

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre : .....  
Série : .....

# **THÈSE**

Présentée pour obtenir le diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE**

**OPTION**

**Chimie Analytique, Physique et Environnement**

**DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE  
DU 1-NAPHTOL EN PRESENCE D'OXYDE DE FER  
NATUREL CHROMOPHORE ET DE TiO<sub>2</sub>  
EN SOLUTION AQUEUSE**

PAR

**M<sup>me</sup> Lamia MAMMERI**

**Devant le Jury :**

<b>Président</b>	<b>Pr. Kamel Ezzine DJEBBAR</b>	<b>Université des Frères Mentouri Constantine</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>Pr. Tahar SEHILI</b>	<b>Université des Frères Mentouri Constantine</b>
<b>Examineur</b>	<b>Pr. Miguel DE LA GUARDIA</b>	<b>Université de Valence - Espagne</b>
<b>Examineur</b>	<b>Pr. Ahmed BEKKA</b>	<b>Université USTO Oran</b>
<b>Examineur</b>	<b>Pr. Sabir HAZOURLI</b>	<b>Université Badji Mokhtar Annaba</b>
<b>Examineur</b>	<b>Pr. Razika ZOUAGHI</b>	<b>Université des Frères Mentouri Constantine</b>

**Soutenue publiquement le 09 Février 2016**

A mes très chers parents  
A mon mari Yanis  
A la mémoire de mon frère Zinedine  
A mes frères Nadjib, Walid et Ayoub  
A ma nièce Nada et mon neveu Mohamed  
A tous ceux qui me sont chers

*Merci* 

## Remerciements

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

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Monsieur T. Sehili, directeur du LSTE, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir bien voulu diriger ce travail. Je le remercie bien entendu pour sa vision singulière de la recherche et du travail de doctorant: la confiance qu'il m'a apportée et l'autonomie qu'il m'a laissée pour réaliser un travail personnel. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour sa disponibilité et qu'il trouve ici mon estime pour sa grande personne ainsi que mon profond respect.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur K. Djebbar, Professeur à l'Université des Frères Mentouri de Constantine, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner et de présider ce jury.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur M. De La Guardia, Professeur à l'Université de Valence – Espagne en acceptant d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Que Monsieur A. Bekka, Professeur à l'Université USTO - Oran veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur S. Hazourli, Professeur à l'Université Badji Mokhtar de Annaba pour avoir bien voulu examiner cette thèse.

Je suis très honorée de la présence de Mme R. Zouaghi, Professeur à l'Université des Frères Mentouri de Constantine dans ce jury et je la remercie vivement d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier mes collègues du laboratoire LSTE pour leurs encouragements et leur aide. Je pense particulièrement à Nassira, Sihem et Wassila pour leur soutien moral et physique. Merci à toute l'équipe d'avoir été là quand j'en avais le plus besoin.

# Sommaire

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I : synthèse bibliographique</b>	
<b>I.1. Les procédés d'oxydation avancée.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2. La photolyse directe .....</b>	<b>7</b>
<b>I.3. Couplage H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV .....</b>	<b>8</b>
<b>I.4. La photocatalyse hétérogène par les semiconducteurs .....</b>	<b>8</b>
I.4.1. La photocatalyse par TiO <sub>2</sub> .....	11
I.4.2. La photocatalyse par les oxydes de fer .....	13
I.4.2.1. Structure et propriétés des oxydes de fer .....	13
I.4.2.1.1. L'hématite ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	17
I.4.2.1.2. La goethite ( $\alpha$ -FeOOH) .....	18
I.4.2.2. Propriétés de surface des oxydes de fer .....	19
I.4.2.3. Adsorption des composés organiques et inorganiques sur les oxydes de fer.....	23
I.4.2.3.1. Généralités sur l'adsorption.....	23
I.4.2.3.2. Le modèle de Langmuir.....	25
I.4.2.3.3. Le modèle de Freundlich .....	26
I.4.2.3.4. Synthèse bibliographique .....	27
I.4.2.4. Dissolution des oxy(hydroxy)des de fer en solution.....	29
I.4.2.4.1. Les mécanismes de dissolution des oxydes de fer.....	29
I.4.2.4.2. Facteurs affectant le processus de dissolution.....	33
I.4.2.4.3. Résultats antérieurs relatifs à la dissolution des oxydes de fer .....	34
I.4.2.5. Photoréactivité des oxydes de fer.....	38
<b>I.5. Les procédés Fenton et photo-Fenton.....</b>	<b>39</b>
<b>I.6. Les oxydes de fer utilisés dans les processus Fenton et photo-Fenton.....</b>	<b>41</b>
I.6.1. Fenton et photo-Fenton avec les oxydes de fer en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	43
I.6.1.1. Décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence des oxydes de fer .....	43
I.6.1.2. Oxydation des contaminants organiques dans le système oxyde de fer/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	45
I.6.2. Fenton et photo-Fenton avec les oxydes de fer en présence des acides carboxyliques	48

I.6.2.1. Procédé oxyde de fer/oxalate/UV .....	50
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>53</b>

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

<b>II.1. Réactifs et solvants.....</b>	<b>64</b>
<b>II.2. Préparation des solutions .....</b>	<b>65</b>
<b>II.3. Dispositif d'irradiation.....</b>	<b>66</b>
II.3.1. Irradiations en enceinte.....	66
II.3.1.1. Irradiation monochromatique à 254 nm.....	66
II.3.1.2. Irradiation monochromatique à 365 nm.....	67
II.3.2. Irradiation en lumière solaire.....	68
<b>II.4. Démarche expérimentale.....</b>	<b>69</b>
II.4.1. Etude d'adsorption .....	69
II.4.2. Photo-oxydation en milieu homogène.....	69
II.4.3. Photo-oxydation en milieu hétérogène.....	69
<b>II.5. Méthodes de dosage chimique .....</b>	<b>70</b>
II.5.1. Dosage du Fe(II).....	70
II.5.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène .....	71
II.5.3. Demande chimique en oxygène (DCO).....	71
<b>II.6. Techniques analytiques .....</b>	<b>73</b>
II.6.1. Méthodes d'analyse des solutions liquides.....	73
II.6.1.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible .....	73
II.6.1.2. Chromatographie liquide à haute performance HPLC.....	73
II.6.2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs solides .....	74
II.6.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	74
II.6.2.2. Diffractométrie de rayons X (DRX) .....	74
II.6.2.3. Microanalyse (EDAX).....	74
II.6.2.4. Fluorescence X.....	74
II.6.2.5. Spectroscopie d'absorption IR.....	74
II.6.2.6. Spectroscopie d'absorption UV-visible .....	75
II.6.2.7. Mesure de la surface spécifique (BET).....	75

<b>II.7. Caractérisation du polluant en solution aqueuse.....</b>	<b>75</b>
II.7.1. Propriétés physico-chimiques du 1-naphtol .....	75
II.7.2. Propriétés spectrophotométriques du 1-naphtol .....	76
II.7.3. Détermination du pK <sub>a</sub> .....	78
<b>II.8. Caractérisation des oxy(hydroxy)des de fer(III) utilisés.....</b>	<b>79</b>
II.8.1. Le minerai naturel (MN).....	79
II.8.1.1. Situation du gite .....	79
II.8.1.2. Nature minéralogique.....	80
II.8.1.3. Préparation du minerai naturel.....	80
II.8.1.4. Morphologie.....	81
II.8.1.5. Diffraction de rayons X (DRX) .....	81
II.8.1.6. Analyse dispersive en énergie des rayons X (EDAX) .....	83
II.8.1.7. Fluorescence X (XRF) .....	84
II.8.1.8. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....	84
II.8.1.9. Spectroscopie UV-visible.....	85
II.8.1.10. Surface spécifique (BET).....	85
II.8.1.11. Point de charge nulle pH <sub>PZC</sub> .....	86
II.8.2. La goethite $\alpha$ -FeO(OH).....	86
II.8.2.1. Synthèse de la goethite.....	86
II.8.2.2. Analyse dispersive en énergie des rayons X (EDAX) .....	87
II.8.2.3. Diffraction de rayons X (DRX) .....	88
II.8.2.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....	88
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>90</b>

### **Chapitre III : Phototransformation du 1-naphtol en milieu homogène**

<b>III.1. Phototransformation directe du 1-NP .....</b>	<b>91</b>
III.1.1. Etude thermique .....	91
III.1.2. Photolyse à 254 nm .....	91
III.1.2.1. Etude spectrophotométrique .....	92
III.1.2.2. Etude cinétique .....	92
III.1.2.3. Influence de la concentration initiale du 1-NP.....	93
III.1.2.4. Influence de l'intensité lumineuse.....	94

III.1.3. Photolyse à 365 nm .....	95
III.1.3.1. Etude cinétique .....	95
III.1.3.2. Effet du pH sur la photolyse du 1-NP à 365 nm.....	96
III.1.4. Irradiation en lumière solaire .....	97
III.1.5. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la photolyse du 1-NP .....	98
III.1.6. Conclusion.....	99
<b>III.2. Phototransformation du 1-NP par couplage H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV<sub>254 nm</sub>.....</b>	<b>99</b>
III.2.1. Caractéristiques spectrophotométriques du peroxyde d'hydrogène.....	100
III.2.2. Oxydation du 1-NP par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité.....	100
III.2.3. Oxydation du 1-NP par couplage H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	101
III.2.3.1. Influence du pH .....	103
III.2.3.2. Influence de la longueur d'onde d'irradiation .....	104
III.2.4. Conclusion.....	105
<b>III.3. Procédé de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) .....</b>	<b>105</b>
III.3.1. Influence de la concentration initiale en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dans le système de Fenton .....	106
III.3.2. Influence de la concentration initiale en Fe(II) dans le système de Fenton .....	107
III.3.3. Conclusion.....	108
<b>III.4. Comparaison des performances des procédés étudiés en milieu homogène .....</b>	<b>108</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>109</b>

## **Chapitre IV :Phototransformation du 1-naphtol en milieu hétérogène**

<b>IV.1. Photodégradation du 1-naphtol par le TiO<sub>2</sub> en suspension aqueuse .....</b>	<b>111</b>
IV.1.1. Caractéristique du photocatalyseur TiO <sub>2</sub> .....	111
IV.1.2. Adsorption du 1-naphtol sur le bioxyde de titane à l'obscurité .....	111
IV.1.2.1. Equilibre d'adsorption.....	111
IV.1.3. Disparition du 1-naphtol dans le système TiO <sub>2</sub> /UV <sub>365 nm</sub> .....	112
IV.1.3.1. Apport de la photolyse directe à la photocatalyse à 365 nm .....	112
IV.1.3.2. Influence de la nature du catalyseur .....	114
IV.1.3.2.1. Adsorption sur les TiO <sub>2</sub> Tiona PC.....	114
IV.1.3.2.2. Efficacité des catalyseurs sous irradiation UV .....	115
IV.1.3.3. Influence de la masse de TiO <sub>2</sub> sur la photocatalyse du 1-NP.....	116
IV.1.3.4. Influence de la concentration initiale du 1-NP sur la photocatalyse du 1-NP...117	

VI.1.3.4.1. Approche cinétique de pseudo-premier ordre.....	118
VI.1.3.4.2. Etude du modèle Langmuir-Hinshelwood.....	120
IV.1.3.5. Influence du pH initial.....	121
IV.1.3.6. Influence de l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	122
IV.1.3.7. Influence de l'ajout d'un piège à radicaux hydroxyle.....	124
IV.1.4. Traitement photocatalytique solaire.....	125
IV.1.5. La minéralisation.....	127
IV.1.6. Conclusion .....	128
<b>IV.2. Comportement du minerai naturel en suspensions en solution aqueuse .....</b>	<b>129</b>
IV.2.1. Stabilité du minerai naturel à pH naturel .....	129
IV.2.2. Stabilité du minerai naturel en fonction du pH du milieu.....	130
IV.2.3. Conclusion .....	132
<b>IV.3. Etude du système 1-NP – minerai naturel en suspension aqueuse.....</b>	<b>132</b>
IV.3.1. Etude thermique du système 1-NP – minerai naturel .....	132
IV.3.1.1. Etude par spectrophotométrie UV-Visible .....	132
IV.3.1.2. Etude par chromatographie liquide .....	133
IV.3.1.3. Formation du Fe(II).....	134
IV.3.1.4. Influence du pH sur la réaction thermique .....	134
IV.3.1.5. Détermination du temps de contact d'adsorption .....	136
IV.3.1.6. Isothermes d'adsorption.....	137
IV.3.1.7. Conclusion.....	138
IV.3.2. Etude photochimique du système 1-NP – MN.....	139
VI.3.2.1. Cinétique de dégradation photocatalytique du 1-NP ( $\lambda = 365$ nm).....	139
IV.3.2.2. Influence de la masse du minerai naturel .....	141
IV.3.2.3. Influence de la concentration initiale du 1-NP.....	142
IV.3.2.4. Influence du pH.....	143
IV.3.2.5. Influence de l'oxygène .....	144
IV.3.2.6. Mise en évidence de la contribution des radicaux HO <sup>•</sup> : Influence du t-BuOH	145
IV.3.2.7. Dégradation de 1-NP photoinduite par d'autres oxy(hydroxy)des de fer(III)...	146
IV.3.2.8. Exposition en lumière naturelle.....	147
IV.3.2.9. Minéralisation de 1-NP .....	147

IV.3.2.10. Conclusion.....	148
<b>IV.4. Comparaison entre l'efficacité du TiO<sub>2</sub> et du MN .....</b>	<b>149</b>
IV.4.1. Sous irradiation UV <sub>365 nm</sub> .....	149
IV.4.2. Sous irradiation solaire .....	150
<b>IV.5. Conclusion .....</b>	<b>151</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>152</b>
<b>Chapitre V : Activation du minerai naturel par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et par l'acide oxalique</b>	
<b>V.1. Activation du minerai naturel par le peroxyde d'hydrogène .....</b>	<b>157</b>
V.1.1. Etude du système MN – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en absence de lumière.....	157
V.1.1.1. Dissolution du MN en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à pH libre (8,3).....	157
V.1.1.2. Dissolution du MN en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à pH acide (2,5).....	158
V.1.1.3. Le dosage de Fe(II).....	159
V.1.2. Etude thermique du système 1-NP – MN – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	159
V.1.3. Etude photochimique du système 1-NP – MN – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	161
V.1.3.1. Influence de la concentration initiale du MN .....	162
V.1.3.2. Influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène .....	162
V.1.3.3. Influence du pH initial.....	163
V.1.3.4. Mise en évidence de la contribution des radicaux HO• : Influence du t-BuOH .	165
V.1.3.5. Influence de la nature de l'oxy(hydroxy)de de fer(III).....	165
V.1.3.6. Exposition en lumière naturelle .....	168
V.1.3.7. Comparaison de l'efficacité des procédés sous irradiation solaire.....	169
V.1.3.8. Minéralisation du 1-NP.....	170
V.1.3.9. Conclusion.....	170
<b>V.2. Activation du MN par les acides carboxyliques.....</b>	<b>171</b>
V.2.1. Photodégradation du 1-NP dans le système MN – carboxylate .....	171
V.2.2. Formation du fer(II) .....	172
<b>V.3. Activation du MN par l'acide oxalique.....</b>	<b>173</b>
V.3.1. Dissolution du minerai naturel par l'acide oxalique .....	173
V.3.1.1. Effet de la concentration de l'acide oxalique .....	174
V.3.1.2. Effet de la température .....	175
V.3.1.3. Effet de la lumière UV.....	176

V.3.2. Photodissolution du minerai naturel par l'acide oxalique .....	177
V.3.2.1. Effet de l'addition d'ions ferreux.....	178
V.3.2.2. Effet de la concentration de l'acide oxalique .....	179
V.3.2.3. Effet du pH .....	182
V.3.2.4. Effet de la température .....	183
V.3.2.5. Conclusion .....	184
V.3.3. Etude thermique du system 1-NP – MN – oxalate.....	186
V.3.4. Etude photochimique du système 1-NP – MN – oxalate .....	186
V.3.4.1. Influence de la masse du MN .....	188
V.3.4.2. Influence de la concentration initiale du 1-NP .....	189
V.3.4.3. Influence de la concentration initiale d'acide oxalique .....	190
V.3.4.3.1. Formation du fer(II) .....	192
V.3.4.3.2. Evolution de la valeur du pH initial .....	193
V.3.4.4. Contribution relative HO <sup>*</sup> / h <sup>+</sup> .....	194
V.3.4.5. Influence du pH initial .....	195
V.3.4.6. Influence de l'oxygène .....	196
V.3.4.7. Influence de la température .....	198
V.3.4.8. Influence de différents anions inorganiques .....	199
V.3.4.8.1. Influence des ions chlorures et sulfates .....	199
V.3.4.8.2. Influence des ions bicarbonates/carbonates .....	201
V.3.4.9. Influence des cations métalliques .....	203
V.3.4.10. Influence de la nature de l'oxy(hydroxy)de de fer(III).....	204
V.3.4.11. Influence de l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	205
V.3.4.12. Exposition en lumière solaire .....	206
V.3.4.13. Minéralisation du 1-NP.....	207
V.3.4.14. Conclusion .....	208
<b>V.4. Comparaison des performances des procédés étudiés en milieu hétérogène .....</b>	<b>209</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>211</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>215</b>

## Liste des abréviations

POA	: Procédés d'Oxydation Avancé
Eq	: Equation
UV	: Ultra-Violet
BV	: Bande de Valence
BC	: Bande de Conduction
$E_{bg}$	: Énergie de la bande gap
$\lambda_{bg}$	: Longueur d'onde minimale nécessaire pour la photoexcitation
nm	: nanomètre
$E^\circ$	: Potentiel standard d'oxydo-réduction
eV	: électronvolt
DP-25	: Le dioxyde de titane Degussa P25
$e^-$	: Électron
$h^+$	: Trou positif
pK <sub>a</sub>	: Constante d'acidité
PZC	: Point de Charge Zéro
1-NP	: 1-Naphtol
MN	: Minerai Naturel
HPLC	: Chromatographie Liquide à Haute Performance
DL <sub>50</sub>	: Dose Létale 50
$\lambda$	: Longueur d'onde
$\epsilon$	: Coefficients d'extinction molaire
cm	: Centimètre
L	: Litre
M	: Mole / Litre
mM	: Millimole
min	: Minute
h	: Heure
$M^{-1}.s^{-1}$	: Litre / Mole seconde
$C_0$	: Concentration initiale du substrat

$C_t$	: Concentration du substrat en solution à l'instant t
R	: Rendement d'élimination
I	: Intensité lumineuse
V	: Volume de la solution
m	: Masse d'adsorbant
$C_e$	: Concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption
$K_L$	: Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir
$K_f$	: Constante d'équilibre d'adsorption de Freundlich
1/n	: Facteur d'hétérogénéité
$q_e$	: Capacité d'adsorption à l'équilibre
$q_m$	: Capacité maximale d'adsorption
DRX	: Diffraction des Rayons X
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
IR	: Spectroscopie Infrarouge
EDAX	: Analyse dispersive en énergie des rayons X
XRF	: Fluorescence X
L	: Ligant
T	: Température
$V_0$	: Vitesse initiale
$t_{1/2}$	: Temps de demi-vie
$R^2$	: Coefficients de corrélation
$k_r$	: Constante de vitesse de réaction
$K_{LH}$	: Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood sous irradiation
$K_{app}$	: Constante de vitesse apparente
t-BuOH	: tertiobutanol
DCO	: Demande Chimique en Oxygène
$C_{ox}^0$	: Concentration initiale en acide oxalique
EDTA	: Acide éthylènediaminetétraacétique
IDA	: Acide iminodiacétique
HIDA	: Acide N-(2-hydroxyéthyl)-iminodiacétique

## Introduction générale

La pollution de l'eau et l'insuffisance des ressources énergétiques dans le monde constituent deux défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Les rejets domestiques et industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Cette contamination modifie la qualité de l'eau dans l'environnement. Les polluants aquatiques courants incluent : des colorants textiles, des alcanes, des halogéncanes, des composés aliphatiques, des alcools, des acides carboxyliques, des composés aromatiques, des détergents et agents tensio-actifs, des déchets agricoles comme les pesticides [1], [2] et des composés inorganiques comme les métaux lourds. Ces deux contaminants organiques et inorganiques peuvent entraîner des effets néfastes pour l'environnement et pour la santé humaine.

