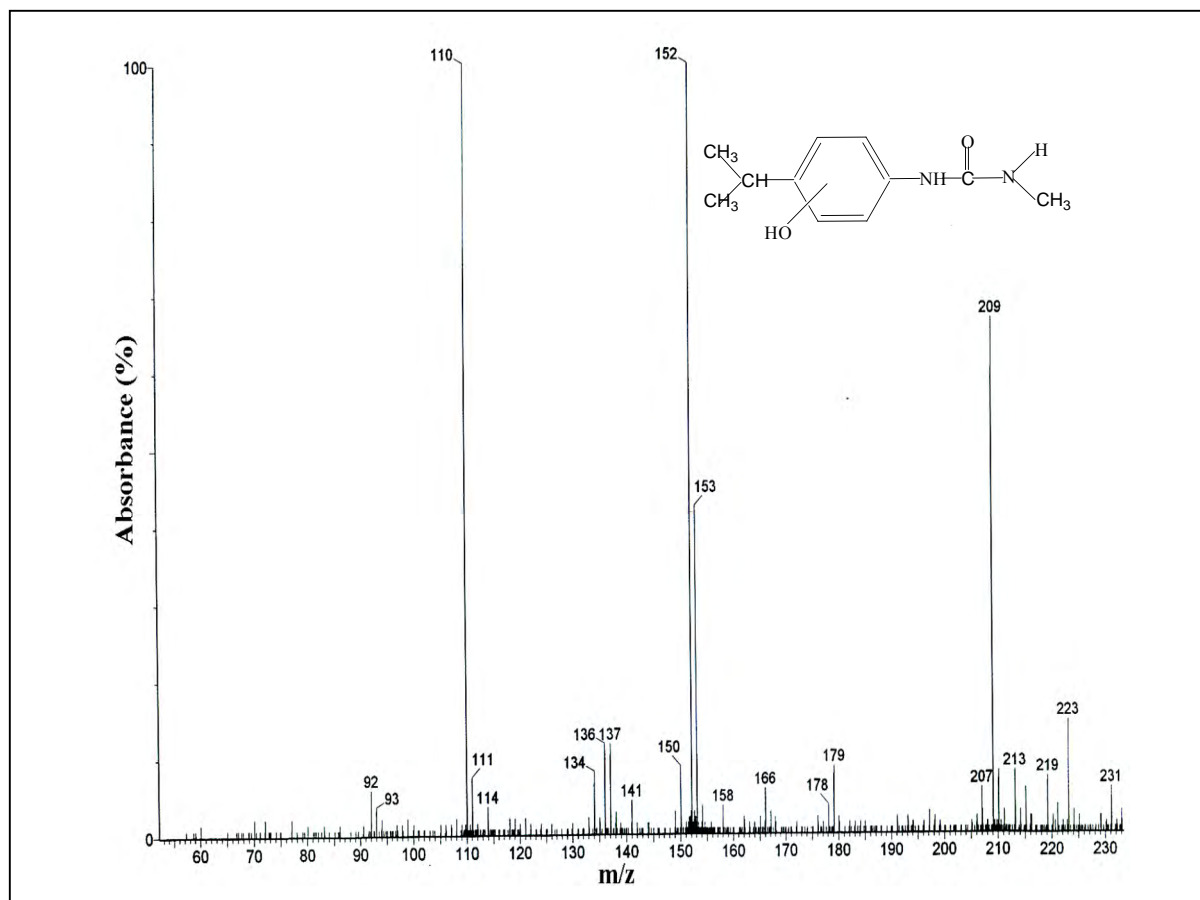
**Tableau IX.2:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>2</sub>

Structure proposée	m/z
	219 M <sup>+</sup>
	220 [M + 1] <sup>+</sup>

- Photoproduit IP<sub>3</sub>

Le temps de rétention de ce photoproduit est 11.83 minutes dans nos condition de CLHP, son spectre de masse représenté sur la **figure IX.4** montre un pic à 231 et un autre à 209 représentatif de  $[M + 23]^+$  (23 correspond à l'atome de sodium) et  $[M]^+$  respectivement, nous avons penser à une hydroxylation sur le cycle aromatique accompagnée par une N-déméthylation confirmées par les pic 179, 178, 150, 136, 135, 93 et 92. Les différents fragments de masse représentée sur **tableau IX.3** montre qu'il s'agit de la structure : **3-(hydroxy, 4-isopropylphényl)-1-méthylurée**.

Des produits analogues ont été identifiés en photocatalyse du chlotoluron dans une étude comparative entre le bioxyde de titane en suspension et le supporté sur papier <sup>[220]</sup> et en dégradation du monuron photoinduite par les ions nitrate <sup>[221]</sup>.



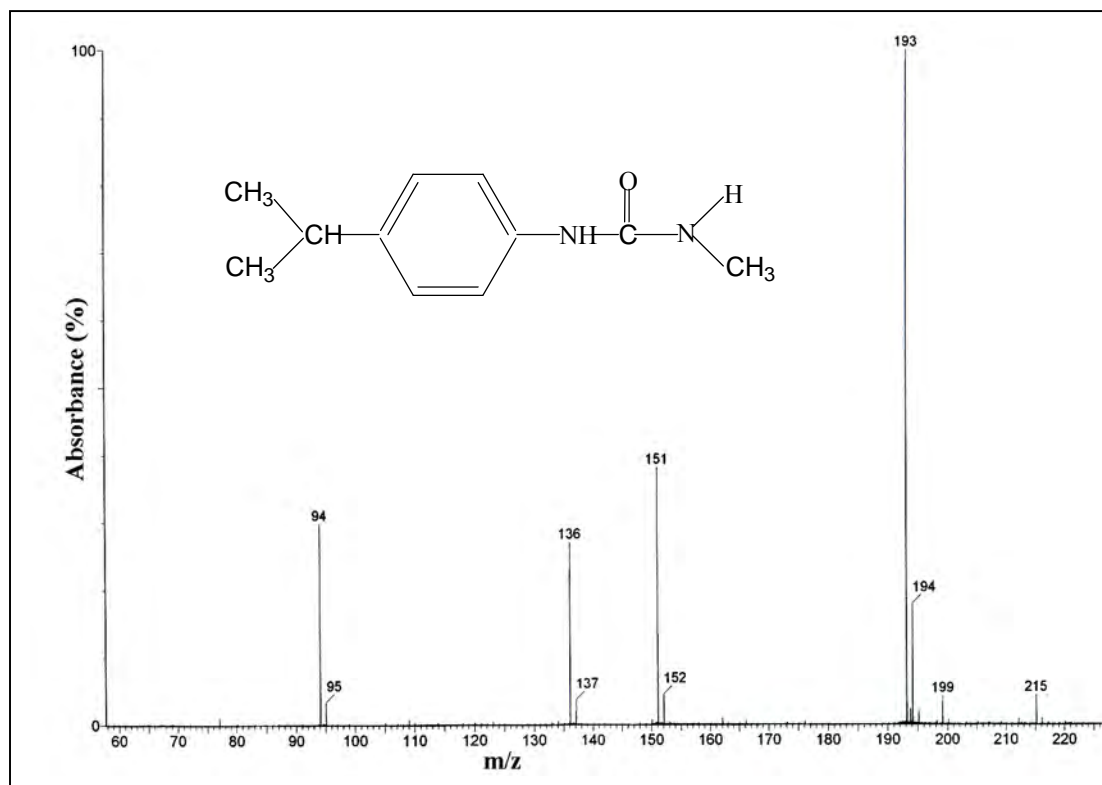
**Figure IX.4:** Spectre de masse du photoproduit IP<sub>3</sub>.

**Tableau IX.3:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>3</sub>

Structure proposée	m/z
	231 [M + 23] <sup>+</sup>
	213 [M - OH] <sup>+</sup> - H
	209 [M + 1] <sup>+</sup>
	207 [M] <sup>+</sup> - H
	179 [M + 1] <sup>+</sup> - CH <sub>4</sub> N
	166 [M + 1] <sup>+</sup> - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	150 M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO
	136 [M + 1] <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O
	135 [M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O]
	93 [M + 1] <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	92 [M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O] - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>

- **Photoproduit IP<sub>4</sub>**

Le photoproduit à un temps de rétention de 12.33 minutes dans nos condition de CLHP, sur son spectre de masse (**Figure IX.5**) le pic à absorbance maximale est le 193 daltons représente [M+1]<sup>+</sup>; une masse moléculaire de 192, la différence de masse avec le substrat est 14 unités oriente vers la perte d'un groupement CH<sub>2</sub>, on peut donc soupçonner une perte d'un groupement méthyle et son remplacement par un atome d'hydrogène. Les pic : 193, 150 et 136 confirme largement que c'est une N- déméthylation. Toute les données issue du spectre de masse (**Tableau IX.4**) sont compatible avec la structure **3-(4-isopropylphényl) 1-méthylurée**.



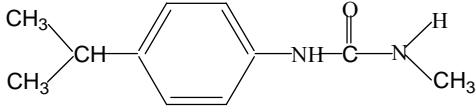
**Figure IX.5:** Spectre de masse du photoproduit IP<sub>4</sub>.

Lors d'une étude sur le bioxyde de titane immobile HY a été détecté la présence du photoproduit IP<sub>4</sub> [214].

Des produits analogues ont été identifiés lors de la photocatalyse du chlortoluron [220], en dégradation photoinduite par les ions nitrate avec le monuron [221] et le fluometuron [222] ainsi qu'en dégradation photoinduite par les radicaux carbonate [223], avec le diuron le produit analogue a été détecté en photocatalyse en solution colloïdale du bioxyde de titane [228].

Par ailleurs le photoproduit de la N- didéméthylation que nous n'avons pas constaté a été identifié [228].