Beaucoup de contaminants sont tellement toxiques qu'ils peuvent causer des problèmes de santé chez l'homme à l'état de traces. La pollution de l'eau réduit également la quantité disponible des ressources en eau douce. En effet, le manque d'eau douce est déjà une réalité dans de nombreux pays en développement. Les Nations Unies, prévoient que les deux tiers de la population mondiale vivront dans des régions pauvres en eau d'ici 2025 [3]. Les principales raisons de la pénurie de l'eau sont provoquées notamment par la croissance de la population mondiale, la surexploitation de l'eau ainsi que sa pollution et le changement climatique.

Pour résoudre ce problème, l'eau contaminée doit être traitée et réutilisée. Le traitement de l'eau est basé sur divers procédés mécaniques, biologiques, physiques et chimiques. Après la filtration et l'élimination des particules en suspension (traitement primaire), vient le traitement biologique (traitement secondaire). Malheureusement, il existe certains produits, appelés bio-récalcitrants (non biodégradables), pour lesquels beaucoup de processus non-réactifs mais efficaces sont nécessaires, tels que le décapage d'air, l'adsorption sur charbon actif granulé, l'incinération, l'ozonation et l'oxydation (traitement tertiaire). Ces procédés visent à traiter les eaux usées. Certaines de ces technologies, telles que l'adsorption et la filtration, introduisent des problèmes car ces dernières concentrent les polluants et les transfèrent à d'autres phases. Alors, la difficulté est donc de savoir comment éliminer correctement les nouveaux flux de polluants. Pour que le traitement soit efficace, la minéralisation complète et la dégradation de tous les contaminants organiques et inorganiques de l'eau et des eaux usées, sont nécessaires. En effet, la gestion des produits chimiques toxiques avec une législation environnementale stricte encourage

le développement de procédés propres et la chimie verte en éliminant les polluants avant qu'ils ne soient rejetés dans l'environnement.

Le fort potentiel du traitement tertiaire appelé Procédés d'Oxydation Avancée (POA) pour la dégradation des composés organiques bio-récalcitrants dans les eaux usées est aujourd'hui universellement reconnu. De nombreux chercheurs à travers le monde consacrent leurs efforts pour le développement de ces processus [4], [5]. Les POA sont tous caractérisés par la même entité chimique très réactive: la formation *in situ* des radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) qui possède un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Un attribut essentiel des radicaux hydroxyle est leur très faible sélectivité. En effet, ces radicaux peuvent pratiquement détruire tous les contaminants organiques présents dans l'eau. Ils peuvent même détruire les polluants qui ne se prêtent pas à des traitements biologiques [6]. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en  $\text{CO}_2$  et autres composés minéraux tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc. Les POA incluent des procédés d'oxydation en phase homogène ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton),  $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2, \dots$ ), des procédés photochimiques (UV,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ , photo-Fenton,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}, \dots$ ), des procédés électrochimiques directs et indirects et des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électrons, ...).

Parmi les axes de recherche du Laboratoire des Science et Technologies de l'Environnement (LSTE) de Constantine, la photocatalyse hétérogène et les oxydations Fenton et photo-Fenton font l'objet de plusieurs travaux.

La photocatalyse hétérogène de semiconducteur est considérée comme une stratégie prometteuse pour la collecte de l'énergie solaire en tant que source gratuite et pour la décomposition des contaminants organiques dans l'eau. Ce processus pourrait s'appliquer avec succès en Algérie où la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 2500 heures par an [7].

Le  $\text{TiO}_2$  est aujourd'hui le photocatalyseur le plus largement utilisé. Cependant, sa largeur d'énergie de bande gap, d'environ 3,2 eV, signifie que seulement 5% du spectre solaire peuvent être utilisés comme source de lumière [8], [9]. L'oxyde de fer est un bon candidat potentiel pour la photocatalyse. Ce matériau est stable, moins cher et respecte l'environnement. En plus, sa bande gap est suffisamment petite (2,2 eV) [10] pour absorber 45% de la radiation solaire incidente.

L'oxydation photo-Fenton semble particulièrement efficace avec un maintien du fer en activité grâce à la photoréduction du fer ferrique et l'utilisation d'un oxydant puissant et non toxique à faible concentration. L'inconvénient principal vient des post-traitements : la neutralisation vu

l'acidité nécessaire en oxydation Fenton ( $\text{pH} < 3$  en général) et l'élimination du fer en solution jusqu'aux normes de rejet.

L'objectif des travaux de recherche de notre laboratoire est le développement des procédés durables, économiquement viables avec le moins de répercussions environnementales possibles. Nous avons opté pour la photocatalyse par du fer solide (photo-Fenton hétérogène), ce qui permet une récupération aisée du catalyseur et devrait réduire la pollution en fer dissout. L'autre grand avantage potentiel serait de pouvoir éviter l'acidification du milieu et sa neutralisation ultérieure, si on met en œuvre des catalyseurs au fer actifs au pH naturel de l'effluent.

L'objectif de ce travail de thèse est de montrer l'efficacité d'un catalyseur de fer (minerai naturel comportant principalement  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), si possible sans acidification, pour photoinduire la dégradation d'un polluant organique (1-naphtol). Nous nous intéressons par la suite à déterminer les conditions optimales de dégradation en solution synthétique en vue d'une application à la dépollution d'un effluent réel.

Ce travail est structuré en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui rassemble les différents procédés d'oxydation avancée utilisés dans cette étude, les mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle, les réactions prépondérantes intervenant dans la photolyse, le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , la photocatalyse hétérogène mettant en œuvre des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane et d'oxyde de fer(III) et dans le procédé Fenton et photo-Fenton. Nous présentons également un aperçu sur l'utilisation des oxydes de fer dans les processus Fenton et photo-Fenton hétérogènes soit en présence du peroxyde d'hydrogène ou en présence des acides carboxyliques, particulièrement l'acide oxalique.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales tant pour l'analyse que pour l'étude des réactions. L'analyse est le point crucial aussi bien sur les liquides que sur les solides mis en œuvre. En phase liquide, la quantification du polluant repose sur la chromatographie (HPLC/UV) et la mesure de la DCO (demande chimique en oxygène). La dissolution du fer est suivie par dosage complexométrique pour évaluer la part due à la phase homogène des performances dans la phase hétérogène. Les solides sont caractérisés par diverses techniques telles que DRX, EDAX et IR. L'appareillage pour étudier l'évolution des réactions, avec ou sans irradiation UV, et le protocole expérimental sont également décrits.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats de la dégradation du 1-naphtol en phase homogène par le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) et les différents procédés photochimiques (UV et UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Le chapitre IV détaillera l'étude de la dégradation photocatalytique du 1-naphtol en phase hétérogène mettant en œuvre des semiconducteurs à base de dioxyde de titane et d'oxyde de fer(III). Les résultats cinétiques obtenus en faisant varier plusieurs paramètres (concentration initiale du substrat, concentration initiale du catalyseur, pH et irradiation solaire) seront présentés et discutés. Ce chapitre comporte une comparaison de l'efficacité des deux semiconducteurs étudiés.

L'essentiel des résultats de notre étude est détaillé dans le chapitre V. Suite à la faible performance du minerai naturel (MN), nous avons procédé à l'amélioration du système 1-NP – MN par l'introduction du peroxyde d'hydrogène et de l'acide oxalique dans le mélange. Le couplage du rayonnement ultra-violet et le MN avec le peroxyde d'hydrogène ou l'acide oxalique donnera le like-photo-Fenton qui améliore nettement l'efficacité du système. Le choix de ces activateurs est justifié par le fait que ces derniers peuvent se trouver naturellement dans l'environnement.

Enfin, Nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

**Références bibliographiques**

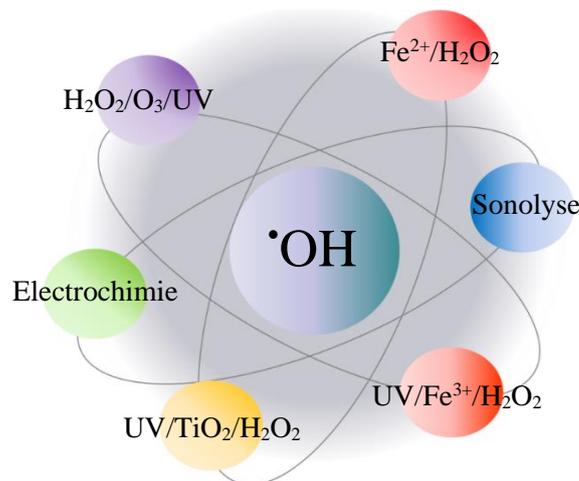
- [1] A. Vidal, « Developments in solar photocatalysis for water purification », *Chemosphere*, vol. 36, n° 12, p. 2593-2606, mai 1998.
- [2] D. Bahnemann, « Photocatalytic water treatment: solar energy applications », *Photocatalysis*, vol. 77, n° 5, p. 445-459, nov. 2004.
- [3] J. Ganoulis, *Risk Analysis of Water Pollution*. John Wiley & Sons, 2009.
- [4] S. M. Rodríguez, J. Blanco Gálvez, et C. A. Estrada Gasca, « Photocatalysis », *Photocatalysis*, vol. 77, n° 5, p. 443-444, nov. 2004.
- [5] M. I. Franch, J. A. Ayllón, J. Peral, et X. Domènech, « Fe(III) photocatalyzed degradation of low chain carboxylic acids: implications of the iron salt », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 50, n° 2, p. 89-99, juin 2004.
- [6] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 51-59, oct. 1999.
- [7] « L'énergie Solaire ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.sundous.com/Energie.html>. [Consulté le: 24-nov-2015].
- [8] S. Karvonen et R.-J. Lamminmäki, « Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase », *Solid State Sci.*, vol. 5, n° 8, p. 1159-1166, août 2003.
- [9] J. C. Colmenares, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, et F. J. Urbano, « Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 306, p. 120-127, juin 2006.
- [10] R. M. Cornell et U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd, Completely Revised and Extended Edition edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

# Chapitre I

## Synthèse bibliographique

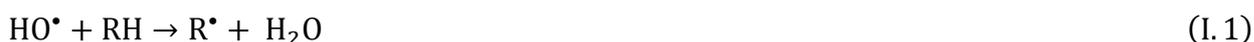
### I.1. Les procédés d'oxydation avancée

Durant ces dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de dépollution des eaux ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Les POA sont basés sur la formation in situ et l'utilisation des espèces radicalaires (en particulier les radicaux hydroxyles) très oxydantes et non sélectives. Ces dernières peuvent être produites par différents procédés [1–5]: chimique, photochimique, sonochimiques ou électrochimique (figure I.1).



**Figure I.1** : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Les radicaux oxydatifs générés (tels que  $\cdot\text{OH}$ ) sont capables d'attaquer les polluants organiques avec des constantes de vitesse généralement dans l'ordre de  $10^8$ - $10^{10}$   $\text{M s}^{-1}$  [6], conduisant à la formation des acides aliphatiques, puis à la minéralisation (Eq. I.4). Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles et des substrats organiques (RH, PhX, RX) sont classées comme des réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène (Eq. I.1), d'addition sur une liaison insaturée (Eq. I.2) et de transfert d'électrons (Eq. I.3) [7].

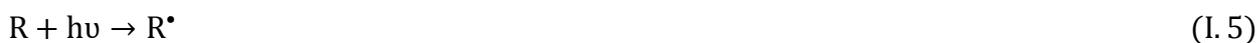


Au cours de cette synthèse bibliographique nous développerons plus particulièrement le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , la photocatalyse en présence d'un semi-conducteur et le processus like-photo-Fenton en phase hétérogène qui ont fait l'objet de ce travail de recherche.

Avant d'entamer nos expériences avec les POA, une étude sur la photolyse directe du 1-naphtol à différentes longueurs d'onde (254 nm, 365 nm et rayonnement solaire) a été réalisée.

## I.2. La photolyse directe

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Généralement, le composé irradié réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (Eqs. I.5 - I.7). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents.



L'irradiation d'une molécule dans le domaine de son spectre d'absorption s'accompagne de diverses transitions électroniques entre les orbitales moléculaires liantes, non-liantes et anti-liantes. Elles sont du type :  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ .

Les énergies mises en jeu par ces transitions, varient entre 300 et 600  $\text{kJ mole}^{-1}$ . Elles peuvent engendrer la rupture de liaisons telles que :

C—H (412 kJ mol<sup>-1</sup>), C—C (345 kJ mol<sup>-1</sup>), C—Cl (338 kJ mol<sup>-1</sup>),  
C—O (357 kJ mol<sup>-1</sup>), C—S (272 kJ mol<sup>-1</sup>).

La vitesse de photodégradation des composés organiques dépend principalement de l'intensité de la lumière absorbée, du coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'irradiation, du rendement quantique de la réaction et des conditions opératoires utilisées (pH, solvants...).

Le traitement des polluants organiques par photolyse directe est limité par les difficultés auxquelles est confrontée cette technique, comme les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin est dû à l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.

### I.3. Couplage H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans le milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles.

Le rayonnement UV à des longueurs d'ondes inférieures à 360 nm provoque la décomposition du peroxyde d'hydrogène qui génère des radicaux hydroxyle [8], [9] :



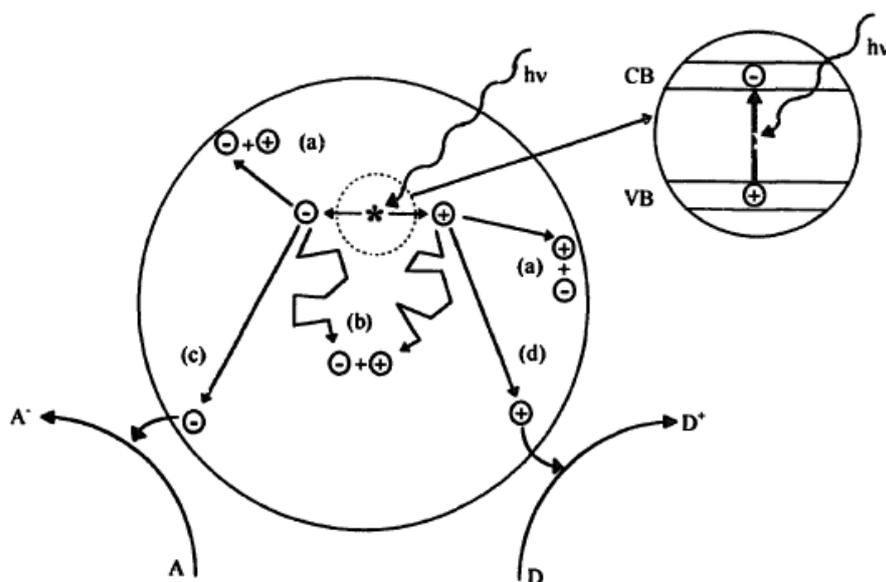
La production des radicaux est affectée par les conditions du milieu tel que la température, le pH, la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la présence de consommateurs de radicaux (carbonate, bicarbonate et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lui-même en forte concentration [10]).

### I.4. La photocatalyse hétérogène par les semiconducteurs

La dégradation naturelle des polluants organiques dans l'environnement par photolyse directe est un processus très lent. Pourtant, il est intéressant d'utiliser l'énergie solaire comme procédé de dépollution. Ainsi est venue l'idée de mettre en place des méthodes de dépollution utilisant le rayonnement UV et des espèces actives photoinduites capables de générer des réactions de dégradation oxydante efficace et rapide. Les semi-conducteurs ont été utilisés pour accélérer le processus de la photodécomposition des polluants organiques. Par coutume, le processus et les semi-conducteurs correspondants utilisés sont appelés photocatalyse et photocatalyseurs, respectivement.

Les électrons dans les semi-conducteurs ont une caractéristique importante : ils n'ont pas des niveaux d'énergie discrets; ils présentent des bandes avec une énergie continue. La structure électronique des matériaux solides peut être décrite en termes de niveaux d'énergie des électrons dont sont si proches qu'ils peuvent former un continuum de bandes d'énergie.

Les semiconducteurs ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc.) peuvent agir comme sensibilisateurs pour les processus d'oxydoréduction induits par la lumière en raison de leur structure électronique, qui se caractérise par une bande de valence remplie (BV) et une bande de conduction vide (BC). Les deux bandes sont séparées par un intervalle d'énergie propres à chaque semi-conducteur appelée la bande gap ( $E_{bg}$ ). Lorsque le semiconducteur est irradié par une source lumineuse suffisante dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de sa bande gap ( $h\nu \geq E_{bg}$ ), le photon est absorbé et un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), donnant lieu à la formation d'une paire électron-trou [11] (voie (a) de la figure I.2).



**Figure I.2 :** Représentation des différents mécanismes impliqués dans la photocatalyse [12].

Ces charges sont séparées de manière aléatoire à la surface du catalyseur. Quand ils atteignent la surface de semiconducteur, ils peuvent se recombiner générant de la chaleur, se retrouvent piégés dans un état de surface métastable, ou impliquer dans les réactions de transfert d'électrons avec d'autres espèces en solution. Le trou  $h^+$  formé réagit directement avec un donneur d'électrons ( $D_{ads}$ ) ou avec de l'eau pour produire les radicaux  $\cdot\text{OH}$  qui réagissent avec les polluants dans la solution autour des particules de semiconducteur (voie (d) de la figure I.2). L'électron  $e^-$  réagit avec un accepteur d'électrons ( $A_{ads}$ ) ou réduit l'oxygène adsorbé pour former

des radicaux superoxyde  $O_2^{\bullet-}$  (voie (c) de la figure I.2). Cette réaction limite la recombinaison des charges. En absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, on assiste à la recombinaison trou/électron qui se produit très rapidement à la surface (voie (b) de la figure I.2) ou à l'intérieur de la particule du semiconducteur (voie (a) dans la figure I.2).

Ces réactions d'oxydation-réductrices peuvent totalement minéraliser et transformer les composés organiques en  $H_2O$ ,  $CO_2$  et acides minéraux. Le mécanisme décrit ci-dessus pourrait être représenté par les équations suivantes [8], [12–14] :



Certains substrats adsorbés peuvent être directement oxydés par transfert d'électrons :



Le pouvoir réducteur considérable des électrons formés leur permet de réduire certains métaux et l'oxygène dissous avec la formation du radical superoxyde  $O_2^{\bullet-}$ , Alors que les trous restants sont capable d'oxyder  $H_2O$  ou  $OH^-$  adsorbé au radicaux  $^\bullet OH$ .



De l'équation (I.9) à l'équation (I.20), la production du radical hydroxyle est apparente. C'est un oxydant très puissant ( $E^\circ = 2,8 \text{ eV}$ ) de courte durée capable d'oxyder les composés organiques présents dans l'eau [15]. La voie oxydative conduit, dans la majorité des cas, à la minéralisation complète du substrat organique en  $CO_2$  et  $H_2O$ , et dans certains cas, à un acide inorganique. Cela

conduit également à la production d'espèces intermédiaires hydroxylés avant que la minéralisation complète ne soit obtenue.

L'énergie nécessaire à l'excitation électronique dépend des caractéristiques particulières des semiconducteurs. La longueur d'onde minimale nécessaire pour la photoexcitation ( $\lambda_{E_{bg}}$ ) dépend de la largeur de la Bande Gap du photocatalyseur. Le tableau I.1 donne les énergies de la bande gap pour certains semiconducteurs populaires.

**Tableau I.1** : Énergie de la bande gap et  $\lambda_{bg}$  de divers photocatalyseurs [16].

Photocatalyseur	Bande gap (eV)	$\lambda_{bg}$	Photocatalyseur	Bande gap (eV)	$\lambda_{bg}$
Si	1,1	1127	$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	400
WSe <sub>2</sub>	1,2	1033	ZnO	3,2	388
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	564	TiO <sub>2</sub> (Anatase)	3,2	388
CdS	2,4	517	SrTiO <sub>3</sub>	3,4	365
WO <sub>3</sub>	2,7	459	SnO <sub>2</sub>	3,5	354
TiO <sub>2</sub> (rutile)	3,0	413	ZnS	3,7	335

Un autre aspect intéressant des semiconducteurs tels que TiO<sub>2</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le caractère amphotère de leur surface. En fonction du pH, une variation de la charge superficielle peut être observée. Dans des milieux aqueux, les molécules d'eau sont adsorbées à la surface et les groupes  $\equiv M-OH$  donnant le caractère amphotère de TiO<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les points de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) sur TiO<sub>2</sub> (rutile ou anatase) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont autour de 6,2 - 7 et 8 - 9,5 [17], [18] respectivement. Cela signifie qu'à un pH en dessous de cette valeur, les groupes  $\equiv M-OH$  seront protonés, chargeant positivement la surface et en permettant l'adsorption des molécules ou de surfaces chargées négativement. En revanche, au-delà de  $pH_{pzc}$ , les groupes alcool sont déprotonés, la charge négative à la surface permet l'adsorption des espèces chargées positivement.

#### I.4.1. La photocatalyse par TiO<sub>2</sub>

Beaucoup de semiconducteurs ont été testés autant que photocatalyseurs, bien que seulement le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) semble avoir les attributs requis les plus intéressants; comme la haute stabilité chimique, l'activité catalytique, le faible coût et la non toxicité [19].

Le TiO<sub>2</sub> est utilisé pour de nombreuses applications. Il est le pigment blanc le plus largement utilisé en raison de sa brillance et grâce à son indice de réfraction élevé (2,48 à 2,89). Environ 4 millions de tonnes de TiO<sub>2</sub> sont consommées chaque année dans le monde entier. Les Pigments

TiO<sub>2</sub> sont utilisés dans les peintures, les revêtements, les plastiques, les papiers, les aliments (E171), les médicaments, les cosmétiques et les dentifrices. Pour des raisons évidentes, le type de TiO<sub>2</sub> qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photoactivité du bioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules qui peuvent être dégradées par l'action photocatalytique. Dans d'autres cas, la photoactivité du TiO<sub>2</sub> joue un rôle positif : par exemple le TiO<sub>2</sub> est utilisé dans la production de matériaux autonettoyants et/ou antibactérien : vitres, armatures de tunnels, dalles en céramique et à la prévention de la formation d'odeurs.

Le TiO<sub>2</sub> existe sous trois formes cristallines principales : l'anatase, le rutile et la brookite. La brookite n'est pas utilisée en photocatalyse car elle est peu stable. L'anatase et le rutile sont les formes les plus utilisées dans le traitement photocatalytique. Néanmoins, l'anatase fournit des échantillons en général plus actifs que ceux de la forme rutile [20].

Le dioxyde de titane Degussa P25 (DP-25) est devenu un photocatalyseur standard dans les applications environnementales [12], [14], [20]. Il est produit à haute température (> 1200°C) par hydrolyse de TiCl<sub>4</sub> en présence d'hydrogène et d'oxygène. TiO<sub>2</sub> ainsi formé, est traité à l'état de vapeur afin d'éliminer le HCl formé. La pureté du TiO<sub>2</sub> 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 25 – 35 nm.

Les différents événements qui ont lieu, une fois que la lumière UV ( $\lambda < 387 \text{ nm}$ ) est absorbée par les particules de TiO<sub>2</sub> et que les électrons ( $e_{bc}^-$ ) et les trous ( $h_{bv}^+$ ) générés sont partiellement séparés, sont résumés dans les équations Eq. I.9 – Eq. I.11.

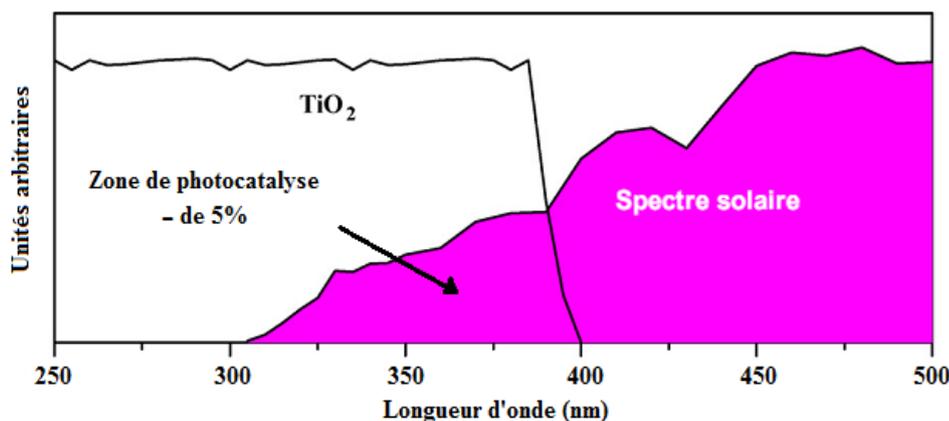
Pour éviter la recombinaison, un accepteur d'électrons doit être présent. L'oxygène moléculaire est généralement l'espèce accepteuse dans une réaction de transfert d'électrons avec le photocatalyseur (Eq. I.15). L'anion superoxyde ou sa forme protonée peut se dismuter (Eqs. I.17, I.18) pour donner le peroxyde d'hydrogène [21], [22].

En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à la recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde des trous/électrons [23].



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette

méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [24]. De plus, le  $\text{TiO}_2$  a une largeur d'énergie de bande gap (3,2 eV) signifie que seulement 5% du spectre solaire (figure I.3) peut être utilisé comme source de lumière dans une application industrielle [25], [26]. Une autre limite au développement de ce système réside dans la séparation du catalyseur de la solution, engendrant une étape supplémentaire [27].



**Figure I.3** : Comparaison des spectres d'absorption du  $\text{TiO}_2$  et d'émission solaire [28].

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semiconducteur par d'autres métaux [29–33] (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène,  $\text{Fe}^{3+}$ , ...) [34], [35] limitant la recombinaison des charges.

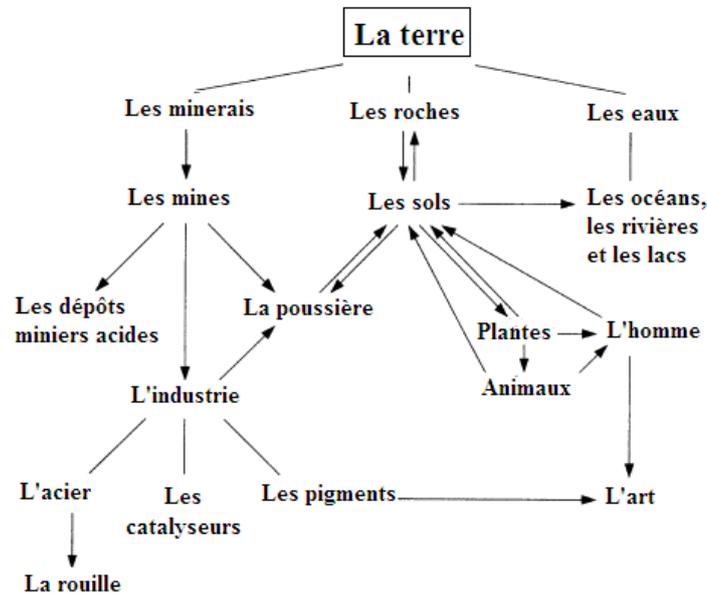
## I.4.2. La photocatalyse par les oxydes de fer

Avant de passer dans les détails sur la photocatalyse par les oxydes de fer, certaines caractéristiques de base de ces composés devraient être introduites. Ce chapitre ne couvre pas tous les oxydes de fer, mais seulement celles qui sont pertinentes à cette thèse: l'hématite et la goéthite. Un examen approfondi des caractéristiques de tous les oxydes de fer, y compris leur structure cristalline, a été donnée par Cornell et Schwertmann [18]. L'adsorption des composés organiques et inorganiques sur les oxydes de fer ainsi que la dissolution de ces derniers sont bien détaillés.

### I.4.2.1. Structure et propriétés des oxydes de fer

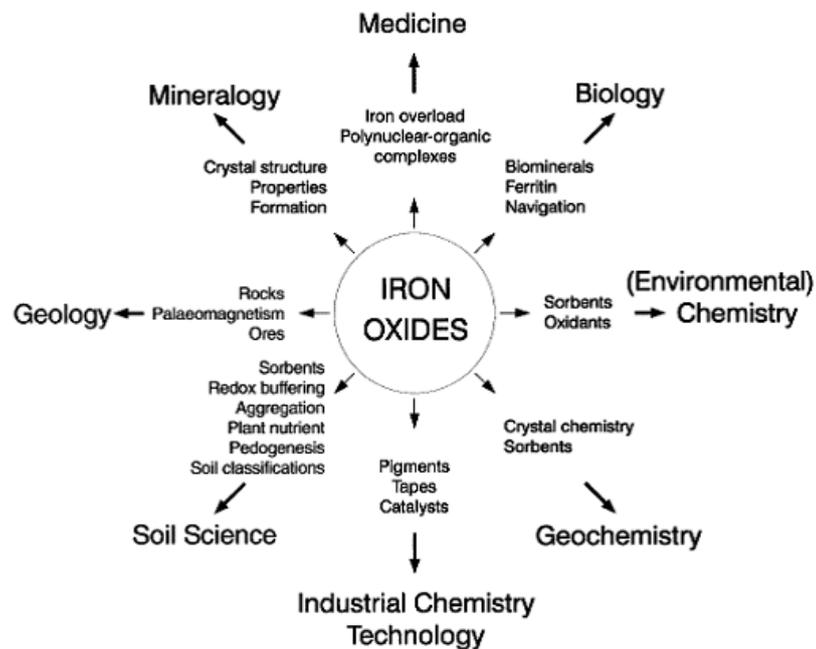
Le fer est un des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre. Cependant la très grande majorité du fer est combinée à l'oxygène sous forme d'oxydes anhydres ou hydratés. Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature, apparaissant dans les sols, les roches, les

sédiments, l'atmosphère, les systèmes d'eau douce et salée [18], [36]. La figure I.4 montre la distribution des oxydes de fer dans la nature et leurs rôles communs.



**Figure I.4 :** Implication des oxydes de fer dans le système globale [18].

Les oxydes de fer ont un intérêt pour des applications dans de nombreux domaines scientifiques et industriels, y compris, les applications environnementales, la corrosion, la science du sol et de la biologie [37]. La figure I.5 résume l'ensemble de ces domaines.



**Figure I.5 :** Les différents domaines d'application des oxydes de Fe [18].

Les oxydes de fer dans la nature existent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes. Ils sont produits par l'interaction chimique entre Fe et O et/ou OH. Les oxydes de fer diffèrent en composition, dans la valence de Fe (fer divalent, trivalent ou mixte divalent-trivalent) et surtout dans la structure du cristal. La structure minéralogique de base des oxydes de fer est un octaèdre, dans lequel chaque atome de fer est entouré par un atome d'oxygène et/ou des ions hydroxyde [37].

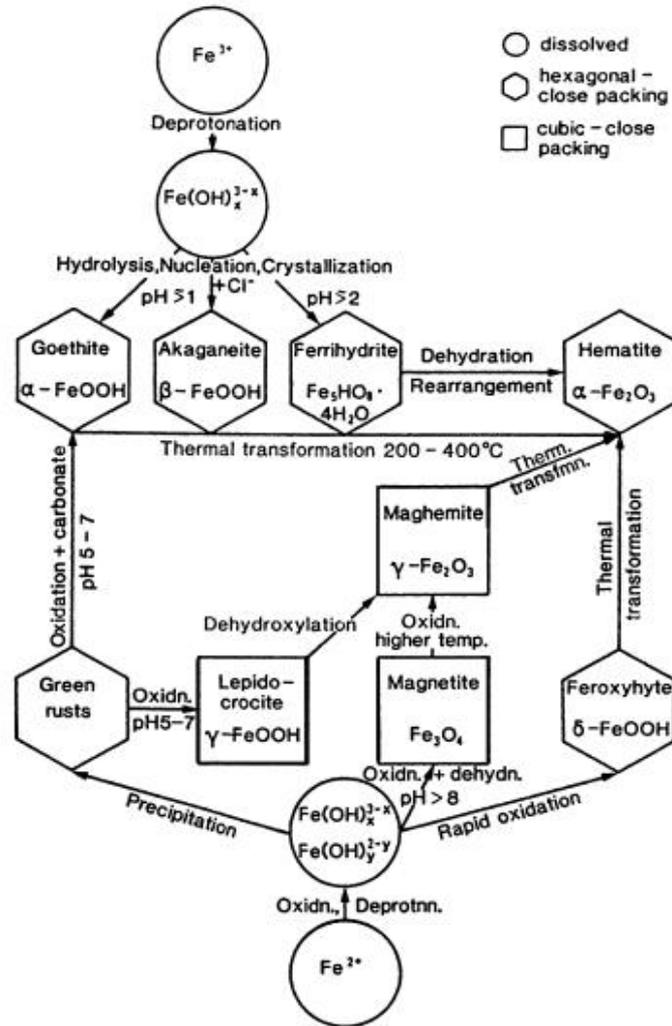
Dans la nature, Il existe environ dix-sept sorte d'oxydes de fer reconnus depuis des composés bien cristallisés jusqu'à des composés amorphes (tableau I.2). Comme il est indiqué dans le tableau I.2, les oxydes de fer et les oxyhydroxydes de fer se distinguent par les différentes lettres grecques :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ , qui symbolisent les différents polymorphes.

**Tableau I.2** : Les oxydes de fer naturels [18]

Hydroxydes et oxyhydroxydes		Oxydes	
Bernalite	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
–	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ )
		Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	–	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	–	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Akaganéite	$\beta\text{-FeOOH}$	Wustite	$\text{FeO}$
Schwertmannite	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z.n\text{H}_2\text{O}$		
–	$\delta\text{-FeOOH}$		
Feroxyhyte	$\delta'\text{-FeOOH}$		
Haute pression	$\text{FeOOH}$		
Ferrihydrite	$\text{Fe}_5\text{HO}_8.4\text{H}_2\text{O}$		
Rouille verte	$\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_y^{\text{II}}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z$ ; $\text{A}^- = \text{Cl}^- ; 1/2 \text{SO}_4^{2-}$		

Les oxydes de fer naturels comprennent une combinaison d'un ou plusieurs oxydes ferreux ou ferriques et des impuretés, telles que du manganèse, de l'argile, ou des matières organiques. Les oxydes de fer synthétiques peuvent être produits de différentes voies, y compris la décomposition thermique des sels de fer; la précipitation pour produire des oxydes jaunes, rouges, bruns et noirs; et la réduction des composés organiques par le fer pour produire des oxydes jaunes et noires. Les différents types d'oxydes de fer peuvent se transformer entre eux par hydratation/déshydratation et/ou par oxydation/réduction partielle par voie thermique ou sous

pression. La figure I.6 illustre les principales méthodes de formation et de transformation des oxydes de fer entre eux montrant notamment la place de la Goethite et de l'hématite.



**Figure I.6 :** Présentation Schématique des principales voies de formation et de transformation des oxydes de fer [18].