**Tableau IX.4 :** Résultats de la spectrométrie de masse du Photoproduit IP<sub>4</sub>.

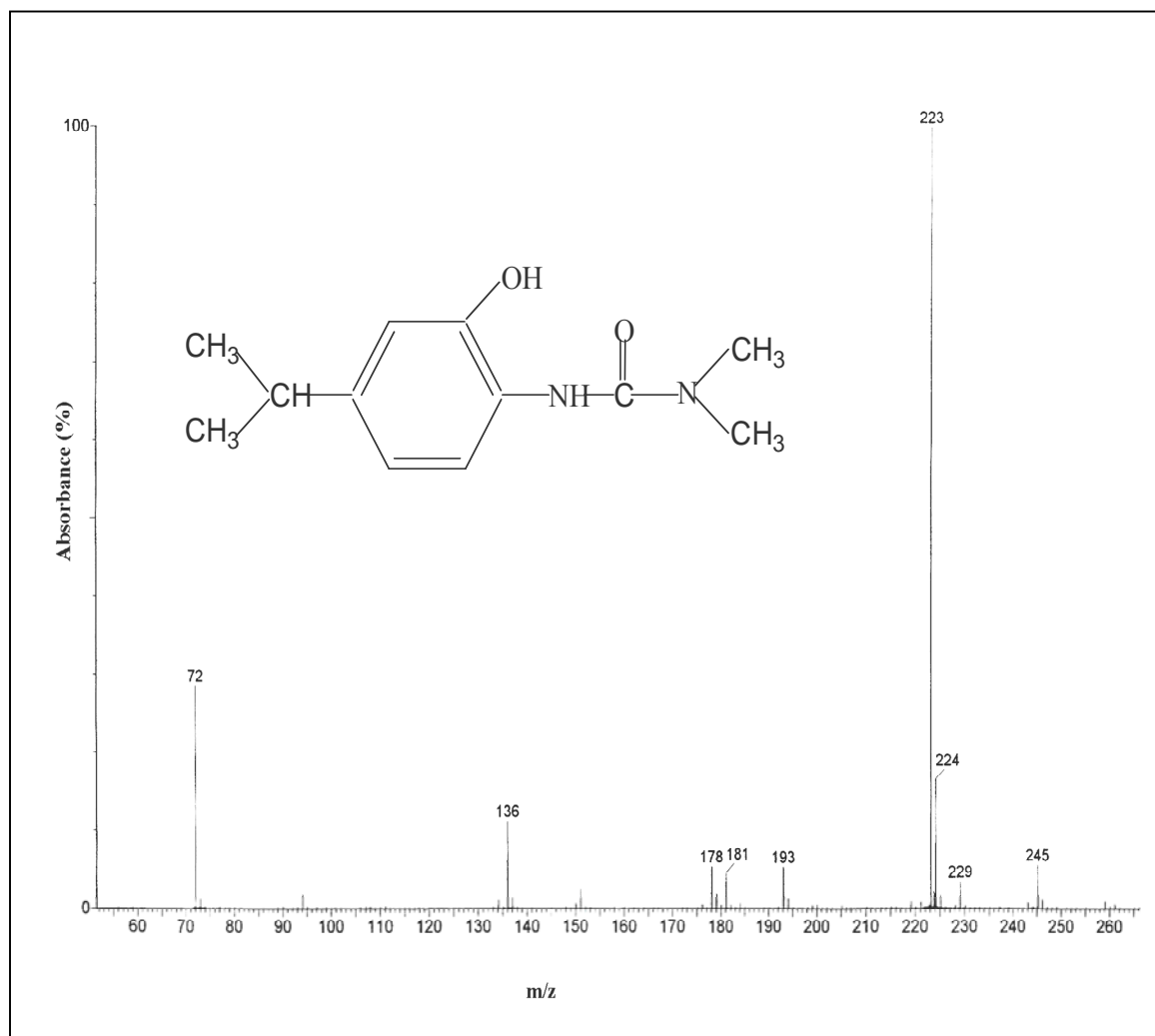
Structure proposée	m/z
	215 [M + 23] <sup>+</sup>
	199 [(M + 23) - CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> - H
	195 [(M + 23) - CH <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> - H
	193 [M + 1] <sup>+</sup>
	150 M <sup>+</sup> - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	136 [M + 1] <sup>+</sup> - (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NO) + H

- **Photoproduit IP<sub>5</sub>**

Il apparaît à un temps de rétention de 12.62 min dans nos conditions de CLHP, son spectre de masse représenté sur la **figure IX.6** montre un pic à absorbance maximale à 223 daltons correspondant à [M + 1]<sup>+</sup>. Le gain de 16 unités montre certainement qu'il y'a un oxygène qui s'attache à la molécule de base ce qui mène à, penser à une hydroxylation ; les pic 181, 136 et 72 indique que ce n'est pas une N- hydroxylation et le radical hydroxyle se fixe en position ortho par rapport à la fonction urée comme c'est justifié en fin du paragraphe. La structure **3-(2-hydroxy, 4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée** est largement confirmée par l'ensemble des données de spectre de masse regroupées dans le **tableau IX.5**.

Dans une étude photocatalytique du fénuron en présence du TiO<sub>2</sub> et ZnO, on pu identifiés le photoproduit analogue hydroxylé en *ortho* <sup>[226]</sup>.

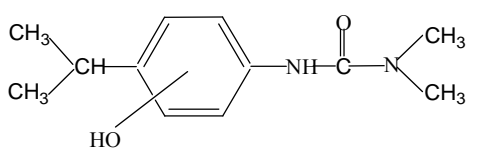
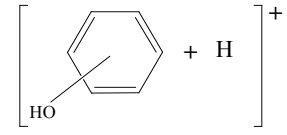
La présence du photoproduit de l'hydroxylation en *ortho* étudiant la dégradation du fénuron par les acides humiques à 253,7 nm <sup>[230]</sup>.



**Figure IX .7:** Spectre de masse du photoproduit IP<sub>5</sub>.



**Tableau IX.6:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>5</sub>.

Structure proposée	M / z
	245 [M + 23] <sup>+</sup>
	229 [(M + 23) <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ] - H
	223 [M + 1] <sup>+</sup>
	193 [(M + 1) <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ] - CH <sub>3</sub>
	181 [M + 1] <sup>+</sup> - (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) + H
	136 [M + 1] <sup>+</sup> - (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O)
	94
	
	72 [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO] <sup>+</sup>

- **Photoproduit IP<sub>6</sub>**

Ce photoproduit apparaît à 14, 22 minutes dans nos conditions expérimentales. Le pic 497 représenté sur le spectre de masse (la **figure IX.7**) correspond à [M+23]<sup>+</sup> du tétraoxyde. Les pics : 413, 390, 291, 268 confirme que ce photoproduit est de structure : **Tétraoxyde de 3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée**. Le **tableau IX.6** montre les différents fragments.

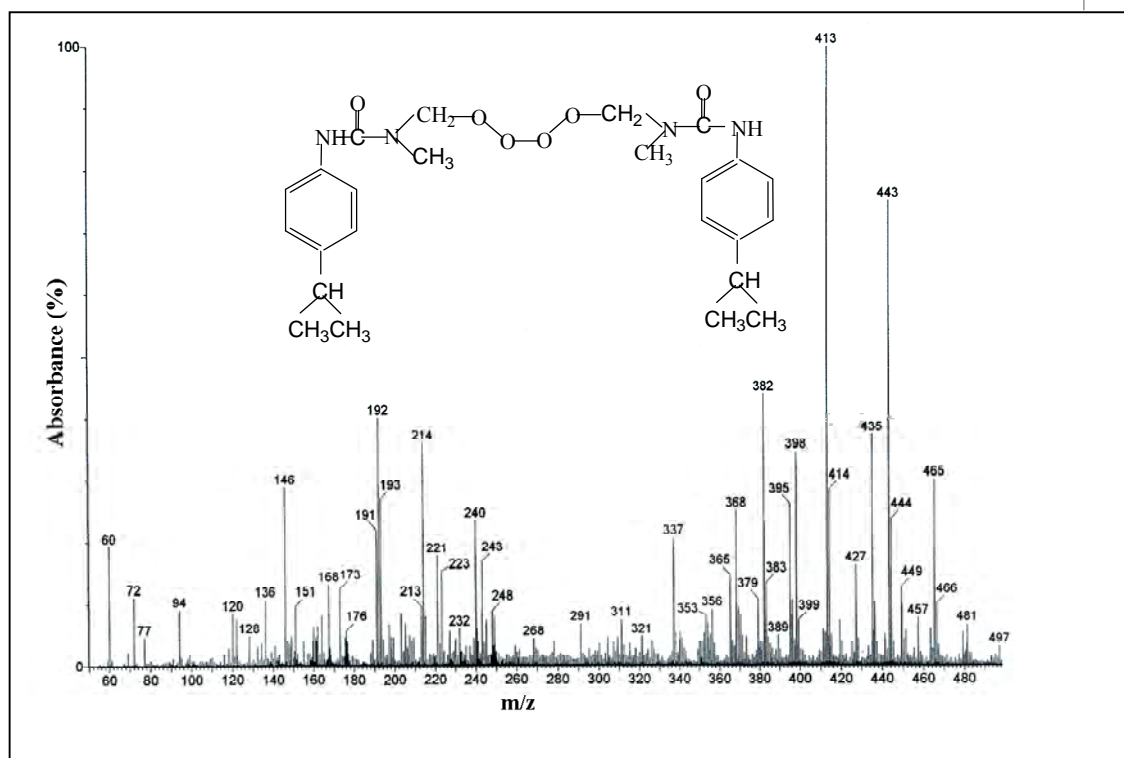
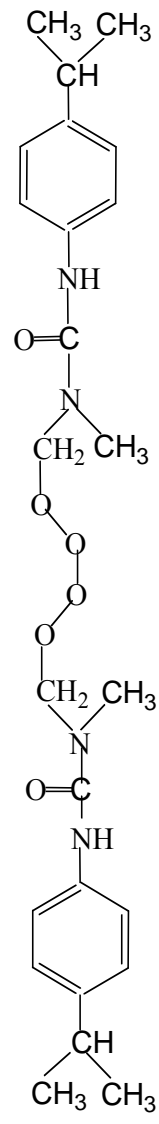
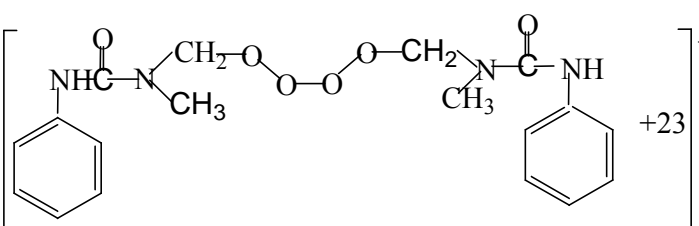
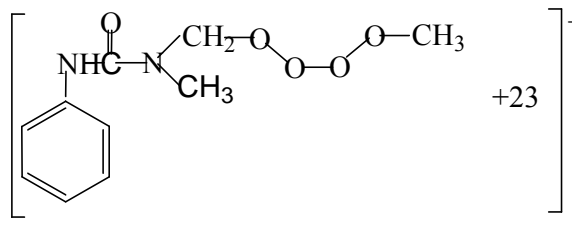
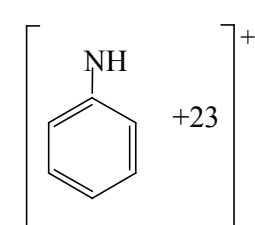
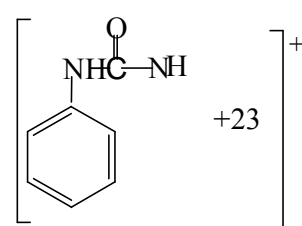


Figure IX.7 : Spectre de masse du photoproduit IP<sub>6</sub>.

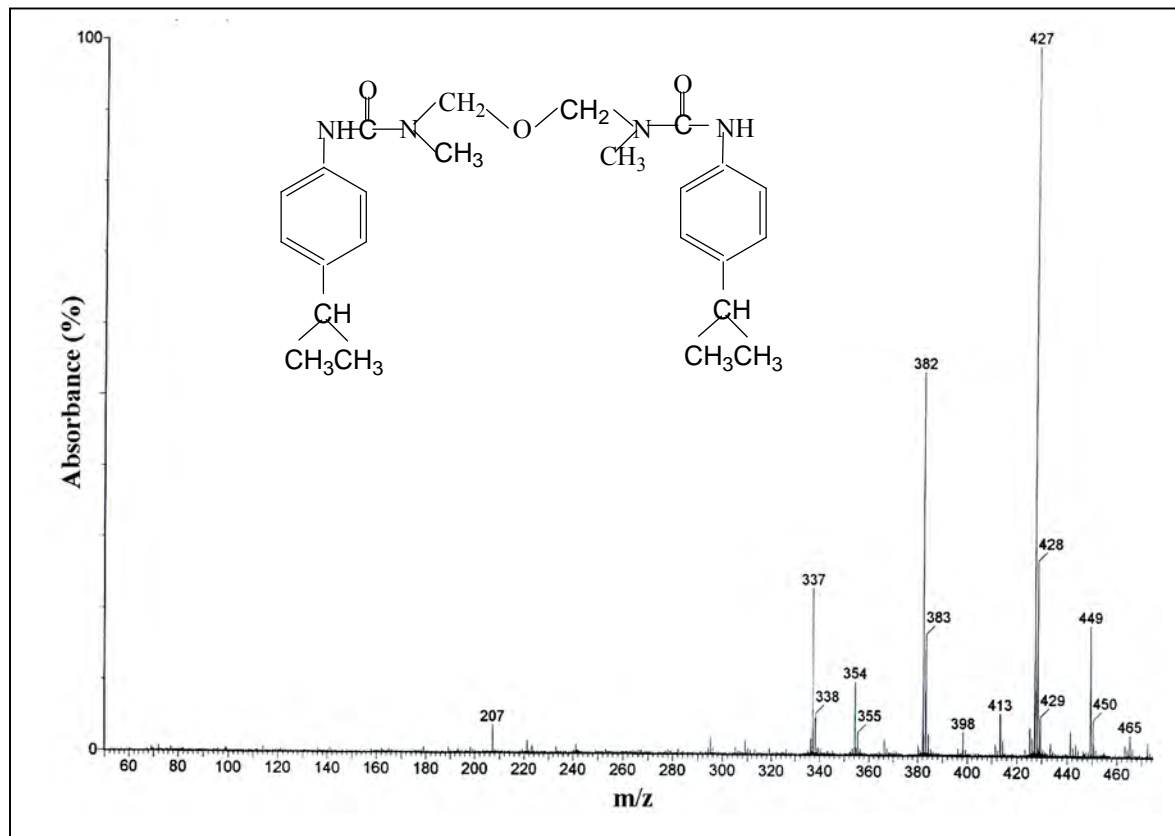
**Tableau IX.6:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>6</sub>.