Comme la taille de la plupart des oxydes de fer qui se produisent dans les conditions normales est inférieure à 2  $\mu m$ , les formes existantes des oxydes de fer dans la nature sont généralement sous forme de poussière dans l'atmosphère et colloïde dans les eaux de surface [18]. Les oxydes de fer ont une forte affinité pour les anions tels que  $AsO_4^{3-}$ ,  $CO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  et le fer dans les oxydes de fer peut être partiellement remplacés par d'autres cations tels que  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  [18]. Les oxydes de fer peuvent absorber la lumière jusqu'à 600 nm. La plupart d'entre eux ont des propriétés de semiconducteurs et peuvent ensuite se comporter comme photocatalyseurs [38], [39]. Les oxydes de fer peuvent être dissous par réaction avec diverses combinaisons de protons, des ligands organiques et inorganiques, et des

agents réducteurs lors de l'illumination ou en thermique [40]. Une fois l'oxyde de fer dissous, le fer peut rester en solution s'il est complexé avec des ligands organiques avec une forte affinité pour le fer, ou il précipitera.

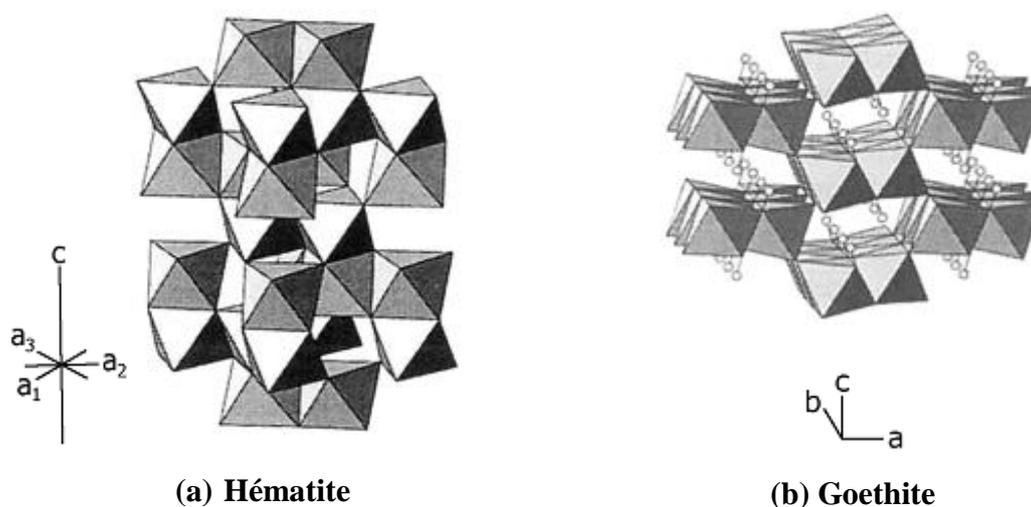
Selon leurs propriétés et leurs larges distributions dans la nature, les oxydes de fer jouent un rôle vital dans une variété de processus chimiques et biologiques dans l'environnement. Parmi ces oxydes de fer, les plus couramment utilisés sont l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), car ils sont les minéraux de fer les plus abondants dans la croûte de la terre et les plus stables d'un point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et pression [41], à faible coût et non toxique.

#### **I.4.2.1.1. L'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )**

L'hématite est l'un des principaux minerais de fer. Cette roche possède une dureté qui peut aller de 5,5 à 6,5 selon la famille à laquelle elle appartient. C'est la forme de roche la plus répandue à la surface de la terre et la plus souvent employée dans l'industrie.

De couleur rouge, l'hématite est composée de fer III. La structure cristalline de l'hématite a été déterminée par Pauling et Hendricks en 1925. Elle cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations  $\text{Fe}^{3+}$  occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation  $\text{Fe}^{3+}$  est donc entouré de six anions  $\text{O}^{2-}$  [18], [42–44] (figure I.7). Les autres propriétés principales d'hématite sont résumées dans le tableau I.3.

En raison de son omniprésence dans les sols et les argiles, les propriétés d'adsorption d'hématite sont d'intérêt pour l'étude du transport de contaminants dans l'eau et l'assainissement des déchets [45–48]. En outre, l'hématite présente des propriétés magnétiques très intéressantes [18], [42–44], [49], [50], elle présente de ferromagnétisme en plus d'antiferromagnétisme inférieure à la température de Néel de 950 K [51]. A des températures connues comme la température Morin ( $T_M$ ) Autour de 260 K [52], l'hématite est faiblement ferromagnétique. En outre, une propriété très intéressante de l'hématite est la photoréactivité. L'hématite peut agir comme semiconducteur et en même temps elle contient une grande quantité de fer, qui est avérée être photosensible et peut produire des espèces oxydantes réactives sous irradiation.



**Figure I.7** : Structure de l'hématite et de la goethite [18].

**Tableau I.3**: Propriétés générales de l'hématite et de la Goethite [18].

Nom du minérale	Hematite	Goethite
Formule chimique	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-FeOOH}$
Couleur	Rouge	jaune-brun
Surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	10 - 90	20 - 30
Structure cristalline	hexagonale (rhomboédrique)	Orthorhombique
Dimension de cellule unitaire (nm)	$a= 0,50356, c= 1,37489$	$a= 0,9956, b=0,30215, c=0.4608$
Unités de formule /maille	6	4
Occupation octaédrique	2/3	1/2
Densité ( $\text{g cm}^{-3}$ )	5,26	4,26
Dureté	6,5	5-5,5
Produit de solubilité (p Fe+3 pOH)	42,2-43,3	40-44
Énergie libre standard de formation $\Delta G_f^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-742,7	-488,6

#### I.4.2.1.2. La goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )

De couleur jaune, la goethite est l'hydroxyde de fer le plus abondant des oxyhydroxydes de fer et le plus stable également. C'est un oxyde de fer hydraté de formule  $\alpha\text{-FeOOH}$ . L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent 3 ions  $\text{O}^{2-}$  et 3 ions  $\text{OH}^-$  appelés ligands. La goethite cristallise dans le système orthorhombique en fines aiguilles et en agrégats de stalactites. Dans la structure de la goethite, les ions Fe (III) occupent une moitié des positions octaédriques dans une couche pour produire des doubles chaînes d'octaèdres liés par le partage

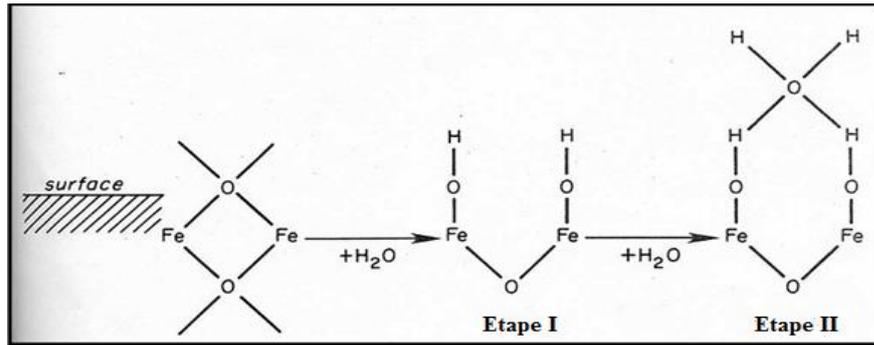
d'angle pour former des espaces traversés par des ponts d'hydrogène, comme le montre la figure 1.7. Elle contient en général plus de 63% de fer. On trouve souvent jusqu'à 5% de manganèse dans ce minéral. Les propriétés chimiques et physiques principales de la goethite sont présentées dans le tableau I.3.

La Goethite a une littérature particulièrement riche pour ses applications comme un adsorbant modèle dans la science du sol et dans la science de l'environnement et la technologie. Des travaux antérieurs ont étudiés la réduction abiotique et biotique de la goethite [53], [54], l'adsorption des composés organiques et des métaux sur la goethite [55], [56], la dissolution de la goethite [57], [58], et le transport et la transformation des espèces chimiques par la goethite [59–62]. Dans ce travail, la photoactivité de la goethite a été étudiée.

#### **I.4.2.2. Propriétés de surface des oxydes de fer**

La chimie structurale des oxydes de fer est très riche et diversifiée. En raison de la grande différence des conditions physico-chimiques de l'environnement (par exemple, l'acidité, les conditions d'oxydo-réductions, l'activité bactérienne, la température, la salinité et la présence de ligands organiques ou inorganiques), pratiquement toutes les phases d'oxyde de fer peuvent être trouvés dans le milieu naturel.

En présence d'eau les surfaces se couvrent de groupes hydroxyles  $\text{OH}^-$  (résultant de l'adsorption de l'eau). La figure I.8 montre l'hydroxylation de la surface et l'adsorption des molécules d'eau par des liaisons H [63]. A l'interface solide/liquide, des réactions de coordinations de surface se produisent, traitées comme une adsorption spécifique de  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , cations  $\text{C}^+$ , anions  $\text{A}^-$  et acides faibles. Il existe des sphères de coordination interne (la liaison avec l'oxygène ou le métal est forte et a lieu directement à la surface du minéral) ou externe (ions ou complexes entourés de molécules d'eau, liés à la surface du minéral indirectement par des forces électrostatiques). Les complexes de sphère interne sont formés essentiellement par des ions tels que  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , et les anions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{3-}$ .... Les complexes de sphère externe sont formés par  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,...



**Figure I.8** : La réaction des groupes de surface des particules d'oxyde de fer avec de l'eau [64].

Les groupes hydroxyles de surface sont les groupes fonctionnels des oxydes de fer. Ils sont des entités chimiquement réactives sur la surface du solide dans un environnement aqueux. Ils possèdent une double paire d'électrons ainsi qu'un atome d'hydrogène dissociable, qui leur permettent de réagir avec les acides et les bases. Les oxydes de fer sont donc amphotères [18].

En général, la surface des particules des oxydes métalliques est électriquement chargée et fortement hydratée [65]. Ces caractéristiques sont à l'origine des propriétés physico-chimiques de ces oxydes.

La charge des surfaces des oxydes est établie par la dissociation (ionisation) des groupes hydroxyle de surface. La situation correspond à l'adsorption ou à la désorption des protons (réactions de protonation/déprotonation), selon le pH des solutions (figure I.9). Ces réactions, peuvent être traitées en tant que équilibres acide-base. Les groupes  $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$  peuvent donner et accepter un proton comme le montrent les réactions de dissociation suivantes [18] :



où les constantes d'acidité de surface des deux systèmes sont :

$$k_{a1} = \frac{a_{\equiv\text{FeOH}} * a_{\text{H}_{\text{aq}}^+}}{a_{\equiv\text{FeOH}_2^+}} \quad (\text{I. 24})$$

$$k_{a2} = \frac{a_{\equiv\text{FeO}^-} * a_{\text{H}_{\text{aq}}^+}}{a_{\equiv\text{FeOH}}} \quad (\text{I. 25})$$

$\equiv$  : dénote les groupes de surfaces ;

aq : représente les espèces en solution aqueuse ;

a : représente l'activité de l'espèce.

La constante d'acidité,  $K_a$ , est liée à l'énergie libre d'adsorption,  $\Delta G_{ads}$ , par l'expression,  $\Delta G_{ads} = -RT \ln K_a$ , qui se réarrange pour donner :

$$k_a = \exp(-\Delta G_{ads}/RT) \quad (I.26)$$

L'énergie libre d'interaction de protons (et d'autres ions) avec une surface chargée est constituée d'une contribution chimique et d'une contribution électrostatique :

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{intrinsèque} + \Delta G_{coulombique} \quad (I.27)$$

par conséquent,

$$-RT \ln k_{cond} = -RT \ln k_{int} + Z F \Psi_0 \quad (I.28)$$

$$k_{a\ cond} = k_{a\ int} \cdot \exp(Z F \Psi_0/RT) \quad (I.29)$$

où :  $k_{a\ int}$  est la constante intrinsèque indépendante de la charge de surface

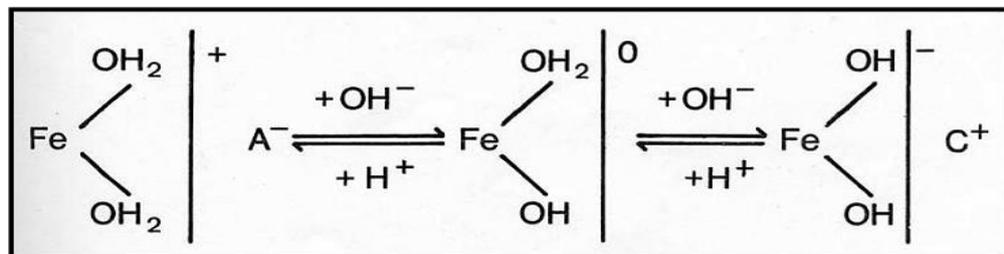
Donc les constantes ( $k_{a\ cond}$ ) incluent les effets de charge sont :

$$k_{a1} = \frac{a_{\equiv FeOH} * a_{H_{aq}^+}}{a_{\equiv FeOH_2^+}} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \Psi_0\right) \quad (I.30)$$

$$k_{a2} = \frac{a_{\equiv FeO^-} * a_{H_{aq}^+}}{a_{\equiv FeOH}} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \Psi_0\right) \quad (I.31)$$

Le terme exp dans les équations (I.30) et (I.31) représente la quantité du travail électrostatique nécessaire pour le déplacement des espèces de la solution globale à la surface du solide.

- où :  $F$  : la constante de Faraday (96485 Coulombs/mol);
- $R$  : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol k);
- $T$  : la température absolue (k);
- $\Psi_0$  : potentiel de surface (V).
- $Z$  : la charge des espèces adsorbés.

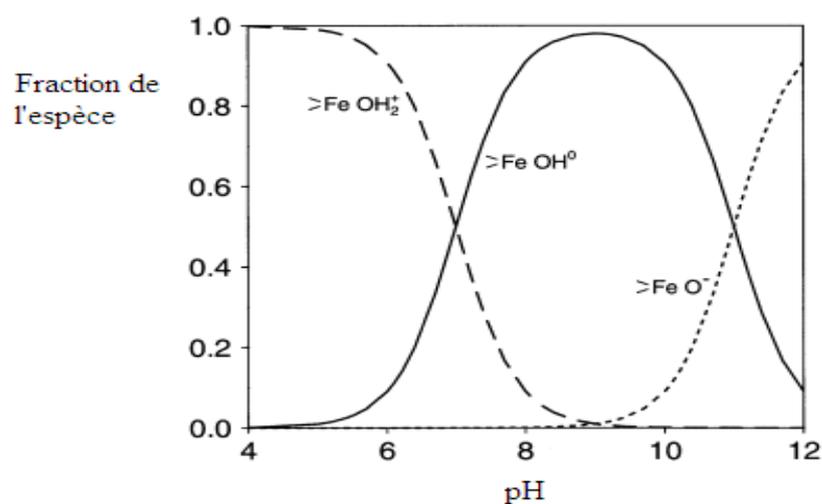


**Figure I.9** : la charge nette variable sur la surface (point de charge nulle, PZC) [64].

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

**Tableau I.4** : Constantes d'acidité des oxydes de fer [18].

Oxyde	$pK_{a1(int)}$	$pK_{a2(int)}$
Goethite	4,2-7,47	9-11,11
Hématite	5,8-8,86	10,1-11,1
Magnétite	4,3-5,6	8,3
Maghemite	3,8	9,4
Lepidocrocite	5,7-6,45	7,7-8,3
Ferrihydrite	6,6-7,29	8,12-9,1



**Figure I.10** : Distribution des groupes positifs, négatifs et neutres sur la surface d'un oxyde de fer ( $pK_{a1} = 7,09$  ;  $pK_{a2} = 11,11$ ) [18].

Le pH de point de charge nulle (PZC) est le pH où la charge de surface due aux ions  $H^+$  et  $OH^-$  s'annule, noté  $pH_{PZC}$ , il est déterminé à partir des constantes d'acidité intrinsèques grâce à l'équation suivante :

$$pH_{PZC} = \frac{pK_{a1(int)} + pK_{a2(int)}}{2} \quad (I. 32)$$

Une propriété importante du  $pH_{PZC}$  des oxyhydroxydes est que celui-ci correspond à une charge superficielle nette nulle indépendante de la force ionique. Ainsi, les courbes de titrages potentiométriques de la charge de surface d'un minéral ont leur point d'intersection au niveau du  $pH_{PZC}$  [66].

A cause de l'adsorption spécifique d'ions, la charge de surface effective du minéral peut croître, décroître ou s'inverser. Le pH correspondant au point isoélectrique, noté  $pH_{iep}$  peut être défini lorsque l'interface minéral/solution est de charge nulle. On a  $pH_{PZC} = pH_{iep}$  seulement lorsque les ions adsorbables ne sont que  $H^+$  et  $OH^-$ . Dans ce cas, pour des  $pH < pH_{PZC}$ , la charge de surface du solide est positive ; pour des  $pH > pH_{PZC}$ , la charge de surface du solide est négative.

Le point de charge nul de la goéthite est de 7,5 - 9,5 et celui de l'hématite est de 8,5-9,5 [18]. Le PZC d'un oxyde particulier peut varier selon le type et l'étendue de l'adsorption d'ions étrangers. Spécifiquement les anions adsorbées abaissent le PZC et les cations augmentent le PZC [67], [68].

#### **I.4.2.3. Adsorption des composés organiques et inorganiques sur les oxydes de fer**

L'adsorption des ions sur les oxydes de fer régule la mobilité des espèces dans diverses parties de l'écosystème (le biote, les sols, les rivières, les lacs, les océans) ainsi leur transport entre ces parties. Des exemples sont l'absorption des éléments nutritifs et le mouvement des pesticides et d'autres polluants provenant des sols vers les systèmes aquatiques. Dans tels environnements, divers ions sont souvent en concurrence entre eux pour les sites d'adsorption. L'adsorption est le précurseur essentiel de substitution de métal, des réactions de dissolution et de nombreuses interconversions. Il joue également un rôle dans la synthèse des oxydes de fer et de la croissance du cristal. Dans l'industrie, l'adsorption sur les oxydes de fer a un intérêt pour les procédés de flottation, du contrôle de la pollution de l'eau et le traitement des déchets et anticorrosion.

##### **I.4.2.3.1. Généralités sur l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscible. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase liquide (ou gazeuse) appelée adsorbat sur la surface de l'adsorbant. Dans notre cas, l'adsorption par un oxyde de fer est le processus qui implique l'interaction des espèces adsorbées (l'adsorbat)

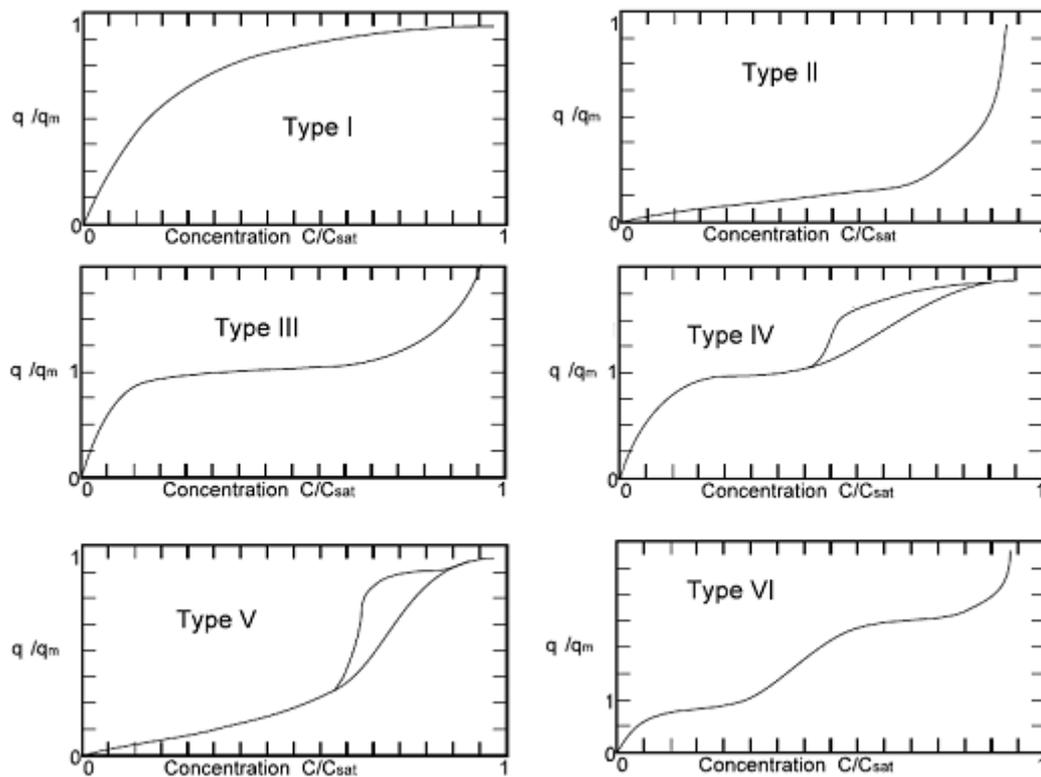
avec les groupes hydroxyles de surface sur l'oxyde de fer (l'adsorbant). L'atome donneur (l'oxygène) du groupe hydroxyle de surface peut interagir avec les protons, alors que l'ion métallique sous-jacent agit comme un acide de Lewis et change le groupe OH pour d'autres ligands pour former des complexes de surface.

La goethite et l'hématite sont souvent utilisés comme adsorbants modèles parce qu'ils ont une structure cristalline bien définie, sont très répandus dans la nature et peuvent être facilement synthétisés au laboratoire [18].

Il existe en fait deux types d'adsorption. L'adsorption physique qui est réversible, non spécifique et qui a une enthalpie d'environ 8 à 10 kcal/mol. La vitesse de physisorption est grande et la substance adsorbée peut être totalement désorbée à la même température, ne s'agissant que d'interactions électrostatiques, il est possible d'observer une adsorption mono ou multicouche. Au contraire de la chimisorption est essentiellement irréversible, avec une enthalpie de 20 à 100 kcal/mol. Les molécules sont fixées à la surface à l'aide de liaisons de valence éliminant totalement la possibilité d'adsorption multicouches.

Les courbes donnant les quantités adsorbées, pour une température donnée, en fonction de la quantité d'adsorbat à l'équilibre sont appelées isotherme d'adsorption. Les données provenant des isothermes d'adsorption expérimentales seront généralement adapter à l'un des cinq courbes présentées dans la figure I.11,

- où :
- $q_m$  : est définie comme la charge maximale ;
  - $q$  : est la concentration des espèces adsorbées sur l'adsorbant ;
  - $C$  : est la concentration de l'adsorbat ;
  - $C_{sat}$  : est la concentration de saturation de l'adsorbant.



**Figure I.11 :** Les types d'isotherme d'adsorption.

Le type I est concave vers le haut tout au long de la courbe et considéré comme favorable à l'adsorption. Le type II est convexe vers le haut tout au long de la courbe et considéré comme défavorable pour l'adsorption. Les courbes d'adsorption de type III, IV, V et VI ont plusieurs points d'inflexion et donc il y a à la fois la partie concave et convexe. Les Courbes de type IV, et V peuvent présenter une hystérésis, une condition dans laquelle se produit la désorption le long de différent isotherme d'adsorption.

Diverses équations ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption, dont la plus classique est l'équation de Langmuir.

#### **I.4.2.3.2. Le modèle de Langmuir**

En 1915, Langmuir a développé une équation pour décrire l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat en tant que réaction chimique mono couche, réversible et linéaire. Cette équation est un modèle relativement simple qui suppose que la surface de l'adsorbant est complètement homogène, le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité, chaque site d'adsorbant peut se lier au maximum d'une molécule d'adsorbat et l'absence d'interaction entre les molécules de l'adsorbat.

Ce modèle peut être décrit théoriquement par l'équation suivante [69] :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I. 33)$$

où :  $q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)  
 $C_e$  : Concentration résiduelle de l'adsorbat en solution à l'équilibre (mg/L).  
 $q_m$  : Capacité d'adsorption maximum (mg/g)  
 $K_L$  : Coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg).

Les constantes  $q_m$  et  $K_L$  peuvent être déterminées à partir de la forme linéarisée de l'équation 1.33, représenté par :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (I. 34)$$

Les valeurs de l'ordonnée à l'origine  $1/(q_m K_L)$  et de la pente  $1/q_m$  peuvent être déterminées à partir du tracé  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$ .

L'avantage de l'équation de Langmuir comprend la simplicité et l'applicabilité à un large éventail de données. Les limitations du modèle incluent l'hypothèse monocouche, la réversibilité de la liaison et le taux d'absorption constant.

L'adsorption d'anion sur les oxydes de fer est souvent décrite par cette équation alors que les données d'adsorption d'un cation sont souvent déterminées par l'équation de Freundlich.

#### **I.4.2.3.3. Le modèle de Freundlich**

L'équation de Freundlich est souvent utilisée quand celle de Langmuir n'est pas applicable. En 1906, Freundlich a présenté la première équation d'isotherme d'adsorption connue [70]. Freundlich est un modèle logarithmique dérivée de manière empirique qui tente de prendre en compte les effets des différents niveaux d'énergie d'adsorption. Le modèle suppose que le nombre de sites associés à une énergie libre notamment d'adsorption diminue approximativement comme le niveau d'énergie libre augmente, ce modèle empirique peut être appliqué au non-adsorption idéale sur des surfaces hétérogènes ainsi que l'adsorption multicouche. Ce modèle peut être exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (I. 35)$$

Où :  $n$  et  $K_f$  sont des constantes relatives à l'énergie sans signification physique précise. Cette isotherme peut se révéler être une bonne description analytique des isothermes d'adsorption pour les ions.

soit, en linéarisant:

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (I.36)$$

Dans une représentation logarithmique, la relation donne une droite de pente  $1/n$ . La meilleure valeur de  $1/n$ , dans l'adsorption chimique est comprise entre 0 et 1. Lorsque la valeur de  $1/n$  est supérieure à 1, cela signifie que l'adsorption chimique est défavorable et le produit  $n$  n'est pas adsorbé et  $1/n$  tend vers l'infini.

Les équations de Langmuir et Freundlich sont utiles pour résumer les données d'adsorption et pour des raisons de comparaison. Ils peuvent permettre des prévisions limitées du comportement d'adsorption dans d'autres conditions que celles de l'expérience réelle à réaliser, mais ils ne fournissent pas d'informations sur le mécanisme d'adsorption, ni de la spéciation des complexes de surface. Plus d'informations sont disponibles à partir de différents modèles de complexation de surface qui ont été développés au cours des dernières années.

#### I.4.2.3.4. Synthèse bibliographique

L'efficacité de la photocatalyse dépend des caractéristiques du photocatalyseur (Gap, taille des particules...), des réactions d'oxydation de réduction et aussi de l'étape de l'adsorption des polluants à la surface du semiconducteur.

La bibliographie révèle une grande importance donnée à l'adsorption à la surface des oxydes de fer afin de mieux comprendre l'ensemble des processus de dégradation. **Matta et al.** [71] ont montré que l'adsorption de 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) sur les différents minéraux de fer (ferrihydrite, hématite, goethite, lépidocrocite, magnétite et la pyrite) n'était pas significative (moins de 5 %). **Gu et al.** [72] ont étudié le mécanisme d'interaction entre les matières organiques naturelles (MON) et la surface des oxydes de fer. Les résultats indiquent que le mécanisme d'interaction dominant est l'échange de ligand entre un groupe fonctionnel carboxyle/hydroxyle des MON et la surface des oxydes de fer. Le modèle de Langmuir modifié a été défini pour tenir compte d'une diminution de l'affinité d'adsorption. **Wu et al.** [73] ont également étudié l'adsorption des minéraux d'oxyde de fer pour le phénol et la matière organique dissoute (MOD). Les résultats montrent que l'adsorption du phénol sur la goethite et l'hématite

est faible en milieu acide, et que les isothermes d'adsorption du phénol peuvent être décrites par l'équation de Langmuir avec un coefficient de corrélation  $R > 0,985$ . Cependant, la sorption de la MOD sur la goethite est plus forte avec le fractionnement de celle-ci et les isothermes de sorption de la MOD peuvent être décrites par des équations linéaires et de Freundlich avec des coefficients de corrélation,  $R > 0,92$ .

**Li et al.** [74] ont étudié l'adsorption simultanée du Cu et Cd sur l'hématite naturelle affectée par le phosphate. Ils ont révélé que Cu et Cd ont été adsorbés sur l'hématite principalement par le mécanisme de formation du complexe de sphère interne. Le traitement avec le phosphate réduit les sites d'adsorption de sphère interne, diminuant ainsi l'adsorption du Cu et Cd sur l'hématite. **Chen et Li.** [75] ont observé que les deux nanomatériaux (nano-goethite et nano-hématite) synthétisés possèdent une grande capacité d'adsorption des ions de cuivre. La capacité d'adsorption maximale du Cu(II) est 149,25 et 84,46 mg/g pour nano-goethite et nano-hématite, respectivement. En outre, les données expérimentales sont bien établies à l'équation pseudo-deuxième ordre. Ils suggèrent également que l'isotherme de Langmuir est plus appropriée que celui de Freundlich à simuler l'isotherme d'adsorption du Cu et que l'adsorption du Cu sur les nanomatériaux est un processus spontané.

L'adsorption de l'arsenic (V) sur quatre adsorbants commerciales : l'hématite, la goethite, la magnétite et le fer de valence zéro (FVZ) a été étudiée par **Mamindy-Pajany et al.** [76]. La réversibilité du processus d'adsorption a également été étudiée en utilisant des chlorures et des phosphates sous forme d'ions concurrents. Les résultats montrent que l'adsorption d'arséniate est liée à la teneur en fer des adsorbants, et le taux d'adsorption augmente dans l'ordre suivant : la goethite < l'hématite < la magnétite < le FVZ. La modélisation des isothermes d'adsorption par des modèles empiriques montrent que l'adsorption d'arséniate est établie par le modèle de Langmuir pour presque tous les adsorbants, suggérant une adsorption monocouche de l'arsenic sur les adsorbants. Parmi les adsorbants testés, l'hématite semble être la plus appropriée pour enlever l'arséniate en milieu naturel, car elle est efficace sur une grande gamme de pH et de concentration de l'arsenic.

**Saikia et al.** [77] ont montré que le comportement d'adsorption de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque (3,4-DHB) et le catéchol sur la surface de l'hématite est similaire et atteint le même temps d'équilibrage de 60 min à pH 10 et 298,15 K. Les données cinétiques d'adsorption de l'acide (3,4-DHB) et le catéchol montrent que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 2.

#### I.4.2.4. Dissolution des oxy(hydroxy)des de fer en solution

Dans ce titre, les mécanismes de base de la dissolution des oxydes de fer sont discutés, l'accent est mis sur la présentation des résultats antérieurs de dissolution des oxydes de fer dans différents acides. D'autres méthodes de dissolution, par exemple en utilisant des microbes, sont négligés ici. En outre, des enquêtes spécifiques et des études antérieures sur la dissolution de l'hématite et de la goethite sont présentées ci-dessous. Lixiviation alcaline n'est pas considérée comme un examen approfondi de la littérature existante car les oxydes de fer ne se dissolvent pas dans les milieux alcalins.

Les oxydes de fer sont peu solubles dans l'eau mais ils absorbent fortement la lumière jusqu'à 600 nm et peuvent subir des réactions de photodissolution. Parallèlement, il existe de nombreuses réactions thermiques qui peuvent réduire le fer(III).

Dans les eaux naturelles, les ligands forts tels que les carboxylates peuvent induire la dissolution des oxydes de Fe(III) présents en suspension ou dans les sédiments. En effet, plusieurs études expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant la dissolution des oxydes de fer pur à l'aide d'acides organiques ou inorganiques. Toutes les études visant à identifier :

- i- les acides les plus prometteurs (organiques et inorganiques) en tant qu'agents dissolvants;
- ii- les conditions qui intensifient leur action;
- iii- les mécanismes probables régnant pendant le processus de dissolution.

Des acides organiques tels que l'acide oxalique, citrique, ascorbique, acétique, fumarique et l'acide tartrique, ont été examinés pour leur capacité de solubiliser le fer et d'autres oxydes métalliques. Parmi les acides organiques cités, l'acide oxalique [78–82], citrique [83] et ascorbique [84], [85] sont les acides carboxyliques les plus utilisés, en raison de leur efficacité en tant que réactifs dissolvants. L'acide iminodiacétique (IDA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)-iminodiacétique (HIDA) et l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ont également été étudiés [86–89] comme réactifs dissolvants dans des solutions aqueuses avec des résultats satisfaisants.

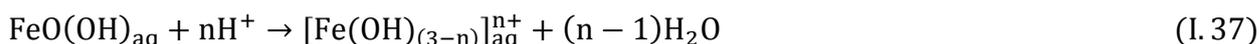
##### I.4.2.4.1. Les mécanismes de dissolution des oxydes de fer

Les oxydes de fer se dissolvent selon trois mécanismes distincts: (1) la protonation, (2) la complexation, et (3) la réduction. En général, la protonation est le mécanisme le plus lent par contre la réduction est le mécanisme le plus rapide. **Banwart et al.** [90] ont également suggéré

que deux mécanismes peuvent coexister et que la dissolution réductrice ligand-excité, combinant à la fois la complexation et la réduction, entraînera l'effet le plus désiré pour les cinétiques de dissolution.

- **La protonation**

La protonation est une réaction entre les protons et les groupes de surface des oxydes de fer. La réaction générale entre les oxydes de Fe (III) et les protons se déroule selon l'équation I.37 :



Bien que l'équation I.37 semble assez simple, le mécanisme de réaction se compose de plusieurs étapes. Selon **Stumm et Furrer** [91], la réaction est initiée à la surface, où un atome de fer est coordonné à une paire neutre OH/OH<sub>2</sub>. Le groupe OH adsorbe un proton, changeant la surface neutre du groupe en un groupe chargé positivement Fe(III)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Deux autres protons sont ensuite adsorbés, qui favorisent la polarisation et par conséquent l'affaiblissement de la liaison Fe-O. Une fois que la liaison est suffisamment faible, Fe(III) est détaché du treillis. L'adsorption des protons à la surface de l'oxyde est généralement très rapide et l'étape déterminante du taux réel est le détachement du fer du treillis.

Par exemple, la dissolution dans l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) est gouverné par protonation mais les anions des acides ne sont pas sans importance. Les anions peuvent favoriser la dissolution des oxydes de fer en remplaçant les groupes OH de surface et faciliter le détachement des atomes de fer, comme suggéré par **Sidhu et al.** [92] lors de la dissolution de différents oxydes de fer avec l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>). Il a été proposé qu'en présence de H<sup>+</sup>, les ions chlorure (Cl<sup>-</sup>) accélère la dissolution, en formant des complexes (Fe-Cl) de surface avec les atomes de fer, ce qui améliore par conséquent l'interaction entre la surface d'oxyde de fer et les protons. Les taux de dissolution observés étaient plus élevés pour l'hématite que pour la goethite, résultant des différences dans la composition chimique et la structure cristalline des deux minéraux.

- **La complexation**

La complexation est une réaction entre les groupes de surface de l'oxyde de fer et les ligands complexant du solvant qui, à son tour, favorise le détachement du fer avec le ligand (le complexe) de la surface du solide.

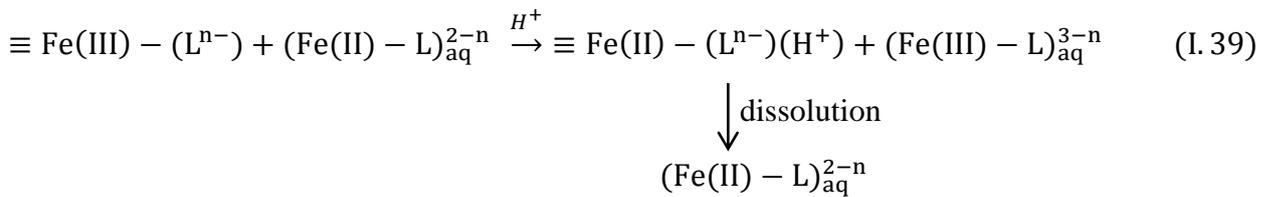


Le mécanisme de dissolution des oxydes de fer dans des acides organiques a été essentiellement suggéré par **Panias et al.** [81] et implique trois processus différents ayant lieu simultanément: (1) l'adsorption des ligands organiques à partir de la solution sur l'interface du système, (2) la dissolution non-réductrice, et (3) la dissolution réductrice.

La complexation est initiée par l'adsorption du ligand sur la surface, comme l'adsorption des protons dans la protonation, suivie par le détachement (ou la désorption) du métal avec le ligand et leur transfert ultérieur dans la solution. A ce stade, la surface est laissée avec des sites réactifs  $O^-$  et  $OH^-$  qui sont protonés et la surface est rétablie. Les auteurs ont conclu que la dissolution non-réductrice n'est pas une voie de réaction viable à basse température.