Structure proposée	m/z
	497 [M+23] <sup>+</sup>
	475 [M+1] <sup>+</sup>
	413
	
	413 413 - 23
	291
	
268 291 - 23	
151	
	
136	
	
128 151-23	

• **Photoproduit IP<sub>7</sub>:**

Ce photoproduit apparaît à un temps de rétention de 15.52 minutes dans conditions expérimentales. La **figure IX.8** montre le pic 427 absorbance maximale correspond à

$[M + 1]^+$ . Les différents fragments sont représenté sur le **tableau III-8**: répond à la structure de l'oxyde de 3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée.



**Figure IX.8:** Spectre de masse du photoproduit IP<sub>7</sub>.

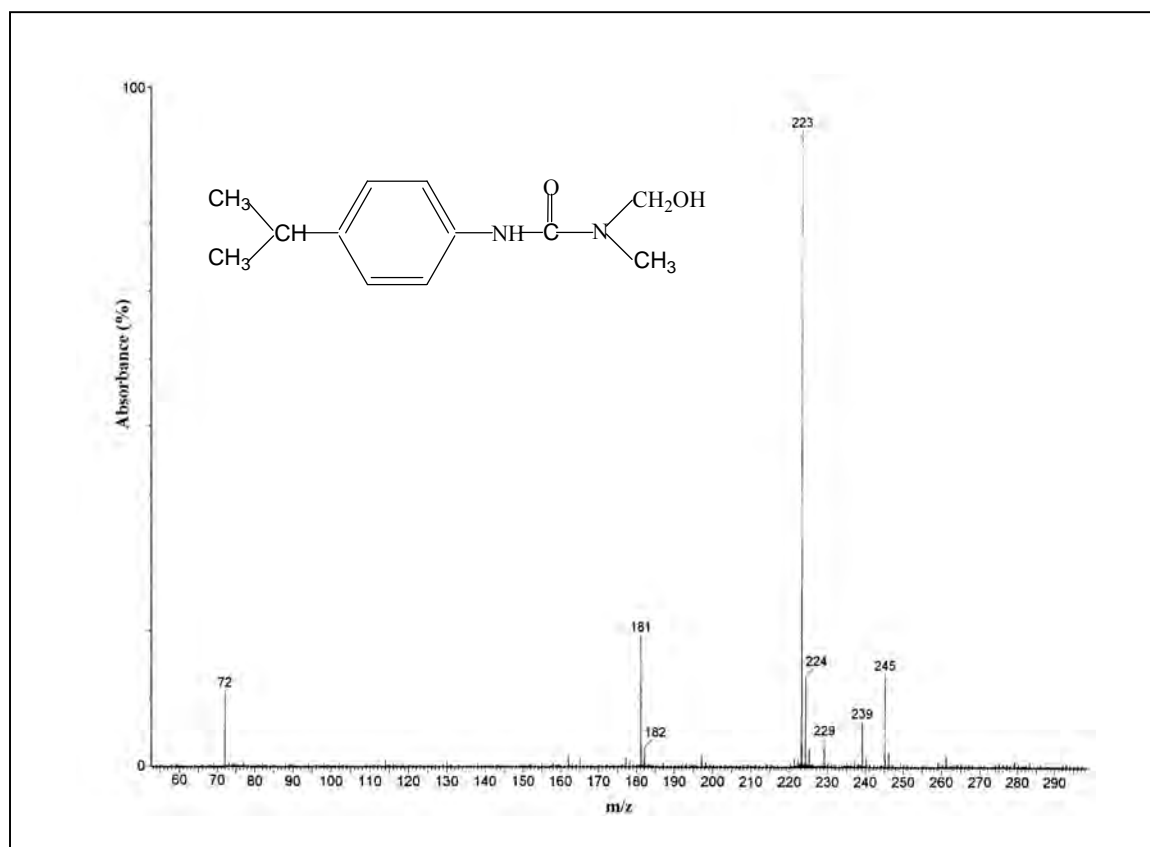
**Tableau IX.7:** Résultats de la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>7</sub>.

Structure proposée	m/z
	449 $[M + 23]^+$
	427 $[M + 1]^+$
	413 $[M + 1]^+ - CH_3 + H$
	383 $M^+ - C_3H_7$
	382 $M^+ - C_3H_7 - H$
	337 $M^+ - 2 (C_3H_7)$
	207 IP + H

- Photoproduit IP<sub>8</sub>

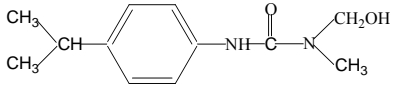
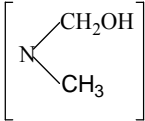
Le temps de rétention de ce photoproduit est 15.55 minutes dans nos conditions expérimentales. La **figure IX.9** montre le pic 223 à absorbance maximale correspondant à  $[M + 1]^+$ . Les 16 unités supplémentaires indiquent la fixation d'un atome d'oxygène ce qui mène à penser à une hydroxylation, le pic 162 confirme que l'hydroxylation s'est produite sur le méthyle de la fonction urée. Le **tableau IX.8** montre les différents fragments de masse attribuables à la structure : **3-(4-isopropylphényl)-1-hydroxyméthyle, 1-méthylurée**.

La formation d'un produits analogues à P<sub>4</sub> a été identifié avec le monuron en photocatalyse hétérogène, en dégradation phot induite par le fer (III) <sup>[228]</sup> et par les ions nitrate <sup>[221]</sup> ainsi que dans le système combiné fer (III) TiO<sub>2</sub> <sup>[228]</sup>.



**Figure IX.9** : Spectre de masse du photoproduit IP<sub>8</sub>.

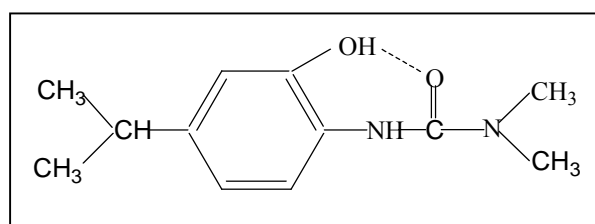
**Tableau IX.9:** Résultats des la spectrométrie de masse du photoproduit IP<sub>8</sub>.

Structure proposée	m/z
	245 [M + 23] <sup>+</sup> 223 [M + 1] <sup>+</sup> 162 [M + 1] <sup>+</sup> -
	

### Position de OH en IP<sub>1</sub> et IP<sub>5</sub>

Les radicaux OH<sup>-</sup> Vont s'additionner préférentiellement en position *ortho* par rapport à la fonction amine qui à un caractère de donneur d'électrons.

La position 2 de l'hydroxy sur cycle aromatique permet à ce groupement de développer une liaison hydrogène intramoléculaire avec le groupement carbonyle de l'urée:



La structure ci-dessus a pour conséquence de diminuer la polarité de l'isomère *ortho* qui doit donc se caractériser par un temps de rétention plus long en CLHP en phase inverse que son isomère *méta*.

Notre attribution est en accord avec les temps de rétention des deux isomères (**Figure IX.1**).

## • Evolution des photoproduits

L'évolution au cours du temps des principaux produits intermédiaires formés de la transformation photocatalytique de IP en présence de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 est présentée sur la (Figure IX.10).

Il apparaît clairement que le produit ( $P_1$ ) passe rapidement par un maximum après 5 minutes d'irradiation alors que le produit ( $P_5$ ) continu à s'accumuler dans la solution jusqu'à 30 minutes d'irradiation. On remarque la formation très majoritaire de ( $P_1$ ) qui correspond à une oxydation en position *méta* de la fonction urée. ( $P_5$ ) correspond à une oxydation en position *orto* de la fonction urée.

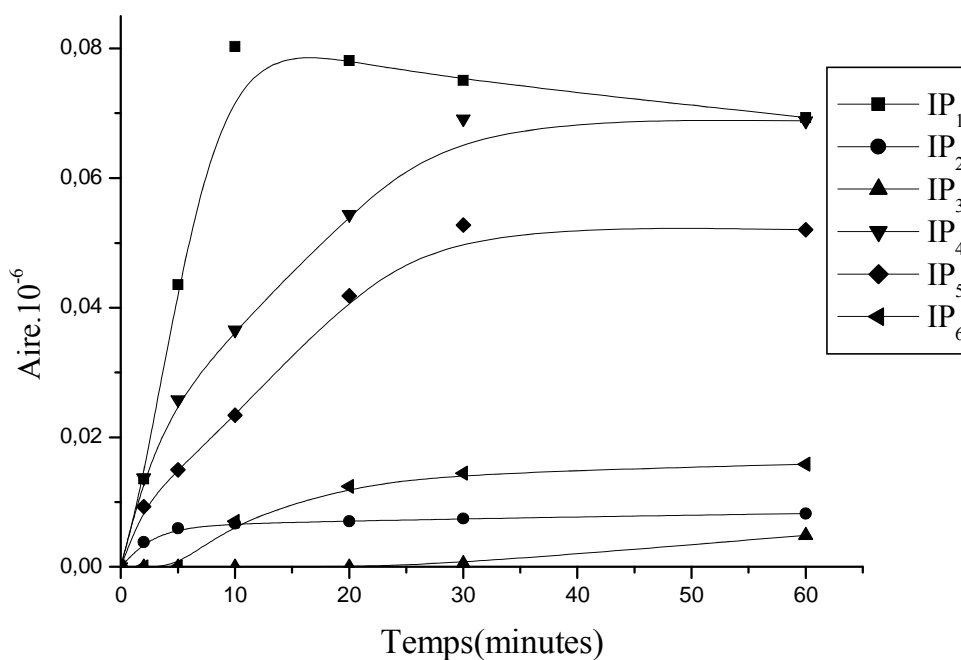
Les photoproduits ( $P_2$ ) correspondent au produit formylé.

Le photoproduit ( $P_3$ ) qui correspond au produit hydroxylé avec une déméthylation, c'est un produit secondaire, sa formation est tardif.

Le photoproduit ( $P_4$ ) qui correspond au produit déméthylé.

Le photoproduit ( $P_6$ ) qui correspond au produit hydroxylé sur le méthyle de la fonction urée qui peut être à l'origine du produit formylé.

deux autre produits instables apparaissent sur les chromatogrammes, peuvent être attribués au tétraoxyde et son produit désoxygéné.