La dissolution réductrice a lieu lorsque les ions  $Fe(II)$  ont été générées dans la solution après une période d'induction. Le  $Fe(II)$  est présent dans le treillis de la magnétite, de sorte que le  $Fe(II)$  peut être généré par dissolution, mais pour l'hématite, qui ne contient pas de treillis de  $Fe(II)$ , la génération de  $Fe(II)$  se fait par transfert d'électrons du complexe adsorbé à la surface des ions de  $Fe(III)$ . Une fois que le  $Fe(II)$  a été générée, le processus de dissolution devient autocatalytique et le taux de dissolution augmente de manière significative. Les facteurs qui influent sur la voie réductrice comprennent l'addition d'ions ferreux à la solution initiale et l'illumination de la solution avec un rayonnement UV.

De même, **Litter et al.** [93] ont résumé que, dans la dissolution thermique, les complexes de la surface  $\equiv Fe(III)-L$  des oxydes de fer sont transférés lentement et ils se dissolvent dans la phase liquide par voie acide et réducteur jusqu'à ce que le complexe  $Fe(II)-L$  se forme, puis une forte accélération se produit. Ce processus pourrait être représenté comme suit :



L'acide oxalique, par dissociation, produit un agent complexant fort, l'ion oxalate, qui peut être adsorbé sur la surface de l'oxyde de fer pour former un complexe de surface fort (Eq. I.40). Après le détachement du complexe de la surface de l'oxyde de fer, la surface négative est restaurée par protonation.



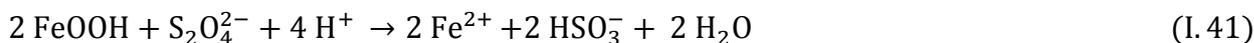
En outre la fixation des protons et des espèces d'oxalate a été décrite par **Blesa et al.** [79]. La spéciation de l'acide oxalique est, cependant, très dépendante du pH, ce qui pourrait expliquer l'existence d'un pH optimal pour le taux de la dissolution promu par l'oxalate. La spéciation de l'acide oxalique à différents pH a été considérée par plusieurs auteurs [80], [82], [94]. En solutions faiblement acides ( $\text{pH} > 3$ ), les seuls complexes ioniques du fer bivalent et trivalent thermodynamiquement stables sont  $[\text{Fe}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  et  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$ . Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  non complexés ne peuvent être identifiés qu'en solution fortement acides, tandis que la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  non complexés reste peu probable en solution d'acide oxalique. Dans une gamme de pH de 1 à 2, les ions  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-}$  et  $[\text{Fe}^{3+}\text{C}_2\text{O}_4]^{+}$  sont stables, tandis qu'à  $\text{pH} < 1$ , la seule forme ionique existante est  $[\text{Fe}^{3+}\text{HC}_2\text{O}_4]^{2+}$ .

- **La réduction**

La réduction est un procédé dans lequel le treillis de Fe(III) est réduit en Fe(II). Le processus nécessite le transfert d'électrons, qui peut avoir lieu soit par l'adsorption d'un donneur d'électrons, par polarisation cathodique d'une électrode supportant l'oxyde de fer, ou par transfert d'un électron à partir d'un complexe de surface ternaire à la surface de Fe(III). Par conséquent, la réduction est légèrement plus compliquée par rapport aux deux autres mécanismes de dissolution et ne peut pas être décrite par une équation simple réactionnelle générique. L'addition du Fe(II) à un système contenant un ligand tel que l'EDTA ou l'oxalate favorise le transfert d'électrons via un complexe de surface et accélère la dissolution considérablement. Lorsque le Fe(III) est réduit en Fe(II), la perte de charge et la modification de la taille physique de l'atome de fer(III) facilite le détachement de Fe(II) à partir du treillis.

La détermination de la phase spécifique où le Fe(III) est réduit en Fe(II) a été démontré complexe. La réduction peut avoir lieu en tant qu'un ligand de Fe(III) est formé et le Fe(II) peut se détacher du treillis ou le ligand de Fe(III) peut d'abord être dissous et encore réduit dans la solution [95].

Plusieurs agents réducteurs ont été étudiés pour la dissolution des oxydes de fer. Dithionite [96] a été montré pour être un agent efficace pour dissoudre les oxydes de fer (Eq I.41), mais il se décompose rapidement pour produire le sulfure d'hydrogène, dans un milieu acide.



Cette réaction de réduction est contrebalancée par dismutation de dithionite :



Le taux de dismutation augmente avec la diminution du pH et l'augmentation de la température et ces conditions favorisent également la réduction de l'oxyde.

#### I.4.2.4.2. Facteurs affectant le processus de dissolution

Le processus de dissolution peut être affecté par plusieurs facteurs. Les propriétés du système (par exemple la température et la lumière UV), les propriétés de l'oxyde (par exemple la distribution de la taille des particules, la surface spécifique et la composition chimique) et la composition de la phase liquide (par exemple le pH, le potentiel redox, la concentration du solvant et les agents réducteurs et complexants) peuvent tous, dans une certaine mesure, être considérées comme des variables d'un processus de dissolution. Dans la plupart des études certains d'entre eux sont fixés, par exemple, la composition chimique du solide, et la recherche se concentre sur la détermination des effets de quelques variables seulement sur le processus de dissolution. Les plus importants sont :

- **Le pH initial de la solution aqueuse:**

Des valeurs de pH dans la gamme 2-3 donnent des résultats satisfaisants, avec une valeur optimale étant de 2,6 [80], [84], [97].

- **La température:**

Il est généralement admis que des températures élevées, supérieures à 90 °C, améliorent la dissolution des oxydes de fer [80], [84], [98].

- **La capacité de chélation des acides polycarboxyliques:**

La capacité de chélation est l'aptitude des acides polycarboxyliques à former des complexes (chélates) avec les ions métalliques dans la solution. Il est bien connu que le processus de dissolution est assisté par des agents chélateurs tels que l'EDTA et l'acide oxalique [83], [84], [87], [88], [98–102].

- **Les effets photochimiques:**

La dissolution des oxydes de fer en suspension dans des solutions d'acide organique est favorisée par le rayonnement de lumière ultraviolette et visible [80], [83], [98], [99], [103]. Ce processus implique la réduction photochimique du fer trivalent en fer bivalent, exerçant une influence bénéfique sur le processus de dissolution.

#### I.4.2.4.3. Résultats antérieurs relatifs à la dissolution des oxydes de fer

- **Hématite**

La dissolution de l'hématite dans une solution acide, où la protonation est le mécanisme de dissolution dominant, se déroule selon l'équation I.43:



La dissolution de l'hématite dans l'acide chlorhydrique suit l'équation d'Avrami-Erofe'ev et ne pas dépend pas de la morphologie cristalline ou de la méthode de préparation (**Cornell et Giovanoli** [104]) : toutes les faces cristallines sont dissous de manière égale. La dissolution de l'hématite dans un milieu acide a été également étudiée par **Wells et al.** [105]. La vitesse de dissolution des hématites substitués par un métal dans HCl a été bien décrite par l'équation d'Avrami-Erofe'ev. La loi de la racine cubique et l'équation Kabai n'étaient pas applicables dans ce cas. Comme mentionné dans la section protonation, **Sidhu et al.** [92] ont étudié la dissolution de plusieurs oxydes de fer, y compris l'hématite, dans HCl à 60 °C et ils ont constaté que, après la goethite, l'hématite avait le plus faible taux de dissolution par unité de surface. La dissolution complète de l'hématite et de la goethite est bien décrite par la loi de la racine cubique suggérant que la dissolution était proportionnelle à la surface spécifique de l'oxyde.

En plus de l'étude de la dissolution de l'hématite dans HCl, d'autres acides agissant par protonation ont également été étudiés. **Gorichev et Kipriyanov** [106] ont donné une étude approfondie sur la dissolution des oxydes métalliques en milieu acide. L'étude contient la discussion sur l'influence des protons ainsi que les anions des acides sur la dissolution. Pour les oxydes de fer, la dissolution augmente avec l'augmentation de la concentration des protons. Pour la dissolution de l'hématite dans HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, l'ordre de la réaction par rapport aux ions d'hydrogène est d'environ 0,5 à 0,6. Les anions de l'acide peuvent former des complexes avec la surface d'oxyde et donc augmenter la vitesse de dissolution. Pour NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> les ordres de réaction ont été trouvés pour être 0,30 et 0,35, respectivement, lors de la dissolution de l'hématite.

**Banwart et al.** [90] ont trouvé que la dissolution de l'hématite en présence d'oxalate est purement promue par le ligand et n'implique pas des réactions d'oxydoréductions. En présence d'ascorbate, un agent réducteur, l'addition d'oxalate peut augmenter de manière significative la vitesse de dissolution réductrice. Les auteurs n'ont pas observé une augmentation du pH de la solution au cours de la dissolution.

Comme indiqué précédemment dans la section complexation, **Panias et al.** ont suggéré, par un examen de la littérature existante, que la dissolution des oxydes de fer avec de l'acide oxalique comprend une étape de dissolution réductrice, et que le mécanisme n'est pas basé uniquement sur la formation du ligand. **Taxiarchou et al.** [107], [108] ont également étudié les effets de la température, la concentration de l'oxalate, et le pH sur la dissolution de l'hématite, et ils ont relevé que le taux de dissolution de l'hématite dépendant fortement de la température et du pH de la solution, alors qu'il est partiellement indépendant de la concentration totale en oxalate entre 0,1 et 0,5 mol/L à pH égale à 1. Les auteurs ont également conclu que l'augmentation de l'acidité de la solution diminue le temps nécessaire pour la période d'induction, c'est à dire plus le pH est faible, plus la période d'induction est courte. Afin d'étudier l'effet de l'oxygène et de la lumière sur la réaction de dissolution, des expériences ont été effectuées en milieu désaéré (par barbotage à l'argon), en milieu aéré, en présence de la lumière visible et à l'obscurité. Il a été constaté que le processus de dissolution est beaucoup plus rapide en milieu désaéré et sous irradiation visible. En milieu aéré, le processus de dissolution est sérieusement retardé en raison de l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques par l'oxygène de l'air dissous. Les auteurs ont suggéré que la concentration du fer bivalent dans la solution est un facteur important pour la dissolution de l'hématite, et que l'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  est fortement dépendante du pH.

**Lee et al.** [109] ont, à leur tour, constaté que la dissolution de l'hématite dans l'acide oxalique n'est pas régie par la complexation mais par la réduction du Fe(III) à l'état solide. La vitesse de dissolution a été décrite par un modèle de base de rétraction contrôlée par diffusion où la concentration de l'oxalate est importante. **Lee et al.** [82] ont également montré que la formation d'une couche de produit Fe(II)-oxalate (solide), à pH 1,6 -3,2, peut inhiber la dissolution de l'hématite dans l'acide oxalique. Les caractéristiques des mélanges NaOH, KOH et  $\text{NH}_4\text{OH}$  avec l'acide oxalique ont également été déterminés dans cette étude.

L'effet du pH et de la concentration d'oxalate sont indépendants car la concentration en oxalate est ajustée avec l'acide oxalique, ce qui affecte le pH. Pour contrôler ce dernier,  $\text{NH}_4\text{OH}$  offre la meilleure solution pour la neutralisation du fait de la présence d'espèces d'oxalate moins

stables  $\text{NaH}_4\text{HC}_2\text{O}_4(s)$  qui se re-dissout facilement formant des espèces d'oxalate solubles dans la solution. D'autre part  $\text{NaOH}$  et  $\text{KOH}$  forment des espèces stables et moins solubles  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(s)$  et  $\text{NaHC}_2\text{O}_4(s)$  qui réduisent le niveau des espèces d'oxalate solubles dans la solution. L'effet du pH a donc été étudié à une concentration constante de l'acide oxalique, en faisant varier la quantité de la base.

La dissolution de l'hématite par l'acide oxalique peut être encore améliorée par des longueurs d'onde ultraviolettes (**Siffert et Sulzberger** [110]). Le phénomène est appelé dissolution photochimique, ou photodissolution, basée sur la réduction directe des  $\text{Fe(III)}$  de la surface en  $\text{Fe(II)}$  suivi du détachement de ces derniers. Le transfert d'électron se produit soit selon une transition de transfert de charge du coordinaat vers le métal (LMCT) du complexe de surface, soit à travers une transition de transfert de charge propre à l'oxyde de  $\text{Fe(III)}$  en faisant intervenir ses propriétés semi-conductrices. Cependant la dissolution induite par la lumière ou la photodissolution de l'hématite nécessite l'élimination de l'oxygène car il peut fortement inhiber la dissolution par la réoxydation du  $\text{Fe(II)}$  avant qu'il ne soit transféré dans la solution. De ce fait, l'effet de la lumière dans un processus industriel exploité dans une atmosphère normale serait probablement faible, voire insignifiant.

Plusieurs agents chélatant, ou complexant, peuvent être utilisés pour améliorer la dissolution. **Chang et Matijevic** [111] ont étudié plusieurs de ces agents chélatant et ils ont constaté que les différents agents chélatant, bien que provenant du même groupe de composés, peuvent agir de manière très différente en fonction du pH. Considérant que l'EDTA a été montré pour améliorer la dissolution à basse température dans des systèmes basique et à des températures élevées dans des systèmes acides, NTA a été trouvé le plus efficace dans les systèmes acides et pratiquement inactif dans les systèmes basique. Les auteurs ont conclu que les différences entre les agents dissolvant étaient probablement dues à des petites différences dans la structure moléculaire des réactifs. La taille de la molécule a été considérée comme particulièrement importante, car la taille a été considérée comme un indicateur des sites de liaison occupés par la molécule : une grosse molécule (EDTA) occupe plusieurs sites et nécessite la rupture de plusieurs liaisons du lattice tandis que le nombre des liaisons pour être brisées seraient moins pour une petite molécule.

- **Goethite**

En plus de l'hématite, la dissolution des autres oxydes de fer a été largement étudiée. Parmi eux, la goethite qui est l'une des oxydes de fer les plus stables et souvent l'élément terminal de

transformations d'autres oxydes de fer. **Chiarizia et Horwitz** [112] ont discuté plusieurs nouvelles formulations pour la dissolution des oxydes de fer et ils ont conclu que l'introduction des agents réducteurs, qui abaissent le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , vont accélérer la dissolution. En plus des conditions réductrices de la solution, l'acidité et le potentiel de la solution, la présence d'agents complexants ont été soutenu pour être des facteurs importants lors de la dissolution des oxydes de fer. Les auteurs ont suggéré qu'un agent de dissolution idéal pour les oxydes de Fe(III) devrait être un acide fort, dont l'anion agirait comme un ligand pour le Fe(III) et même de réduire le  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . La dissolution de la goethite a été faite, dans leur cas, avec du HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , avec plusieurs acides organiques, y compris l'acide oxalique, l'acide citrique, et l'acide ascorbique ainsi que de plusieurs acides phosphoniques (HEDPA, VDPA, DHEDPA). Différents agents réducteurs, par exemple le dithionite de sodium, l'acide ascorbique et le formaldéhyde sulfoxyolate de sodium (SFS) ont été utilisés à étudier si la combinaison d'un acide fort et un agent réducteur donneraient une amélioration de la cinétique de dissolution. Une amélioration de la cinétique de dissolution a été observée dans l'acide sulfurique, oxalique et les acides diphosphoniques avec l'acide ascorbique, le dithionite de sodium, et le SFS. Les acides diphosphoniques en particulier semblent bénéficier de l'introduction de l'agent réducteur dans le système.

**Houben** [58] a montré que la goethite et les dépôts dans les puits peuvent être dissous de manière efficace avec le dithionite de sodium et l'acide oxalique, alors que l'acide citrique et NaOH ont été moins efficaces. Ici, plusieurs modèles ont été bien adaptés pour décrire le processus de dissolution.

La dissolution photochimique de la goethite dans des solutions acide/oxalate a été étudiée par **Cornell et Schindler** [80]. Les auteurs ont conclu que les protons et les ions oxalate participent dans le processus de dissolution. Le taux maximum a été observée à pH 2,6, ce qui est approximativement le même que rapporté pour d'autres oxydes de fer en présence d'ions oxalate. Le mécanisme de dissolution se fait en deux étapes consécutives: (1) adsorption d'oxalate sur la surface solide pour former un complexe avec le Fe(III) et la libération subséquente de  $\text{Fe}^{3+}$  en solution, et (2) la dissolution réductrice par l'oxalate ferreux. Il est intéressant de noter que plusieurs auteurs ont déclaré de ne pas avoir obtenu une augmentation du pH lors de la dissolution des oxydes de fer, ici les auteurs présentent des résultats montrant la consommation significative des protons lors de la dissolution.

#### I.4.2.5. Photoréactivité des oxydes de fer

Il est connu que les oxydes de fer (III) absorbent la lumière jusqu'à 600 nm. La plupart d'entre eux ont des propriétés de semi-conducteurs et peuvent se comporter comme des photocatalyseurs avec recombinaison rapide de la paire électron-trou positif [38]. Cependant Les travaux sur les oxydes de fer utilisés seuls comme des catalyseurs hétérogènes sont très limités.

Comme les propriétés photochimiques des semi-conducteurs sont liées au processus de transfert de charge, les recherches sur le transfert direct d'électron des oxydes de fer sous irradiation sont mises en œuvre. **Leland et Bard** ont étudié la production et le transfert de charge photogénéré de différents oxydes de fer, y compris  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\delta$ -FeOOH,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\gamma$ -FeOOH, et il se trouve que cette efficacité n'a pas de corrélation avec la taille des particules et la largeur de la bande gap [38]. Alors que le résultat observé à partir des expériences menées par **Sherman** a démontré que la bande gap entre les bandes de valence et de conduction doit être inférieure à 3,1 eV (400 nm) pour que la réactivité photochimique puisse avoir lieu [113].

Le processus photochimique des oxydes de fer avec des donneurs d'électrons forts tels que S(IV), le benzoate, l'oxalate ou les matières organiques dissous est bien connu [83], [114]. Mais seulement quelques articles ont été publiés portant sur la dégradation des polluants par les oxydes de fer sans l'ajout d'aucun matériau organique fortement absorbant.

L'oxydation photocatalytique des composés organiques tels que les acides carboxyliques [115] ou les phénols [39], [116–125] induite par les oxydes de fer (comme l'hématite ou la goethite) en solution aqueuse et sous irradiation de la lumière visible a été signalée récemment. **Mazellier et Bolte** ont étudié la transformation du 2,6-diméthylphénol photoinduite par la goethite en suspension aqueuse et ils ont conclu que le processus se déroule sans aucune intervention de radicaux  $\cdot$ OH. Le substrat est oxydé par les trous positifs formés à la surface de la goethite irradiée. **Andreozzi et al.** ont étudié la photo-oxydation de 2-aminophénol en solution aqueuse en présence de la goethite à différents pH (3-8) et différentes concentration de catalyseur (100 - 500 mg L<sup>-1</sup>). Aussi l'intervention des radicaux  $\cdot$ OH dans la photodégradation du 2-aminophénol a été écartée. La dépendance de la réactivité du système a été trouvée strictement corrélée à la capacité du substrat à s'adsorber sur la surface du catalyseur. **Wang et al.** [126] ont étudié la photodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par plusieurs oxydes de fer ( $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -FeOOH). Les résultats ont montré que la photodégradation des HAP en utilisant ces oxydes de fer comme photocatalyseurs est due à

l'oxydation par les radicaux hydroxyle formés. **Chatterjee et al.** ont attribué la dégradation du phénol en présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  colloïdale à la formation des radicaux hydroxyle. Cependant, aucune mise évidence n'a été établie pour le mécanisme initial de la dégradation du polluant.

Il est nécessaire de mentionner que les mécanismes possibles impliqués dans la dégradation photocatalytique d'un polluant avec les oxydes de fer [39], [124], [127], [128] dépendent fortement de la structure chimique de ce polluant.

Plusieurs recherches ont montré que l'activité photocatalytique de l'hématite est négligeable devant celles de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{ZnO}$  [115], [119], [120], [125], [129], [130]. Pour cette raison, les oxydes de fer ont été considérés moins appropriés que  $\text{TiO}_2$  comme semi-conducteur photocatalyseur.

Outre les oxydes de fer se dissout sous irradiation par dissolution photoréductrice [83], en particulier à pH acide en présence de chlore [127] ou des ligands organiques [99].

### I.5. Les procédés Fenton et photo-Fenton

L'augmentation du pouvoir oxydant du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  dissous (réactif de Fenton) a été observée en 1894 par H.J.H. Fenton [131] en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss ont identifié le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :



Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec l'excès du peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux :



La régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique par l'équation (I.45), appelée réaction du type like-Fenton, est cinétiquement nettement moins rapide que la réaction initiale (I.44), et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III) ( $\text{Fe}[\text{OOH}]^{2+}$ ), en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

Le processus photochimique qui se produit avec  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  est appelé photo-Fenton et celui avec  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  est appelé photo-like-Fenton. En présence de lumière UV (<320 nm),

des réactions supplémentaires de production des radicaux hydroxyle peuvent survenir comme suit [132] :



Dans le processus photo-Fenton, l'irradiation UV augmente considérablement le taux de formation des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et son efficacité par la photoréduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et par des réactions photochimiques de complexes formés avec les ions ferriques parce que la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans les systèmes non-irradiés, lente et donc inefficaces [133]–[135]:



Les procédés Fenton et photo-Fenton homogènes ont été largement étudiés et ils sont révélés efficaces dans l'élimination de toutes sortes de produits chimiques organique non biodégradables en particulier en phase aqueuse acide [136–141]. L'effet de plusieurs facteurs telles que la température, le pH, la concentration initiale des ions inorganiques ont également été étudiés par ces groupes de recherche. Les avantages et les inconvénients des différents systèmes de Fenton homogène (Eqs. I.44, I.45) sont conclus et présentés dans le tableau I.5.

**Tableau I.5** : Avantages et inconvénients des différents systèmes de Fenton homogènes

System	Avantages	Inconvénients
Fenton et like-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simplicité: les réactifs sont disponibles, peu coûteux, simples à manipuler et sans danger pour l'environnement; pas besoin d'équipement spécial.</li> <li>- les produits finaux de dégradation (<math>\text{H}_2\text{O}</math>, <math>\text{CO}_2</math>, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas une pollution supplémentaire.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- l'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés.</li> <li>- la concentration résultante d'ions de fer dissous reste très supérieure à la norme internationale relative aux eaux usées (10 mg/L), ce qui provoque une pollution secondaire dont le traitement, et l'élimination des ions de fer rendent le processus laborieux et non économique [142], [143].</li> <li>- La nécessité d'un contrôle strict du pH (<math>2,8 &lt; \text{pH} &lt; 3</math>) pour empêcher la précipitation des ions <math>\text{Fe}^{2+}</math> et <math>\text{Fe}^{3+}</math> et la formation de boues ferrugineuses.</li> </ul>

Photo-Fenton et Photo-like-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>- l'usage de doses faibles de réactifs</li> <li>- Une minéralisation plus rapide et plus poussée et pas de formation de boue.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- L'apport continu d'énergie par utilisation d'une lampe UV dont sa durée de vie à prendre en compte.</li> <li>- Une longueur d'onde d'irradiation utile.</li> <li>- Le cycle catalytique Fenton est retenu par la formation de complexes stables de fer avec des phosphates ou des anions d'acides carboxyliques générés.</li> <li>- Le procédé est limité à la gamme de pH acide (<math>2,8 &lt; \text{pH} &lt; 3</math>) donc il est difficile d'appliquer le procédé Fenton homogène in situ à l'environnement</li> </ul>
-----------------------------------	---	--

Pour pallier à ces inconvénients, et pour élargir le domaine d'application du pH, les recherches sont actuellement orientées vers l'idée de remplacer le fer dissous par un catalyseur solide (tels que les oxy(hydroxy)des de fer ou des supports d'espèces de fer) dans le procédé Fenton, appelé Fenton hétérogène. Dans ce cas, l'oxydation peut potentiellement se produire par l'intermédiaire des ions ferreux et ferriques libérés en solution ou par des réactions qui ont lieu entre des solutés et des espèces liés à la surface.

#### **I.6. Les oxydes de fer utilisés dans les processus Fenton et photo-Fenton**

Les oxydes de fer peuvent être utilisés comme sources de fer dans le processus Fenton hétérogène, et leur capacité à oxyder les composés organiques avec une grande efficacité à une large gamme de valeurs de pH a été rapportée dans la littérature (tableau I.6). En comparaison avec le procédé classique de Fenton, l'utilisation des oxydes de fer a des avantages liés à la facilité de leur récupération après le traitement de l'effluent, l'absence de l'étape de l'acidification et la capacité de régénérer le catalyseur [144–149].

**Tableau I.6 :** Des oxydes de fer en tant que catalyseurs hétérogènes pour la dégradation de divers composés organiques par des réactions like-Fenton et photo-like-Fenton.

Composé	Catalyseur	Procédé	Référence
Trichloroéthylène	Goethite	Catalyseur/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[150]
2-Chlorophenol	Ferrihydrite Goethite Hématite	Catalyseur/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[151]
Rouge Drimarene X-6BN	Hématite	Catalyseur/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[152]
2-Chlorophenol	Goethite	Catalyseur/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[153]
Chlorophenols	Goethite	Catalyseur/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[62]
Quinoléine	Ferrihydrite goethite oxyde de fer semi- cristallin	Catalyseur/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[154]
Mordant Jaune 10	Goethite	Catalyseur/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	[155]
Composés aromatiques	Goethite	Catalyseur/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	[156]
Pentachlorophenol	Goethite Hématite	Catalyseur/oxalate/UV <sub>A</sub>	[157], [158]
Diuron	Goethite	Catalyseur/oxalate/UV ( $\lambda > 300$ nm)	[159]
Bleu de méthylène	Maghémite Hématite	Catalyseur/oxalate/UV, irradiation visible et solaire	[160]
Bisphénol A	Lepidocrocite Hématite Mélange de maghémite et Hématite	Catalyseur/oxalate/UV	[161]
Orange I	Lepidocrocite Quatre oxydes de fer mixtes	Catalyseur/oxalate/UV	[162]
2-mercaptobenzothiazole	Lepidocrocite	Catalyseur/oxalate/UV (365 nm)	[163]
2-mercaptobenzothiazole	Maghemite	Catalyseur/oxalate/UV <sub>A</sub>	[164]

Comme le montre le tableau I.6, les recherches sur le procédé photo-like-Fenton hétérogène avec les oxydes de fer comme catalyseur se concentrent principalement sur deux types qui sont oxyde de fer/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et oxyde de fer/oxalate/UV. Dans le procédé oxyde de fer /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est le facteur le plus important pour former les radicaux hydroxyle. Donc la dose du peroxyde d'hydrogène ajoutée doit être suffisante pour rendre le système efficace [165]. Cependant, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est un agent vif et ne peut pas rester dans la nature pendant une longue période [163]. Ce facteur limite l'application du processus oxyde de fer/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV dans la

dégradation des polluants organiques dans la nature. Il est bien connu que les oxydes de fer et l'oxalate coexistent dans l'environnement naturel. Par rapport au procédé oxyde de fer/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, le procédé oxyde de fer/oxalate/UV peut former le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in situ et a normalement la plus grande efficacité de la dégradation des composés organiques [157].

En réalité, non seulement l'oxalate, d'autres carboxylates peuvent également substituer le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le système photo-like-Fenton. Dans le système homogène, à l'exception de Fe-oxalate, des complexes fer-carboxylates tels que Fe-citrate, Fe-tartrate a été bien connu pour avoir une forte photoactivité et ont été appliquées à dégrader les polluants organiques et inorganiques [166–168]. Comme on le voit, dans le système hétérogène, les rapports sont seulement limités dans le procédé oxyde de fer/oxalate/UV. Par conséquent, explorer d'autres processus oxyde de fer /carboxylate/UV sont exigés et intéressant.

### **I.6.1. Fenton et photo-Fenton avec les oxydes de fer en présence du peroxyde d'hydrogène**

La réaction entre les espèces Fe(II)/Fe(III) et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> joue un rôle important dans le processus biogéochimique dans l'environnement. Les oxydes de fer pourraient également avoir une interaction avec des produits chimiques adsorbés sur leur surface et, par conséquent influencer sur le mouvement et la transformation des produits chimiques dans la nature.

#### **I.6.1.1. Décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence des oxydes de fer**

La décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les oxydes de fer pur (par exemple, la goethite, l'hématite) a été étudié sur une large gamme de pH. Dans des conditions acides, le procédé semble être catalysé par le fer solide de la surface et le fer dissous, ce dernier résultant de la dissolution des oxydes de fer [169], [170]. A des valeurs de pH circumneutres (le pH naturel est neutre), la contribution du fer dissous à l'activation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> devrait être négligeable car le Fe(III) est peu soluble [171]. Par conséquent, la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans des conditions presque neutres de pH est probablement un processus de surface.

Le processus par lequel le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est décomposé sur la surface des oxydes de fer semble être catalysé par le cycle d'oxydo-réduction entre le fer(II) et le fer(III) de surface ( $\equiv\text{Fe(II)}$  et  $\equiv\text{Fe(III)}$ ), la réaction I.49 et I.50) par l'intermédiaire des réactions analogues à celles du système Fenton homogène qui a été initialement décrit par Haber et Weiss dans des conditions acides [169], [172], [173]:



Certains chercheurs ont émis l'hypothèse que, comme dans le système Fenton homogène, la réaction I.49 est constituée en fait d'une série de réactions, en commençant par la formation d'un complexe entre la surface et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [172], [174]:



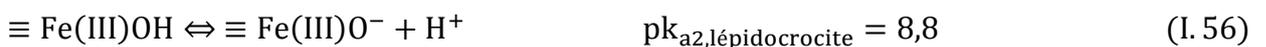
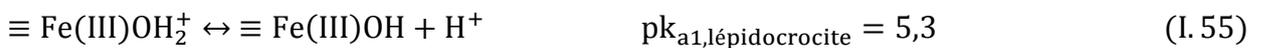
Par conséquent, la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans ce système est également commandée par l'affinité du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour les surfaces des oxydes de fer, la disponibilité des sites de surface pour l'adsorption du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et la vitesse à laquelle  $\equiv\text{Fe(III)}$  est réduit.

En ce qui concerne la vitesse de décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la réduction du  $\equiv\text{Fe(III)}$  en  $\equiv\text{Fe(II)}$  (réaction 1.49 ou réactions 1.51 - 1.53) est considérée comme l'étape limitant la vitesse dans le système Fenton hétérogène, car la vitesse de disparition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présente une dépendance du premier ordre sur la surface des oxydes de fer(III) et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans une large gamme de pH et de la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [172]:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k \times [\text{surface de l'oxyde de fer(III)}] \times [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{I. 54})$$

[surface de l'oxyde de fer(III)] : représente la concentration de fer solide

Dans l'expression ci-dessus, la valeur de k dépend des conditions expérimentales et des propriétés de l'oxyde de fer. Par exemple, **Chou et Huang** [175] ont observé que la vitesse de décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de la lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) augmente lorsque le pH augmente de 2,8 à 7,5. Cette observation a été attribuée à la variation de la spéciation du fer de surface avec la variation du pH (réaction I.55 et I.56), ce qui modifie la force de la liaison avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Un autre facteur important est la cristallinité des oxydes de fer. **Valentine et Wang** [154] ont mesuré la vitesse de décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par un oxyde de fer mal cristallisé (ferrihydrite), semi-cristallin et cristallin (goethite) à un pH de 7,7. La comparaison des valeurs  $k_{\text{obs}}$  de la surface spécifique normalisée a montré que la ferrihydrite était environ deux fois plus réactif que la goethite. **Huang et al.** [151] ont rapporté que, dans un pH de solution de 6-8,

l'hématite, un matériau qui est plus cristallin que la goethite et la ferrihydrite, est moins réactif avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  que les deux autres oxydes. Contrairement aux observations de **Valentine et Wang** [154] et **Huang et al.** [151], **Hermanek et al.** [176] ont rapporté que parmi les nanoparticules d'oxyde de fer, les nanoparticules amorphes étaient beaucoup moins réactives que les nanoparticules cristallines. Les auteurs ont émis l'hypothèse que, en plus de la surface spécifique et la cristallinité, la forme des particules peut également jouer un rôle dans la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

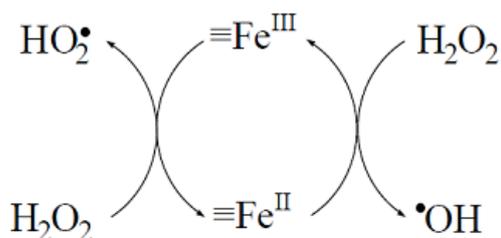
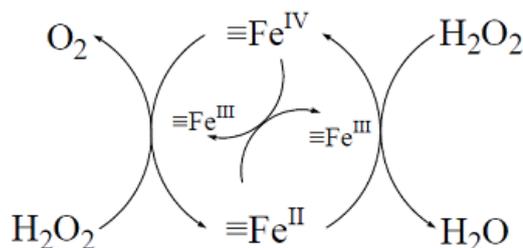
Les solutés organiques et inorganiques peuvent également affecter la vitesse de décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Par exemple, la présence du phosphate et du bicarbonate diminue la vitesse de décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  [154], [177]. Les ligands organiques capables de former des complexes avec la surface (par exemple, l'oxalate ou les matières organiques naturelles), ralentissent également la vitesse de décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  [154], [178]. Cet effet inhibiteur de certains solutés peut être expliqué par leur adsorption sur les surfaces de fer, qui bloquent les sites réactifs de surface. Pour cette raison, plusieurs chercheurs ont proposé l'utilisation du phosphate, citrate, malonate et du phytate comme agent stabilisant le  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour améliorer la persistance du  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans les systèmes de traitement in situ [178], [179].

#### **I.6.1.2. Oxydation des contaminants organiques dans le système oxyde de fer/ $\text{H}_2\text{O}_2$**

L'oxydation des polluants organiques au cours de la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été attribuée à la production du radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) par la réaction du  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec le fer réduit de la surface de l'oxyde de fer ( $\equiv\text{Fe}(\text{II})$ ) (figure I.12 et les réactions citées dans le tableau I.7).

La production des  $\cdot\text{OH}$  dans les systèmes Fenton hétérogènes est affectée par plusieurs autres réactions en plus des réactions d'initiation (les réactions I.57 et I.58). Plus précisément, ces réactions sont ceux qui produisent des espèces réactives de l'oxygène qui peut à son tour propager le cycle d'oxydo-réduction des espèces de fer (Eqs. I.59 - I.63) [169], [172], [180].

Parmi ces réactions, les réactions I.60 et I.61 sont généralement sans importance, car l'oxydation du  $\equiv\text{Fe}(\text{II})$  par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  (c.à.d. la réaction I.58) est plus rapide à des concentrations élevées de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [172].

**Figure I.12** : Mécanisme Haber-Weiss**Figure 1.13** : mécanisme non radical

L'application des systèmes oxydes de fer/  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour oxyder les contaminants a été limitée par la très faible efficacité stœchiométrique ( $E = \frac{\Delta[\text{contaminant}]}{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}$ ) de production d'oxydant à des valeurs de pH neutre [151], [154]. La faible efficacité est souvent attribuée à la génération des  $\cdot\text{OH}$  dans des zones sur la surface de l'oxyde qui sont inaccessibles aux contaminants (par exemple,  $\cdot\text{OH}$  est piégé à la surface de l'oxyde de fer (Eq I.61) [154]. L'activation du  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les oxydes de fer peut produire des oxydants tels que les espèces de fer à haute valence (c.-à-d. les ions ferryl  $\equiv\text{Fe}[\text{IV}]$ ) [181], alors que, peu de travaux ont été publiés sur la structure exacte et la réactivité de ces oxydants liés à la surface. Les espèces  $\text{Fe}(\text{IV})$  de la phase solution sont moins réactifs que les  $\cdot\text{OH}$  et ne réagissent pas avec les composés aromatiques dans une mesure appréciable [182]. Certains chercheurs ont également suggéré que la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la surface des oxydes de fer peut avoir lieu principalement grâce à un mécanisme non-radicalaire qui convertit le  $\text{H}_2\text{O}_2$  directement en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  par une série de réactions de transfert de  $2e^-$  (par exemple, par la présence des lacunes d'oxygène sur la surface [183] ou le cycle de  $\equiv\text{Fe}(\text{IV})/\equiv\text{Fe}(\text{II})$  tel que proposé dans la figure 1.13 et les réactions I.66 - I.68 citées dans le tableau I.7). La réaction nette principale dans ces voies est la conversion du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  sans production de  $\cdot\text{OH}$ .