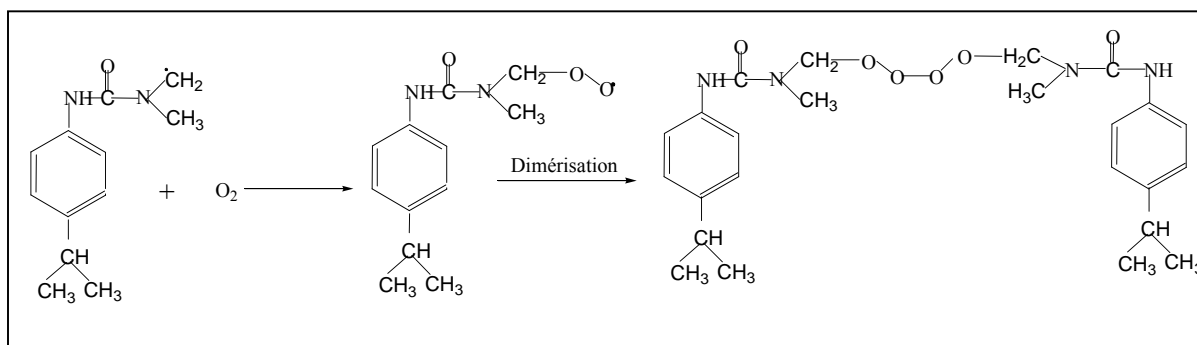
**Figure IX.10 :** Evolution des produits issus de la phototransformation d'une solution aqueuse de IP ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ).

## IX.2. Mécanisme de dégradation

### IX.2.1. En présence de fer (III)

#### IX.2.1.1. Formation du radical peroxyde et tétraoxyde

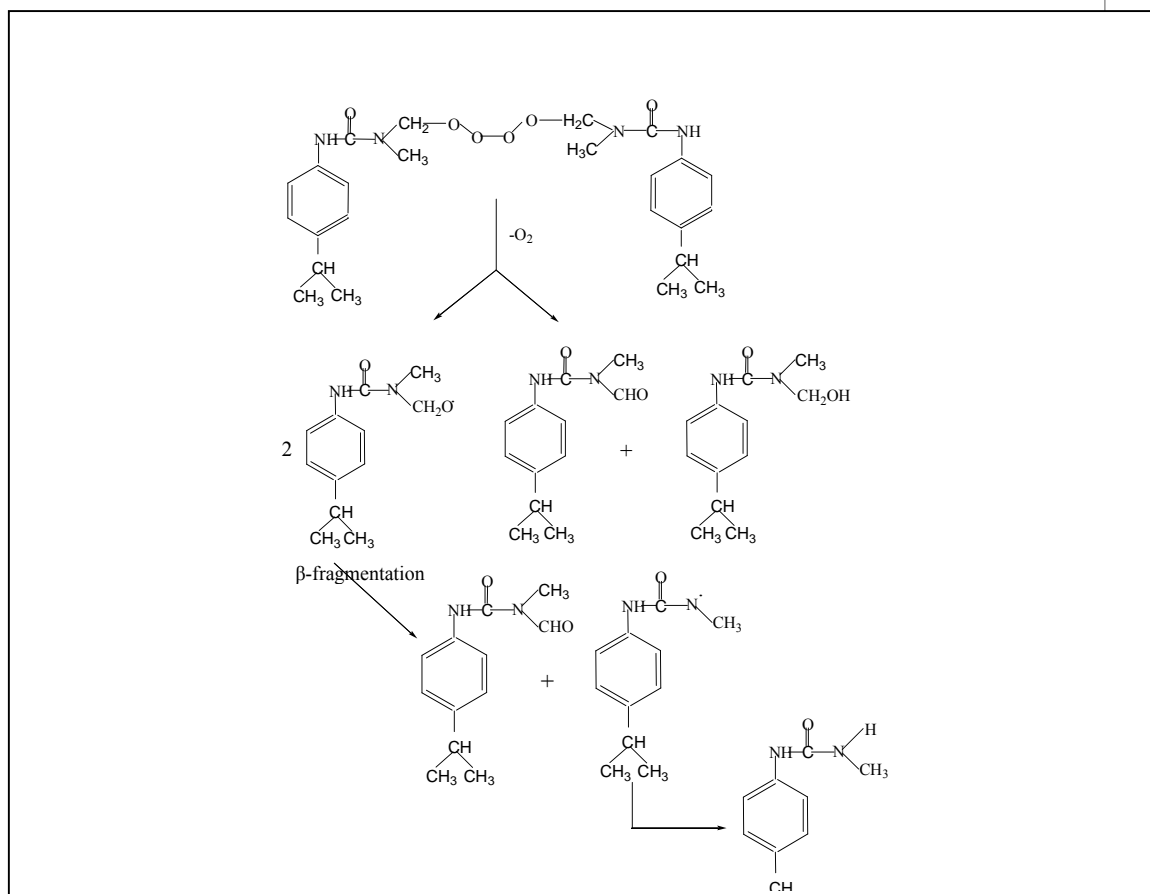
Le radical  $RCH_2\cdot$  réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde  $RCH_2OO\cdot$  [231], dans l'eau, ce dernier évolue préférentiellement via des réactions bimoléculaires de condensation. Il se produit donc des réactions de condensation tête à tête entre deux radicaux peroxyde secondaires; cette combinaison conduit à la formation d'un intermédiaire tétraoxyde  $RCH_2OOOCH_2R$  «molécule instable».



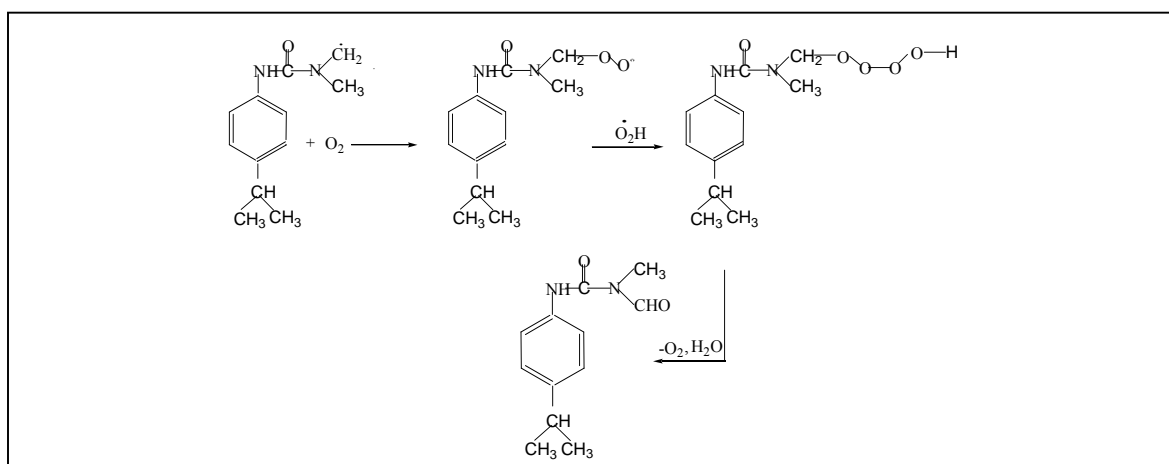
#### IX.2.1.2. Evolution de la molécule tétraoxyde

Le tétraoxyde par sa nature instable peut se décomposer par plusieurs voies ; sa décomposition thermique la plus stable est une réaction électrocyclique, c'est -à- dire sans formation d'intermédiaire radicalaire. Après évolution et réarrangement, on observe la formation d'oxygène moléculaire, d'un composé carbonylé et d'un composé hydroxylé (mécanisme de Russel) [232]. Cependant le radical tétraoxyde peut aussi se décomposer en donnant l'oxygène et deux radicaux alkoxyde  $RO\cdot$ . Ces deux radicaux alkoxyde peuvent subir des  $\beta$ - fragmentations conduisant à la formation d'un composé carbonylé  $IP_2$  (coupure de la liaison C-H) et d'un radical  $R-NH-CO-N\cdot(CH_3)$  qui peut être à l'origine de la formation du produit déméthylé [233].





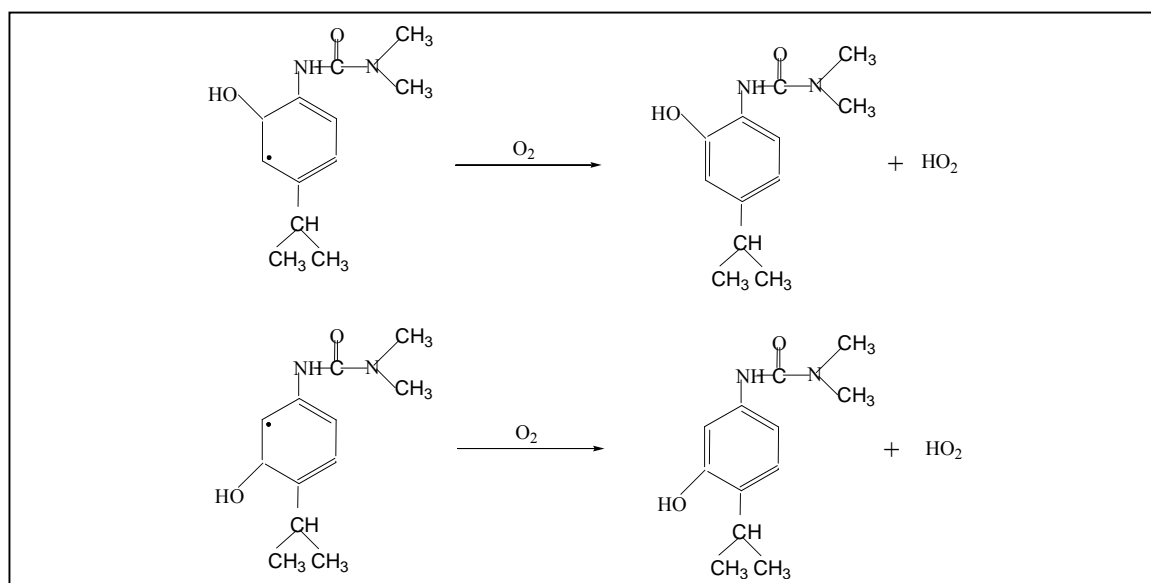
Les radicaux peroxyde peuvent aussi réagir avec le radical pour former un tétraoxyde  $RCH_2OOOOH$ . La décomposition de ce tétraoxyde instable, conduit à la formation de l'oxygène moléculaire, d'un dérivé carbonylé et de l'eau.



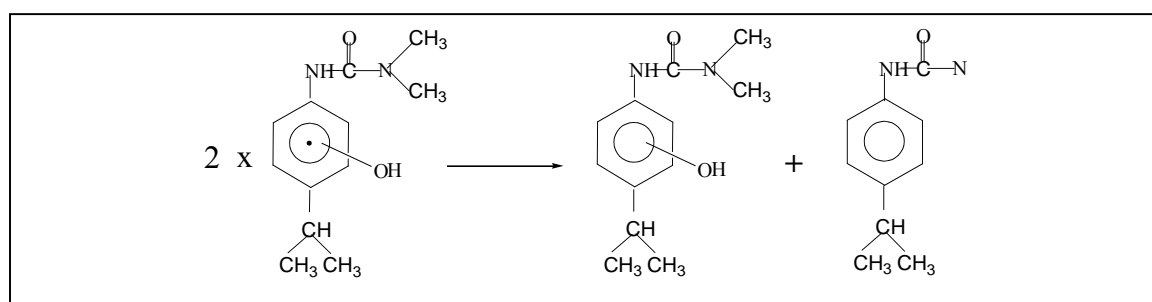
## IX.2.2. En présence de TiO<sub>2</sub>

### IX.2.2.1. Hydroxylation du cycle aromatique

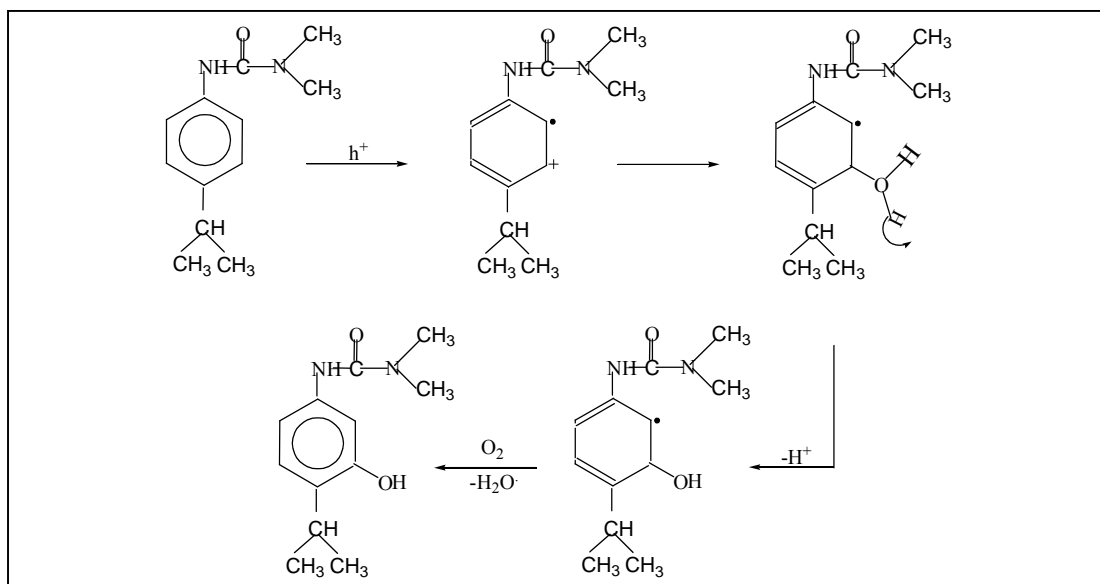
L'attaque des radicaux hydroxyle sur la molécule isoproturon, suivie d'une oxydation par l'oxygène moléculaire conduit à la substitution d'un hydrogène du cycle benzénique par un groupement hydroxyle.



Le radical issu de l'attaque sur le cycle aromatique peut être l'intermédiaire radicalaire; l'un cède un radical H, l'autre un radical HO. Pour donner respectivement le produit d'hydroxylation et la molécule mère.



Un autre mécanisme permettant d'avoir le photoproduit hydroxylé est l'oxydation directe par les trous positifs; dans ce cas un radical cationique est engendré de la cession par l'isoproturon d'un électron suivie par l'action d'une molécule H<sub>2</sub>O, le radicale intermédiaire se forme puis le mécanisme est semblable à celui initié par HO<sup>•</sup>.

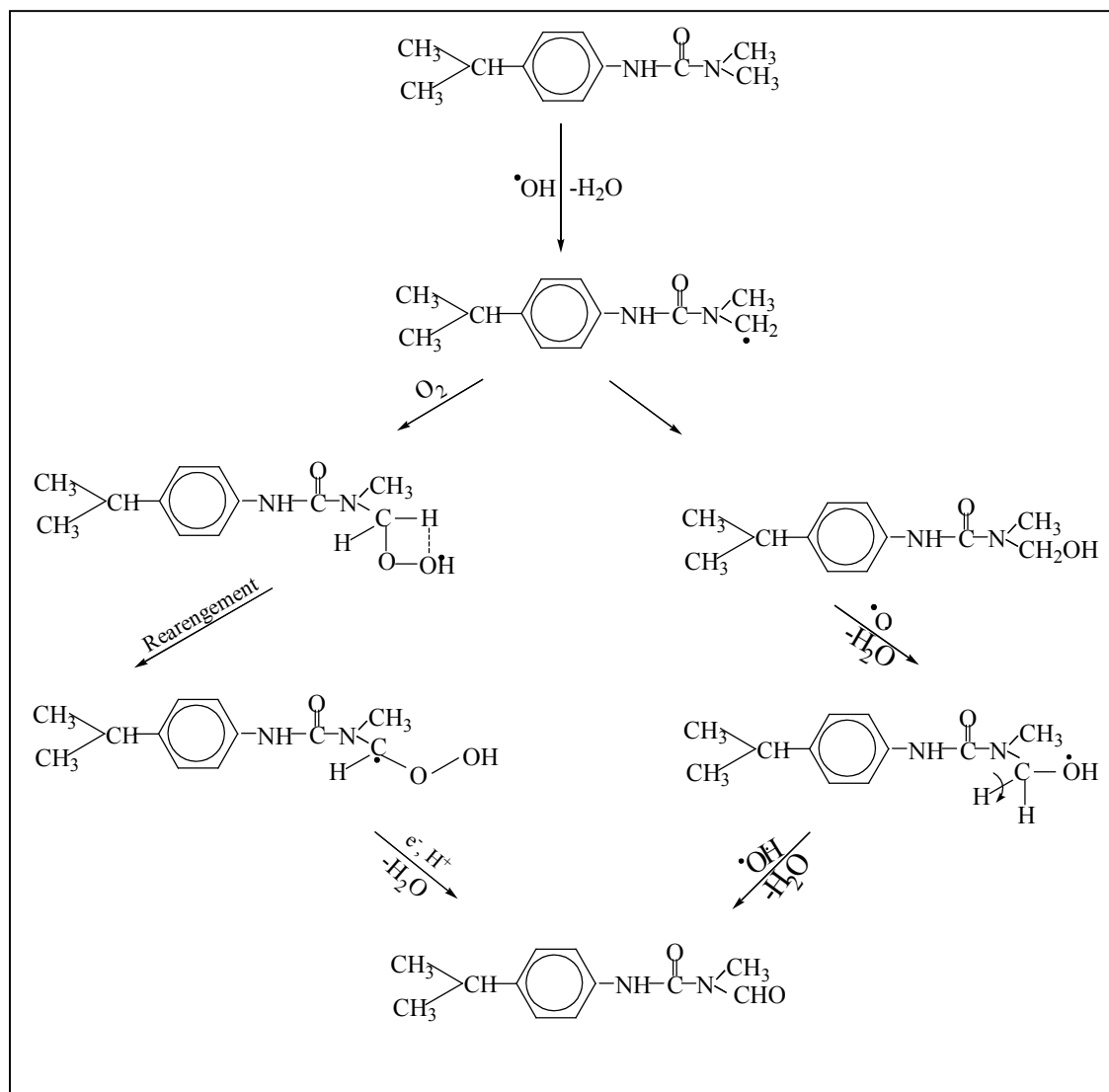


### IX.2.2.2. L'oxydation du méthyle en formyle et Formation de l'alcool

Cette oxydation pourrait être débuté par l'arrachement d'un atome de H par un radical HO $\cdot$ . Suivie par la fixation de O<sub>2</sub> sur le radical ainsi formé est un radical peroxy qui se réarrange puis se déshydrate. Après fixation d'un électron et d'un proton pour donné IP<sub>2</sub>.

L'oxydation du méthyle en formyle élève le nombre d'oxydation de 4 unités. Le carbone subit donc une double oxydation, Par conséquent, la formation d'un composé intermédiaire alcoolique, est envisageable. Ce photoproduit s'accumule très faiblement car

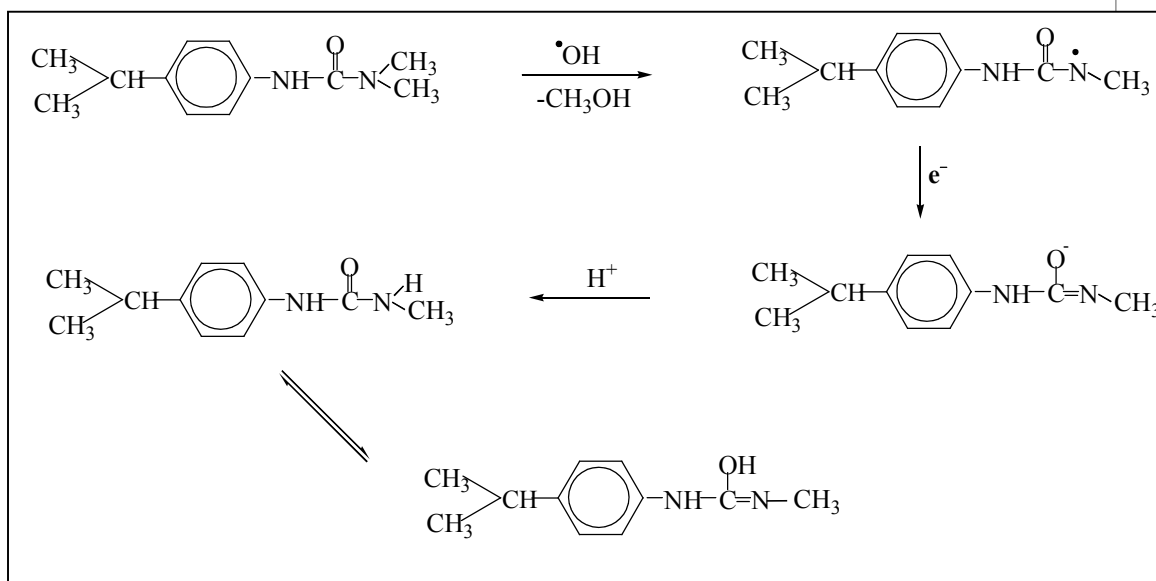
il s'oxyde à la surface, à la suite immédiate de sa formation ce qui explique la faible intensité du pic du photoproduit IP<sub>8</sub> sur le chromatogramme (Figure IX.1).



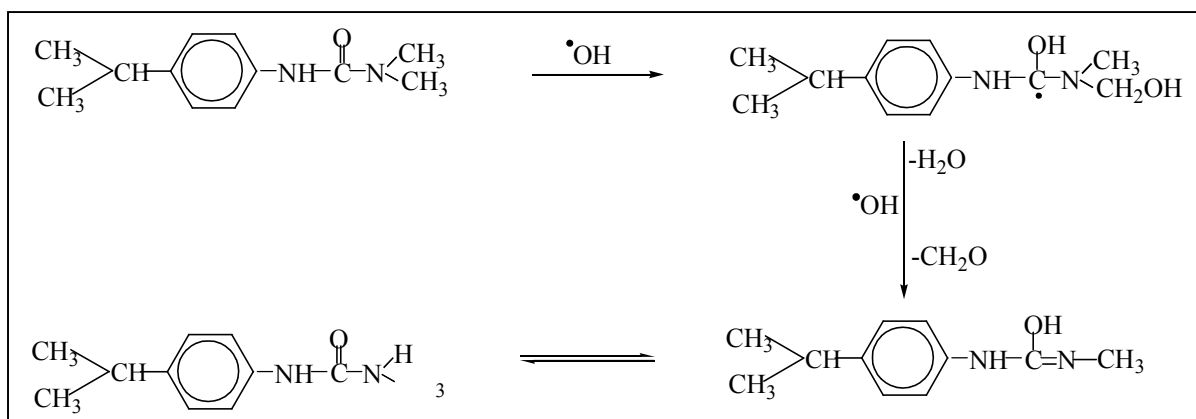
### IX.2.2.3. Déméthylation

La déméthylation de l'isoproturon se résume par le départ du groupement  $\text{CH}_3$ , probablement sous la forme de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et à son remplacement par  $\text{H}$ ; la première étape du processus photocatalytique est probablement débutée par une attaque électrophile du radical  $\text{OH}\cdot$  Libérant le  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Le radical formé peut, en présence d'électrons et de protons du milieu, donner naissance à la forme éolique de  $\text{IP}_4$ .

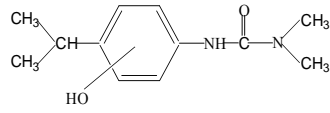
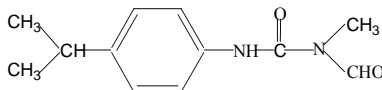
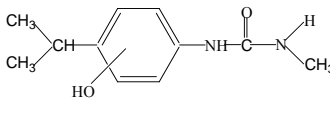
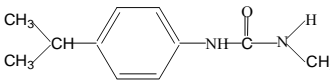
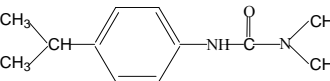
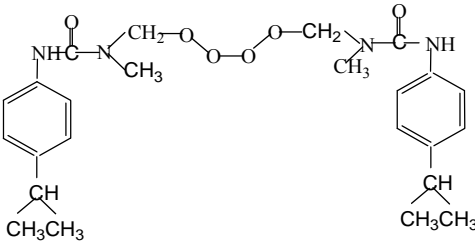
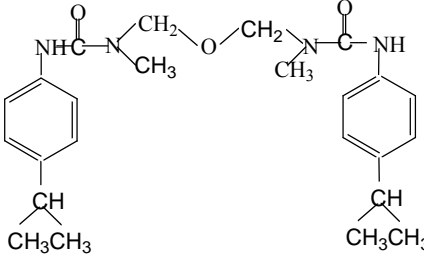
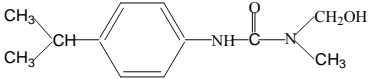


Un autre mécanisme peut avoir lieu en déméthylation impliquant la fixation successive de deux radicaux hydroxyle et la libération d'une molécule d'eau et d'une molécule de formaldéhyde.



Les photoproduits de l'isoproturon identifiés par CLHP / MS sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau IX.10:** Récapitulation des photoproduits de la photocatalyse de IP.

Composé	Tr (min)	Formule proposée	Observation
IP <sub>1</sub> IP <sub>5</sub>	10,55 12,62		Substitution de H par OH
IP <sub>2</sub>	11,33		Oxydation de N-CH <sub>3</sub>
IP <sub>3</sub>	11,83		N-déméthylation + Substitution de H par OH
IP <sub>4</sub>	12,33		Photoproduit secondaire N-déméthylation
Isoproturon	12,89		Substrat
IP <sub>6</sub>	14,22		Peroxylation + Dimérisation
IP <sub>7</sub>	15,52		Désoxygénation du tétraoxyde
IP <sub>8</sub>	15,55		Substitution de H par OH

En conclusion les photoproduits sont issue soit d'une oxydation sur le cycle benzénique menant au composés hydroxylés en position *ortho* et *para* ou d'une oxydation de la fonction urée donnant le produit diméthylé, le produit hydroxylé et le produit formylé.

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Lors des travaux de recherches effectués toute au long de cette thèse, la dégradation de l'isoproturon en solution aqueuse a été effectuée dans différents systèmes où les radicaux hydroxyles, espèces très oxydantes, sont majoritairement formés : en présence de particules de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, de complexes aqueux de fer ferrique et ferreux ainsi que dans le système combiné fer (III)- $\text{TiO}_2$ . La disparition de IP dépend fortement des conditions opératoires.

A travers le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}_{(365\text{nm})}$ , les cinétiques de dégradation s'améliorent considérablement par ajout des accepteurs d'électrons tel que : le peroxyde d'hydrogène et les anions persulfates dans tout le domaine de concentration ( $10^{-4}$  M- $10^{-2}$  M). Parmi les différents types de  $\text{TiO}_2$  étudiés le Degussa P25 est le plus performant de la photocatalyse. L'alcalinisation du milieu réactionnel augmente les taux de dégradation, son acidification les diminue et la voie principale de la dégradation est celle utilisant les radicaux hydroxyle. Les ions métalliques (chlorures, nitrates et sulfates) couramment présents dans les eaux naturelles n'ont pour effet qu'une petite élévation des taux de dégradation.

Quel que soit la longueur d'onde d'excitation (254 nm ou 365 nm), la dégradation de IP est plus rapide par  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (Photo-Fenton) que par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton). Un bon choix du rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$  est nécessaire.

Les espèces monomères  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  sont les plus réactives mais ne sont pas les seules qui contrôlent la vitesse de dégradation du polluant. En effet il faut aussi tenir compte de la présence des espèces dimères et /ou du complexe monomère  $\text{Fe}^{3+}$ . La dégradation de IP photoinduite par les sels de fer (III) est très efficace et s'améliore avec la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  jusqu'à une valeur limite ( $10^{-3}$  M).



L'ajout d'une petite quantité de  $\text{TiO}_2$  ( $20 \text{ g.L}^{-1}$ ) améliore le système fer (III).

Il est à noter que le peroxyde d'hydrogène accélère les cinétiques de dégradation photolytique.

L'observation de nos travaux de recherche démontrent clairement l'importance de choisir les paramètres optimales de la dégradation afin d'obtenir les taux les plus élevés de dégradation, ce qui est essentielle pour n'importe quelle application pratique des procédés d'oxydation avancés.

Pour la décontamination des eaux contenant IP toutes les POA déjà étudiées peuvent être utilisées que ça soit pour traitement complet menant à une minéralisation complète ou pour un prétraitement. Pour le dernier cas il est indispensable d'étudier la toxicité est la biodégradation des produits de dégradations déjà identifiée par LC/MS.

Afin de clarifier encore plus la réaction des électrons avec les différentes espèces de Fe(III), ce travail sera poursuivi par une étude sur les propriétés d'adsorption sur le  $\text{TiO}_2$  de ces différentes espèces.

Dans le but de minimiser les coups d'énergie et de résoudre les problèmes de récupération de  $\text{TiO}_2$  en suspension après le traitement, des études seront réalisées au sein de notre laboratoire en lumière solaire en utilisant  $\text{TiO}_2$  fixé.

**Références bibliographiques**

- [1] Dowd R.M., Anderson M.P., Johnson, M.L., *National Water Well Assosiation*, 1365, (1998).
- [2] Vroumsia T., Steiman R., F.Seigi, Murandi J.- E., Benoit-Guyod L. and Khadarani A., *Chemosphere*, **33**, 10, 2045-2056, (1996).
- [3] Mestankova H., Mailhot G., Pilichowski J-F., Krysa J., Jirkovskyc J., Bolte M., *Chemosphere* **57**, 1307-131, (2004).
- [4] Karickhoff S. W., *Chemosphere*, **10**, 833, (1981).
- [5] Koerdel W., Kotthoff., Mueller J., *Chemospher*, **30**, 1373, (1995).
- [6] Goody D.C, Chilton J.P and Harrison I., *Sci Total Environ*, **297**, 67-83, (2002).
- [7] Garmouma M, Blanchard M, Chesterrikoff A, Ansart P and Chevreuil M., *Water Res*, **31**, 1489-1503, (1997).
- [8] El-Dib M. A., Aly O. A., *Water. Res.*, **10**, 1047, (1976).
- [9] Tomlin C. « The pesticide manual 10th Edition, British Corp Corporation Council, The Bath Press, UK, (1994).
- [10] Tixier C, Bogaerts P, Sancelme M, Bonnemoy F, Twagilimana L, Cuer A, Bohatier J and Vescambre H., *Pest Mang Sci*, **56**, 455-462, (2000).
- [11] Tixier C. Meunier L., Bonnemoy F. et Boule P., *Int. J. of Photoenergy*, **2**, 1-8, (2000).
- [12] Iqbal M., , *Academic Press*, oxford, (1983).
- [13] Bileski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.J., Ross A.B., *J. Phys. Chem.*, **14**, 1041-1100, (1985).
- [14] Rook J.J., *Wat. Treat. Exam.*, **23**, 234-243, (1974).
- [15] Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., *J. phys. Chem.*, **17**, 2, 513-759, (1988).
- [16] Pignatello J.J., *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951, (1992).
- [17] Gau S.H., Chang F.S., *Wat. Sci. Techn.*, **34**, 7-8, 455-462, (1996).
- [18] Kuo W.S., *Chemosphere*, **39**, 11, 1853-1860, (1999).
- [19] Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D., **31**, 8, 1985-1995, (1997).
- [20] Brillas E., Calpe J.C., Casado J., *Wat. Res.*, **34**, 8, 2253-2262, (1999).
- [21] Oturan M.A., *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 475-482, (2000).
- [22] Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buxeda P., *Wat. Res.*, **35**, 2, 387-396, (2001).

- [23] Goi A., Trapido M., *Chemosphere*, **46**, 913-922, (2002).
- [24] Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.*, **1**, 38-44, (2003).
- [25] Guivarch E., Oturan N, Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.*, **1**, 165-168, (2003).
- [26] Patnaik P. A., “comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances”, 2<sup>e</sup> Ed., New York : Wiley, 835-865 (1999).
- [27] Oturan M.A., Pinson J., *New J. Chem.*, **16**, 705-710, (1992).
- [28] Do J.S. and Chen C.P., *J. Appl Electrochem.*, **24**, 936-942, (1994).
- [29] Pratap K., Lemley A.T. *J. Agric Food Chem.*, **46**, 3285-3291, (1998).
- [30] Padjama M., Madison C., *J. Phys. Org. Chem.*, **12**, 221-226, (1999).
- [31] Neta P., Dorfman L.M., *Adv Chem. Ser.*, **81**, 222-230, (1968).
- [32] Vollhardt K.P.C., Schore N “Traité de chimie organique”, 2<sup>e</sup> Ed, Bruxelles : DeBoeck Université, (1995).
- [33] Walling C., Johson R.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2, 363-367 (1975).
- [34] Oneil P., Steenken S., Schulte-Frohlinde D., *J. Phys. Chem.*, **79**, 2273, (1975).
- [35] Kunai A., Hata S., Ito S., Sasaki K.J., *J. Am. Chem Soc.*, **108**, 6012, (1986).
- [36] Raghavan N.V., Steenken S. *J. Phys Chem.*, **102**, 3495, (1980).
- [37] Anderson R.F., Patel K.B., Staratford M.R.L. *J. Chem. Soc.*, **83**, 3177(1987).
- [38] Tomat R., Vecchi A., *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 185, (1971).
- [39] Walling J. Kato S., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4275-4281, (1971).
- [40] Oturan M.A., Pinson J. *New J. Chem.*, **16**, 705-710, (1992).
- [41] Fang X., Pam X., Rahmann A., et al., *Chem Euro J.*, **1**, 7, 423-429(1995).
- [42] Gallard H., De Laat J., *Chemosphere*, **42**, 405-413(2001).
- [43] Von Sonntag C., Schuchmann H.P., *Angew. Chem; Int. Ed. Engl.*, **30**, 1229-1253, (1991).
- [44] Patai S., *Interscience*, **284**, 505-592, (1971).
- [45] Hoeben W.F.L.M., “Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water”, Th : Chim. : Eindhoven : 2000.
- [46] Do J.S. and Chen C.P., *J. Appl Electrochem.*, **24**, 936-942, (1994).
- [47] Rillase E., Mur E., Casado J., *Electrochem. Sci. Techn*, **143**, 3, 49-53, (1996).
- [48] Chou S., Huang Y.H., Lee S.N., et al., *Wat. Res.*, **33**, 3, 751-759, (1999).
- [49] Alvarez-Gallegos A., Plecther D., *Electrochem. Act.*, **44**, 2483-2492, (1999).
- [50] Boye B., Dieng M.M., Brillas E., *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3030-3035, (2002).

- [51] Rajeshwar K., Ibanez J.G., "Environmental Electrochemistry, Fundamentals and applications in pollution abatement", London :Academic press, (1997).
- [52] Koubeck, E., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**, 348, (1975).
- [53] Beltran F.J., Encinar J.M. and Alonso M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 32-40, (1998).
- [54] Nicole, I., Delaat, J. et al., *Water research* **24** (2),157-168, (1990).
- [55] Haber F. et Willstater R., *Ber. Deutch Chem. Ges.*, **64**, 2844, (1931).
- [56] Hong A., Zappi M.E., Kuo C.H., Hill D.O., *ASCE J. Environ. Eng.*, **122**, 1, 58-62, (1996).
- [57] Fenton H.J.H., *J. Chem Soc.*, 65, 899, (1894).
- [58] Huang C. P., Dong C., *Waste Mgmt.*, **13**, 361-377, (1993).
- [59] Base C.F. et Mesmer R.E., "A Wiley Interscience Publication", John Wiley and Sons, New York, 226-237, (1976).
- [60] Hachspill L., Besson J. et Herold A., "Chimie Minérale" Tome 2, Ed. P.U.F., 1506-1525, (1958).
- [61] Kitis M., Adams C. D., Daigger G. T., *Wat. Res.*, **33**, 361-377, (1993).
- [62] Yoon J., Lee Y., Kim S., *Wat. Sci Tecunol.*, **33**, 11, 2561-2568, (1999).
- [63] Lu M.-C., Lin C.-G., Liao C.-H., Ting W.-P., Huang R.-Y., *Wat. Sci. Technol*, **44**, 10, 327-332, (2001).
- [64] Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., *Env. Sci. Techn.*, **34**, 2162-2168, (2000).
- [65] Walling C., Goosen A., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**(9) (1973) 2987-2991.
- [66] De llat J., Gallard H., *Environ. Sci. Technol.*, **33**, (16), 2726-2732, (1999).
- [67] Krutzler, T., Bauer, R., *Chemosphere*, **38**, (11) 2517-2532.
- [68] Chen R. et Pignatello J.J., *Environ. Sci. & Technol.*, 31, (8), 2399-2406.
- [69] Kim S.H, Geissen S.U et Vogelpohl A., *Wat Sci Technol*, **25**, 239-248, (1997).
- [70] Ormad M.P., Ovelleiro J.L. et Kiwi J., *Appl. catal. B: Environ.*, **32**,157-166, (2001)
- [71] Scott, J.P., Ollis, D.F., *Environ. Progr.*, **14** (2) 88-103, (1995).
- [72] Cuzzola, A., Bernini, M., Salvadori, P., *Appl. Catal. B.*, **36**, (3), 231-237, (2002).
- [73] Rupert, G., Bauer, R., Heisler, G., *J. Photochem. and Photobio. A.*, **73**, 75-78, (1993).
- [74] Sagawe, G., Alexander, L., Lübber, M., Bahnemann, D., *Helv. Chim. Acta.*, **84**, 3742-3759, (2001).
- [75] [www.scopus.com](http://www.scopus.com), Novembre 2005.

- [76] Rodriguez, M., Abderrazik, N., Contreras, S., Chamarro, E., Jiménez, J., Espulgas, S., *Appl. Catal. B.*, **37** (2) 131-137, (2002).
- [77] Chen, C.-Y., Huang, J.-B., Chen, S.-D., *Wat. Sci. Tech.*, **36** (12), 375-382, (1997).
- [78] Maldonado, M.I., Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar, in Departamento de Ingeniería Química. (2000), Universidad de Almeria: Almeria, Spain.
- [79] Suppan. P., *Royal Society of Chemistry*, Cambridge; **5**, (1994).
- [80] Matatov-Meytal. Y et Sheintuch. M., *Ind. Eng. Chem. Res* ; **37**, 309-326, (1998).
- [81] Herman J.M., Guillard C., Arguello M., Agera A., Piedra L. and A.Ferandez-Alba., *Catal today*, **54**, 353-367 (1999).
- [82] Konstantinou K.I., *Appl Catal B : Environ*, **42**, 319-335 (2003).
- [83] Blake. D. M, Maness. P. C, Huang. Z et Jacoby. W. A., *Separation and purification methods*; **28** (1), 1-50, (1999).
- [84] Rajeshwar. K., *J. of appl. Electrochem.*, **25** (12), 1067-1082. (1995).
- [85] Hoffman. M., *Chem. Rev.*, **95**, 69-96, (1995).
- [86] Mills. A et Le Hunte. S., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem* ; **108**, 1-35, (1997).
- [87] Litter. M., *Applied Catalysis B : Environmental*, **23**, 89-114, (1999).
- [88] Ameta S.C., Ameta R., Vardia J. et Ali Z., *J. Ind. Chem. Soc.*, **76**, 281-287, (1999).
- [89] Mills, A., Davies, R. H. and Worsley, D., *Chemical Society Reviews*, 417-425, (1993).
- [90] Yamazaki. S, Matsunaka. S et Hori. K., *Water Research.*, **35** (4), 1022-1028, (2001).
- [91] Tanaka. K, Capule. M et Hisanaga. T., *Chemical Physics Letters.*, **187** (1,2), 73-76, (1991).
- [92] Rasaiah. J, Hubbard. J, Rubin. R et Lee. S. H., *J. Phys. Chem*; **94**, 652-662, (1990).
- [93] Yuksel. I., *J. Photochem. Photobiol A: Chem*; **96**, 2180-2184, (1996).
- [94] Rothenberger. G, Moser. J, Gratzel. M, Serpone. N et Shrama. D. K., *J. Amer. Chem. Soc*; **107**, 8054-8059, (1985).
- [95] Cunningham. J et Sedlak. P., *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **77**, 255-263, (1994).
- [96] Brezova. V et Blazkova. A., *J. Photochem. Photobiol A: Chem*; **109**, 177-183, (1997).
- [97] Hachem. C, Bocquillon. F, Zahraa. O et Bouchy. M., *Dyes and Pigments* ., **49**, 117-125, (2001).

- [98] Markham. M. C, Laidler. K., *J. Phys. Chem.*, **57**, 363-369, (1953).
- [99] Carey. J. H, Lawrence. J et Tosine. H. M., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16**, 697-701, (1976).
- [100] Martin J.H., Gordon R.M. et Fitzwater S.E., *Nature*, **344**, 156, (1990).
- [1001] Johnson K.S., Gordon R.M. et Coale K.H., *Mar. Chem.*, **57**, 137, (1997).
- [1002] Munger J.W., Jacob D.J., Waldman J.M. et Hoffman M.R., *J. Geophys. Res.*, **88**, 5109, (1983).
- [103] Conklin M.H., Hoffman M.R., *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 899, (1988).
- [104] Eberle S. H., Palmer W. Z. *Wasser Abwasser Forsh.*, **19**, 233, (1986).
- [105] Martin J.H., Fitezwater S. E., *Nature*, **331**, 341, (1988).
- [106] Balzani V. et Carassiti V., *Photochemistry of coordination compounds*, Academic New-York, ch X, 172, (1970).
- [107] Desai A.G. et Milburn R.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1958, (1969).
- [108] Milburn R.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 54, (1967).
- [109] Langford C.H. et Carey J.H., *Can. J. Chem.*, **53**, 2430, (1975).
- [110] Buerge I.J. et Hug S. J., *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 450 - 617, (1984).
- [111] Behra P. et Sigg L., *Nature*, **344**, 419, (1990).
- [112] Stone S.T., et Morgan J.J., *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 450 et 617, (1984).
- [113] Sulzberger B., Laubscher H., Karametaxas G., « *In: Aquatic and surface Photochemistry* » Ed.: Helz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Lewis Publisher, 53, (1994).
- [114] Flynn C.M., *Chem. Rev.*, **54**, 31, (1984).
- [115] Sommer B.A. et Margerum D.W., *Inorg. Chem.*, **9**, 2517, (1970).
- [116] Stumm W. et Morgan J. J « *Aquatic Cemestry. Chemecal équilibria and rates in naturel water* » . A. Welley-Interscience Publication. JOHN WILEY and sons Inc New York, Chister and torento, (1996).
- [117] Faust B.C. et Hoigné J., *Atmospheric Environment*, **24A**, 79-89, (1990).
- [118] Knight R.J. et Sylva R.N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 779, (1975).
- [119] Flynn Jr.C.M., *Chem. Rev.*, **84**, 31, (1984).
- [120] Milburn R.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 537, (1956).
- [121] Escot M.T., *Thèse de doctorat en Pharmacie*, (1973).
- [122] Evans M.G. et Uri N., *Nature*, **164**, 404, (1949).
- [123] Bates H.G.C. et Uri N., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2754, (1953).

- [124] Benkelberg H.J. et Warneck P., *J. Phys. Chem.*, **99**, 5214, (1995).
- [125] Baxendale J.H. et Magee J., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 205, (1955).
- [126] Benkelberg H.J., Schafer A., Warneck P., «In : Air Pollution research Report 33 : Atmospheric Oxidation Processes», Ed. Becker K.H., CEC, Brussel, 130, (1991).
- [127] Mazelier P., Mailhot G. and Bolte M., *New J. Chem.*, **21**, 389, (1997).
- [128] Mazellier P., Mailhot G., Bolt M., *New J. chem*, **28**,324-331, (1997).
- [129] Krysova H., Jircovskykrysa J., Mailhot G., Bolt M., *Appl Catal B Envir.*, **40**,1, (2003)
- [130] Poulain L., Mailhot G., Wrong Wah Chung P., Bolt M., *J. Photochem .photobiol. A: chem.*, **195**,81, (2003).
- [131] Mazeleir P., Jirkovsky J., Bottle M., *Pestic .Sci*, 49 .259, (1997).
- [132] Brand N., Mailhot G., Bottle M., *Envir. Sci. Technol.*, **32** ,2715, (,1998).
- [133] Mailhot G , Hykrdova L., Jirkovsky J., Lemr K., Grabner G., Bolt M., *Appl. Catal. B envir.*, 40 (2003) 1–12
- [134] Kwaguchi H., Inagaki A., *Chemosphere*, **28** ,57, (1994).
- [135] Zhou Y. et Hoigné J., *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1014-1022, (1992).
- [136] Faust B.C., Zeep R G., *Environ . Sci. Technol.*, **27**, 2517, (1993).
- [137] Andrianirinarivarivelo S.L., Pilichowski J-F., Bolt M., *Transition Metal. Chem.*, **18**, 37, (1993).
- [138] Gutter K-F., Hilger S., Ganonica S., *Env.iron. Sci. Technol.*, **29**, 1008, (1995).
- [139] Cunningham K.M., Goldberg M. C., Weiner E- R., *Environ. Sci. Technol* , **29**, 1090, (1995).
- [140] Goldberg M. C. Weiner E- R., *J. Photochem. Photobiol. A :chem.*, **73**,105, (1993).
- [141] Pehkonen S. O., Siefert R. L., Hoffman M. R., *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1215, (1895).
- [142] Purlgarin C., Kiwi J., *Langmuir*, **11**, 519, (1995).
- [143] Faust B. C., Hoffman M. R., *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 943, (1986).
- [144] Dford H. B., *Coordination Chemistry Review*, **218**, 233/234, (2002).
- [145] Catastini C., Sarakha M., Mailhot G., *Sci. Total. Environ.*, **298**, 219, (2002).
- [146] Christensen H., Sehested K., *J. Phys. Chem.*, **92**, 3007, (1988).
- [147] Jayson G. G., Parson B. J., Swallow A. J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **69**, 236, (1973).
- [148] Fujihira M., Satoh Y., Osa T., *Nature*, **293**, 206, (1981).

- [149] Fujihira M., Satoh Y., Osa T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 666, (1982).
- [150] Oktamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Tanaka M., Itaya A.,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2015, (1985).
- [151] Wei T., Wang Y-Y., Wan Ch-Ch., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **55**, 115,  
(1990).
- [152] Brezova V., Blazcova A., Brozova E., Ceppan M., Fiala R., *J. Molecular. Catal.  
A : Chemical*, **98**, 109, (1995).
- [153] Sclafani A., Palmisano L., Davi E., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **56**, 113,  
(1991).
- [154] Bielski B. H. J., Cabelli D. E., Arudi R. L., *J. Phys. Chem.*, **4**, 1041, (1985).
- [155] Dford H. B., *Coordination chemistry review*, 233/234, 218, (2002).
- [156] Butler E. C., Davis A. P., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **70**, 273, (1993).
- [157] Lopez A., Mascolo G., Foldenyi R. and Passino R., *Water Sci. Technol.*, **34**,  
(8), 351, (1996).
- [158] Kulshrestha G., *J. Weed Sci.*, **14**, 96-102, (1982).
- [159] Melit M., Palm W. U., Zetzsch C., *Environ. Toxol. Chem.*, **17**, 258, (1998).
- [160] Comes R. D. et Tiommons F. L., *Weeds*, **9**, 111, (, 1961).
- [161] Kulsherstha G. et Mukerjee S. K., *Pestic. Sci*, **17**, 489-494, (1986).
- [162] Dureja P., Walia S. et Sharma K. K., *Toxicol. Environ. Chem.*, **34**, 65-71, (1991).
- [163] Patria. L, Griseau M, Le Brun O, Merlet. N et Doré M.,  
*Journal Européen d'hydrolyse*, **26**(1), 101-120, (1995).
- [164] Kortizias D and Korte F., *Ecotoxicol. Environ. Safty*, **5**, 503, (1981).
- [165] Mill A. et Morris S., *J. Photochem. Photobiol A : Chem.*, **71**, 75, (1993).
- [166] Calvert J.G., Pitts J.M., *Photochemistry*, Wiley New York, 783, (1966).
- [167] Le Brun O., Merlet N., Croue J-P., Doré M., *Sci. Tech. Eau* **26**, 97-101, (1993).
- [168] Rachel A., Saraka M., Subrahmanyam M. et Boule P., *Applied Catalysis B :  
Environmental*, **37**, 293-300, (2002).
- [169] Brina R. et de Battisti A., *J. Chem. Educ.*, **64**, 175-176, (1987).
- [170] Cunningham. J et Sedlak. P., *J. Photochem. Photobiol A: Chem*; **77**, 255-263,  
(1994).
- [171] Scalafani A., Palmisano L. et Shiavillo M., *J. Phys. Chem.*, **94**, 829-832, (1990).



- [172] Rachel A., Saraka M., Subrahmanyam M. et Boule P., *Applied Catalysis B : Environmental*, **37**, 293-300, (2002).
- [173] Bard J.A et Wrighton M. S., **124**, 1706, (1977).
- [174] M. A. Rahman, M. Muneer, *Desalination*, **181**, 161–172, (2005).
- [175] J. C. Garcia, K. Takashima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **155**, 215–222, (2003).
- [176] Mills, A. and Le Hunte, S., "An overview of semiconductor photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108** (1): 1-35, (1997).
- [177] D'Oliveira, J.-C.; Al-Sayyed, G.; Pichat, P. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 990-994, (1990).
- [178] Wang K-H., Hsieh Y-H., Wu C-H., Chang C-Y., (2000), *Chemosphere*, **40**, 389-394.
- [179] Fernandez, J., et al., *Langmuir*, **15**, 185-192, (1999).
- [180] Martin, S.T., Herrmann, H., Choi, W., Hoffmann, M.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 3315, (1994).
- [181] Schindler K.M. et Kunst M., Charge-carrier dynamics in TiO<sub>2</sub> powders, *J. Phys. Chem.* **94** 8222–8226, (1990).
- [182] C. Kormann, D. Bahnemann, M. R. Hoffman, (1991), *Environmental Science & Technology*, **25**, 494-500.
- [183] S. Malato, J. Blanco, M.A. Blesa (Eds), Recent Developments of photocatalysis in Iberoamerica, *Catalysis Today* **76**, (2002).
- [184] W. XI, S. U. Geissen, *Water Research*, **35**, **5**, 1256 – 1262, (2001).
- [185] D'Oliveira, J.-C.; Guillard, C.; Maillard, C.; Pichat, P. *J. Environ. Sci. Health*, **A28**, 941-947, (1993).
- [186] Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Sclafani, A.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; *Toxicol Environ. Chem.*, **16**, 89-95, (1988).
- [187] Terzian, R.; Serpone, N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **89**, 163-175 (1995).
- [188] Muruganandham M., Swaminathan M., *Dyes Pigments*, **68**, 133–142, (2006).
- [189] Wardman P., *J. Phys. Chem.*, **18**, 1637-1755.
- [190] Baudin I., Laine J. M., Dionysiou D. D., Suidan M. T., *Applied Catalysis B : Environmental*, **26**, 153-171, (2000).

- [191] Chen S.F., Cao G.Y., *Photogr. Sci. Photochem.*, **20**, 435–440, (2002).
- [192] Chu W., Wong C. C., *Water Res.* **38**, 1037–1043, (2004).
- [15] Buxton G. U. et Wilmouth W. K.; *J. Phys. Chem.*, **67**, 2835-41, (1988).
- [193] San, A. Hatipoglu, G. Kocturk, et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **139**, 25–232, (2001),.
- [194] M. Muneera, D. Bahnemann, *Appl. Catal. B: Environ.*, **36**, 95–111, (2002).
- [195] C.M. So, M. Y. Cheng, J. C. Yu et al., *Chemosphere*, **46**, 905–912, (2002).
- [196] Mohammad. A. et coll., 1990
- [197] Abdullah, M.; Low, G. K. C.; Matthews, R. W. *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 6820- 6825.
- [198] Glaze, W. H.; Kang, J.-W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 1573-1580.
- [199] Low, G. K.-C.; McEvoy, S. R.; Matthews, R. W. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 460-467, (1991).
- [200] Antoine P., Didier R., Jean V. W., *appl. Catal.*, **35**, 117-124, (2001).
- [201] Oktomoto K. I., Oktamoto Y., Tanaka H., et Itaya A., *Bull. Chem. Jpn.*, **58**, 2023-2028, (1985).
- [202] Xu. Y et Langford H., *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **37**, 2310- 2316, (2003).
- [131] Mazellier, Jirkovsky', J., Bolte, M, *Pestic. Sci.*, Vol. 49b, (1997), pp. 259–267.
- [203] Juliana C. G. et Takashima K., (2003), *J. of photochem. and photobiol. A : Chem.*, **155**, 215-222.
- [204] Vijayaraghavan, S., 2000. The Effect of pH, UV Intensity, and Dissolved Oxygen Content on the Photocatalytic Destruction of Toluene in Water. Thesis presented to the graduate school of the University of Florida.
- [205] Hawker P.N and Twing M.V, Iron: inorganic & coordination chemistry. In: King, P.B. (Ed.). *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Wiley, Chichester, 1698-1725, (1994).
- [206] Wagner I., Strehlow H. et Busse G., *Z. Phys. Chem. Neue Folge.*, **123**, 1 (1980).
- [207] Buxton G.V, Greenstock C. L., Helman W. P, Ross A. P. Calvert JG, Pitts J. M., *Photochemistry*, 783 –786 (1966).
- [208] Bielski B.H., *J Phys Chem.*, **81**, 1048, (1977).

- [209] Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G., *Boca Raton.*, 13, (1994).
- [210] Langford C.H. et Caray J.H., *J.Chem*, **53**, 2430-2435, (1975).
- [211] Mrowetz M., Selli E., *J. Photochem. Photobiol. A.*, **162**, 89, (2004).
- [212] Hickey W.J., Arnold S.M, Harris R.F., *Environ. Sci. Technol.* **29** (8), 2083-2089, (1995).
- [213] Dureja P., Walia S. et Sharma K. K., *Toxicol. Environ.Chem.*, 34, 65-71, (1991).
- [214] Chen S.F. , Cao G.Y., *Photogr. Sci. Photochem.*, **20**, 435–440, (2002).
- [215] Faure V. et Boule P., *Pestic. Sci.*, **51**, 413-418, (1997).
- [216] Paramauro E., Vincenti M., *Environ. Sci.Technol.*, **27**, 1790, (1993).
- [217] Brahmia O., A. Boulkamh, Sehili T., Aguer J. P., et Richard C., *International Journal of Photoenergy*, **4** ,1-5, (2004).
- [218] Malato S., Cacers J., Fernandez-Alba A. R., Piedra L., Hernando M. D., Agüera A., *J. Vial, Environ. Sci. Technol.*, **37** ,2516, (2003).
- [219] A. Amine-Khoja, A. Boulkamh, C. Richard, *Appl. Catal. B: Environ.*, 59, (2005),147-154.
- [220] Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Dussaud, *Appl. Catal. B : Environ.*, **61**, 227-235, (2005).
- [221] Néliou S., Shankar M. V., Kerhoas L., J. Einhorn, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 193, (2008), pp. 1.
- [222] Hallaja S., A. Amine-Khoja, ter Halle A., Boulkamh A., Richard, C., *Chemosphere*, **69**, 147, (2007).
- [223] Mazellier P. et al, *Water. Res.*, **39** , 1124-1131, (2007).
- [224] Mansour H., Schmitt Ph. et Mamouni A., *the science of Total Environmental*, **23**, (1999), 89-114.
- [225] Richard C. et Bengana S., *Chemosoher*, **33**, (1996), 635-641.
- [226] Měštánková H., Mailhot G., Pilichowski J., Krýsa J., Jirkovský J., Bolte M., *Chemosphere*, **57**, 1307-1315, (2004).
- [227] K. Macounová, H. Krýsovà, J. Ludvík, J. Jircovský, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 156, (2003), 273-282.

- [228] Haque M. M., M. Muneer M., *J. Environmental Management*, **69**, (2003), 169-179.
- [229] Aguer J. P., Richard C. et Andreux F., *ANALUSIS*, **27**, 5, 387-390, (1999).
- [230] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P. et Ross A.B., *J. Phys. Chem. Ref, Data*, **17**, 513-886, (1988).
- [231] Russel G. A., *J. AM. Chem.*, **79**, 3871, (1957).
- [232] Mendhall G. D., Quinga E. M. Y., *Int. J. Chem.*, **17**, 1187, (1985).

## RESUME

L'isoproturon [3-(4-isopropyl phényle)-1,1-diméthylurée] est un herbicide de la famille chimique des phénylurées substituées, il est sélectif et largement utilisé contre les mauvaises herbes dans les secteurs agricoles et non agricoles.

La photodégradation de IP a été étudiée dans différents systèmes où les radicaux hydroxyles, espèces très oxydantes, sont majoritairement formés : en présence de particules de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, de complexes aqueux de fer ferrique et dans le système combiné fer (III)- $\text{TiO}_2$ .

Les cinétiques de disparitions de IP ( $10^{-4}$  M) dans une solution aqueuse en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) irradiée à 365 nm s'accélère par ajout des accepteurs d'électrons comme le peroxyde d'hydrogène et les anions persulfates dans tout le domaine de concentration : ( $10^{-4}$  M- $10^{-2}$  M). La présence des ions chlorures, sulfates et nitrates augmente légèrement les taux de dégradations. Il s'est avéré que le Degussa P25 est meilleur que les  $\text{TiO}_2$  de la série Tiona et que l'oxydation par les radicaux hydroxyle est la voie la plus importante de la dégradation.

Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation (254 nm ou 365 nm), la dégradation de IP est plus rapide par  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (Photo-Fenton) que par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton).

Les espèces monomères  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  ne sont pas les seules qui contrôlent la vitesse de dégradation du polluant. En effet il faut aussi tenir compte de la présence des espèces dimères et /ou du complexe monomère  $\text{Fe}^{3+}$ . La dégradation de IP photoinduite par les sels de fer (III) est très efficace et s'améliore avec la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  jusqu'à une valeur limite ( $10^{-3}$  M).

L'efficacité du système fer (III) est augmentée par ajout d'une petite quantité de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 ( $20 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Les chromatogrammes de la dégradation montrent les mêmes photoproduits en présence de  $\text{TiO}_2$  et /ou sels de fer. L'analyse LC/MS réalisée par ionisation en mode positif. Les sous produits majoritaires sont ceux issus de l'oxydation sur le cycle aromatique en position *ortho* et *méta* et l'oxydation de la chaîne urée donnant le composé diméthylé et le composé formyle. Les mécanismes réactionnels ont été proposés.

### **Mots Clés :**

Isoproturon (IP); Photodégradation ; Radicaux hydroxyle ;  $\text{TiO}_2$ ; Fer ; Réactif de Fenton ; peroxyde d'hydrogène; photoproduits ; Mécanisme réactionnel.