**Tableau I.7** : Mécanisme de surface initiée la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

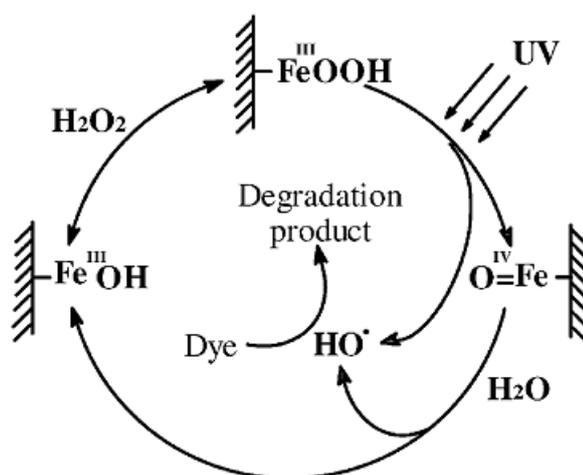
Mécanisme Haber – Weiss

$\equiv\text{Fe}(\text{III}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe}(\text{II}) + \text{H}^+ (2 \text{H}^+) + \text{HO}_2\cdot (\text{O}_2^{\cdot-})$	(I.57)
$\equiv\text{Fe}(\text{II}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe}(\text{III}) + \text{HO}^- + \text{HO}\cdot$	(I.58)
$\equiv\text{Fe}(\text{III}) + \text{HO}_2\cdot (\text{O}_2^{\cdot-}) \rightarrow \equiv\text{Fe}(\text{II}) + \text{O}_2 + (\text{H}^+)$	(I.59)
$\equiv\text{Fe}(\text{II}) + \text{HO}_2\cdot (\text{O}_2^{\cdot-}) \rightarrow \equiv\text{Fe}(\text{III}) + \text{O}_2^{2-} + (\text{HO}_2^-)$	(I.60)
$\equiv\text{Fe}(\text{II}) + \text{HO}\cdot \rightarrow \equiv\text{Fe}(\text{III}) + \text{HO}^-$	(I.61)
$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	(I.62)
$\text{HO}_2\cdot \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-} \quad (\text{p}K_a = 4,8)$	(I.63)
$\text{HO}\cdot + \text{HO}_2\cdot / \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$	(I.64)
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(I.65)

## Un éventuel mécanisme non-radicalaire

$\equiv\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe(II)} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	(I.57)
$\equiv\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe(IV)} + 2\text{OH}^-$	(I.66)
$\equiv\text{Fe(IV)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe(II)} + 2\text{H}^+ + \text{O}_2$	(I.67)
$\equiv\text{Fe(IV)} + \equiv\text{Fe(II)} \rightarrow 2\equiv\text{Fe(III)}$	(I.68)
$\equiv\text{Fe(III)} + \text{HO}_2^\bullet (\text{O}_2^{\bullet-}) \rightarrow \equiv\text{Fe(II)} + \text{O}_2 (+ \text{H}^+)$	(I.59)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(I.65)

Certains chercheurs ont indiqué que la dégradation des polluants organiques dans le système oxydes de fer/ $\text{H}_2\text{O}_2$  peut être nettement accélérer à des pH neutres sous irradiation UV. Cette dernière facilite la génération des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  par différentes voies. Un mécanisme des réactions possibles de surface et de solution dans le système photo-Fenton hétérogène en utilisant la goethite (Eqs. I.69 – I.72) a été proposé par **He et al.** [155], [156] et résumé dans la figure I.14 :



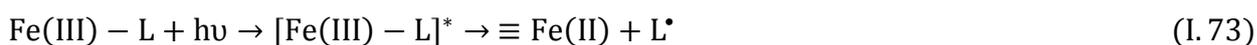
**Figure I.14** : Le cycle de Fe sous irradiation de la lumière sur la surface de la goethite.

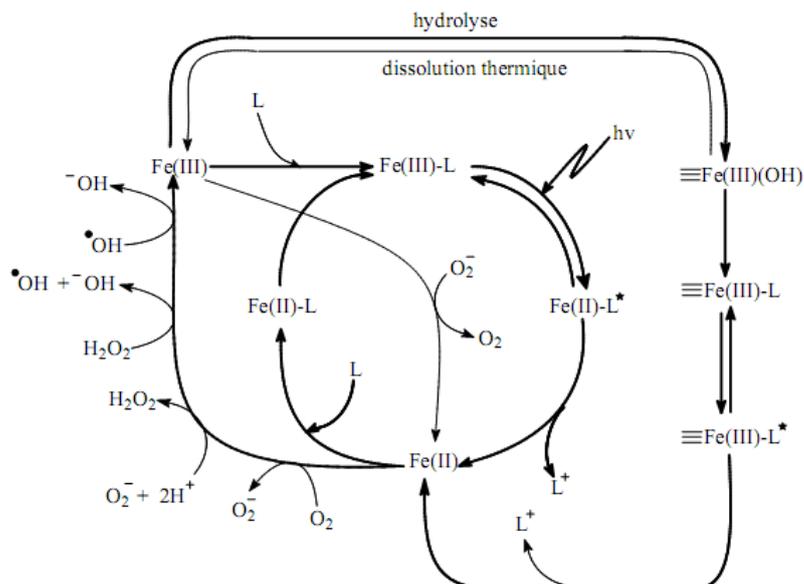
Les réactions sont initiées par la formation d'un précurseur de complexe de surface du  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les centres métalliques de surface de l'oxyde similaires à la première étape de la réaction thermique. Le fer de surface est immobilisé et octaédriquement coordonné par  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  [184]. La liaison O-O de la surface du complexe subit un clivage sous irradiation UV conduisant à la

génération des espèces Fe(IV) et des radicaux hydroxyle. Étant donné que le complexe de Fe(IV) est instable, il réagit immédiatement avec H<sub>2</sub>O formant un autre radical hydroxyle active [185]. Les radicaux HO<sup>•</sup> attaquent le polluant adsorbé à la surface de l'oxyde de fer, conduisant à sa dégradation et minéralisation.

### I.6.2. Fenton et photo-Fenton avec les oxydes de fer en présence des acides carboxyliques

Le fer est le métal de transition le plus abondant dans la croûte terrestre. Le fer est présent sous une variété de formes dans l'eau allant des espèces soluble à des particules colloïdales. La plupart du fer dans les eaux naturelles existe sous forme d'oxy(hydroxy)des de fer insolubles [186]. La concentration en fer dissous est très faible et la plupart du fer dissous est associée à des ligands organiques forts dans les eaux naturelles [187], [188]. Les polycarboxylates tels que le malonate, le citrate et l'oxalate sont des constituants courants de précipitation, de brouillard, des eaux de surface et des solutions du sol [189]. D'une part, ils peuvent former des complexes avec le Fe<sup>3+</sup> et améliorer la dissolution du fer dans les eaux naturelles par des processus photochimiques et d'autre part ils empêchent la précipitation des espèces de fer dissous. En outre, ces complexes de type polycarboxylates subissent des réactions photochimiques rapides sous irradiation solaire conduisant à la formation d'espèces oxydantes (radicalaires) (Eqs. I.73 – I.80, Eq.65) qui vont être capables d'attaquer et de dégrader d'autre composés chimiques présents dans le milieu [81], [190]. Par conséquent, en présence des polycarboxylates, le cycle photochimique d'oxydoréduction du fer dans la solution aqueuse est modifié de façon significative (figure I.15).





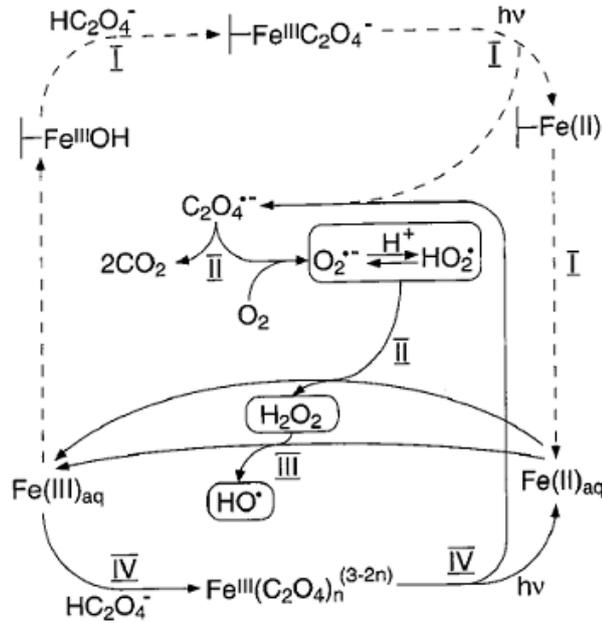
**Figure I.15** : Schéma des différentes transformations de fer(III) et fer(II) qui peuvent se produire en solution aqueuse : Fe(III)-L et Fe(II)-L représentent le fer ferreux et ferrique complexés par un ligand L,  $\equiv\text{Fe(III)(OH)}$  et  $\equiv\text{Fe(III)-L}$  représentent les espèces attachées à la surface d'oxy(hydroxy)des de fer et Fe(III) et Fe(II) représentent les ions ferreux et ferrique aqueux.

Il est à noter que la combinaison des oxydes de fer et les acides polycarboxyliques (matériaux naturels) avec l'énergie solaire forment un système photochimique donnant lieu à la réaction de like-photo-Fenton sans addition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et avec un rendement quantique plus élevé que pour les espèces  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  ou les oxydes de fer seuls [110], [190]. En fait, la réaction photochimique des complexes d'oxydes de fer – polycarboxylates implique à la fois les mécanismes de la réaction homogène en solution aqueuse ainsi que la réaction hétérogène sur la surface de l'oxyde de fer [191–193], qui s'appuie fortement sur les caractéristiques des oxydes de fer et des polycarboxylates contenu. Donc il est nécessaire d'examiner la réaction photochimique dans un tel système (oxyde de fer-polycarboxylates) afin de mieux comprendre la transformation naturelle des polluants organiques.

L'oxydation photocatalytique des composés organiques induite par le système oxyde de fer-acides polycarboxyliques en solution aqueuse et sous irradiation UV-VIS a été signalée récemment [194–196]. Des acides polycarboxyliques tels que l'acide oxalique, citrique, tartrique, malonique, malique et l'acide succinique, ont été examinés dans ce système. Parmi les acides organiques cités, l'acide oxalique est l'acide carboxylique le plus efficace.

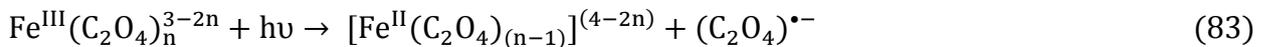
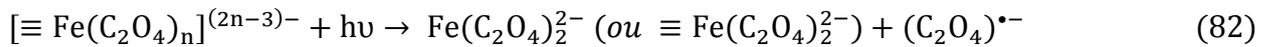
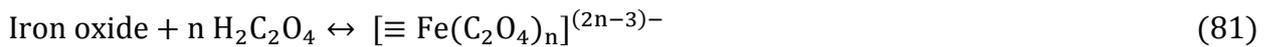
### I.6.2.1. Procédé oxyde de fer/oxalate/UV

Le processus photochimique de la dégradation des polluants dans le système oxyde de fer/oxalate/UV est bien détaillé [159], [162], [164]. **Mazellier et Sulzberger** ont présenté un cycle de fer induit par la lumière dans le système oxydes de fer/oxalate/UV, qui est représenté dans la figure I.16.



**Figure I.16** : Cycle de Fe dans le système Goëthite/oxalate/UV [159]

La photoréaction spécifique dans ce processus est présentée comme suit :



Dans cette suspension, la première étape essentielle est l'adsorption spécifique de l'oxalate sur la surface de l'oxyde de fer formant  $[\equiv\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(3-2n)}$  tel que décrit par Eq. (81). Ce complexe peut être excité pour former  $[\equiv\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(n-1)}]^{(4-2n)}$  et le radical oxalate  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{\cdot-}$  comme indiqué par Eq. (82). Dans la solution,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(3-2n)}$  peut être également excité sous irradiation pour former  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(n-1)}]^{(4-2n)}$  et le radical oxalate  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{\cdot-}$  comme décrits par Eq. (83). Le radical oxalate peut être transformé en radical  $(\text{CO}_2)^{\cdot-}$  comme décrit par Eq. (84), à partir de laquelle l'électron excité est transféré à l'oxygène adsorbé formant l'ion superoxyde  $(\text{O}_2^{\cdot-})$ , comme indiqué par Eq. (85). Ce dernier est en équilibre avec  $\text{HO}_2^{\cdot}$  (Eq. (86)). Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut être obtenu par dismutation de  $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$ , selon les équations. (87) et (88). Le peroxyde d'hydrogène formé entre en réaction avec  $\text{Fe}^{2+}$  donnant lieu à la réaction de Fenton Eq. (89).

L'efficacité des oxydes de fer en présence d'oxalate dans la catalyse de la décomposition des polluants organiques par la réaction de photo-like-Fenton est influencée par plusieurs paramètres, tels que la concentration d'oxalate, le type et la surface spécifique de l'oxyde de fer, le pH de la solution, les différentes sources de lumière et les caractéristiques du polluant. Par exemple, **Lan et al** [157] ont trouvé que l'hématite a une activité plus élevée que la goethite pour la dégradation du pentachlorophénol (PCP) dans le système oxyde de fer/oxalate sous irradiation UVA. Un taux de dégradation de 68% et 83% du PCP a été obtenu après 1 heure de réaction avec une concentration en acide oxalique de 1,2 mM en présence de la goethite et de l'hématite respectivement. Le taux de désintoxication (analyse par Microtox) du PCP le plus élevé a été également obtenu dans les suspensions d'hématite par rapport aux suspensions de la goethite. D'après Lan et al, la concentration du  $\text{H}_2\text{O}_2$  formé dans le système hématite/oxalate est plus élevée que dans le système goethite/oxalate en raison de la rapidité du cycle de fer dans le système hématite/oxalate. **Liu et al** [163] ont constaté pendant l'oxydation du 2-mercaptobenzothiazole dans le système lépidocrocite/oxalate/UV que lorsque la concentration en oxalate a augmenté de 0 à 1,0 mM, la vitesse de dégradation augmente. Cependant, lorsque la concentration en oxalate a augmenté de 1,0 à 3,0 mM, la vitesse de décomposition est diminuée. Ceci est dû à la compétition entre l'oxalate et le 2-mercaptobenzothiazole qui réagit avec les radicaux hydroxyle. Plusieurs auteurs ont montré l'existence d'un pH optimale dans l'intervalle 3 – 4 pour le système oxyde de fer/oxalate/UV [161], [162], [164] pour la dégradation des composés organiques. Le procédé devient moins efficace lorsque le pH augmente même si une dégradation des composés est constatée à  $\text{pH} > 4$ . L'intérêt de ce procédé réside principalement dans l'utilisation des rayonnements solaires et la mise en œuvre de l'oxydation sans ajustement

de pH. La photodégradation du bisphénol A (BPA) à l'interface d'oxydes de fer sous irradiation UV a été réalisée par **Li et al** [161]. Quatre types d'oxydes de fer ont été préparés et les résultats ont démontré que la photodégradation de BPA dépend fortement des propriétés des oxydes de fer, d'oxalate, et des valeurs de pH. En outre, il est conclu que la dépendance de la dégradation de BPA devrait être également due à la formation du complexe Fe-oxalate dissous dans la solution et Fe-oxalate adsorbé sur la surface des oxydes de fer. Une autre étude menée par **Lan et al** [158] sur l'effet du pH sur la photodégradation du pentachlorophénol (PCP) dans le système oxyde de fer/oxalate. Deux types d'oxyde de fer ont été choisis, l'hématite et la goethite. Ils ont tenu compte dans leur étude de l'effet du pH sur la cinétique de dégradation, sur la charge de surface des oxydes de fer et sur l'adsorption de PCP et de l'acide oxalique à la surface des oxydes de fer. Une série d'expériences à pH de 3,5 ; 5 et 7 ont montré que la photodégradation du PCP est accélérée à pH = 3,5 et elle est ralentie avec l'augmentation du pH. Par rapport à la goethite, l'hématite a la capacité d'adsorption plus grande avec l'acide oxalique et a montré une meilleure activité photocatalytique. De même, **Lei et al** [162] ont rapporté la photodégradation de l'orange I en présence d'un complexe oxyde de fer/oxalate, et ils ont constaté que la photodégradation de l'orange I dépend fortement du type d'oxyde de fer, de la valeur initiale du pH, de la concentration initiale de l'oxalate et de d'orange I. En un mot, le système photo-Fenton hétérogène est très compliqué. Afin d'obtenir la meilleure efficacité de la dégradation des polluants, l'ensemble des principaux facteurs devraient être évalués.

**Références bibliographiques**

- [1] H. Galze, F. Beltran, T. Tuhkanen, et J. Kang, « Chemical models of advanced oxidation processes », *Water Pollut. Res. J. Can.*, vol. 27, p. 23-42, 1992.
- [2] A. Safarzadeh-Amiri, J. Bolton, et S. Caster, « The use of iron in Advanced Oxidation Processes », *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 1, p. 18-26, 1996.
- [3] B. Dussert, *Advanced oxidation. UK : Industrial wastewater*, 1997.
- [4] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 51-59, oct. 1999.
- [5] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, et E. Garcia-Calvo, « Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art », *Water Res.*, vol. 34, n° 2, p. 366-377, févr. 2000.
- [6] M. E. Balmer et B. Sulzberger, « Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 14, p. 2418-2424, juill. 1999.
- [7] G. R. Peyton, *Oxidative treatment methods for removal of organic compounds from drinking water supplies*, In *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*, Chelsea. MI: Lewis Publishers, 1990.
- [8] O. Legrini, E. Oliveros, et A. M. Braun, « Photochemical processes for water treatment », *Chem. Rev.*, vol. 93, n° 2, p. 671-698, mars 1993.
- [9] R. Venkatadri et R. W. Peters, « Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis », *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, vol. 10, n° 2, p. 107-149, janv. 1993.
- [10] A. Hong, M. E. Zappi, C. H. Kuo, et D. Hill, « Modeling Kinetics of Illuminated and Dark Advanced Oxidation Processes », *J. Environ. Eng.*, vol. 122, n° 1, p. 58-62, janv. 1996.
- [11] A. E. Cassano et O. M. Alfano, « Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors », *Catal. Today*, vol. 58, n° 2-3, p. 167-197, mai 2000.
- [12] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, et D. W. Bahnemann, « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis », *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 1, p. 69-96, janv. 1995.
- [13] J. Navio, G. Colon, M. Litter, et G. Bianco, « Synthesis, characterization and photoactivity properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO<sub>2</sub> and iron(III) acetylacetonate », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 106, p. 267-276, 1996.
- [14] M. I. Litter, « Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 23, n° 2-3, p. 89-114, nov. 1999.
- [15] A. Zaleska, « Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review », *Recent Pat. Eng.*, vol. 2, n° 3, p. 157-164, nov. 2008.
- [16] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, et A. ACM. Beenackers, « Photocatalytic degradation for environmental applications – a review », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, n° 1, p. 102-116, janv. 2002.
- [17] C. Kormann, D. W. Bahnemann, et M. R. Hoffmann, « Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, n° 3, p. 494-500, mars 1991.
- [18] R. M. Cornell et U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd, Completely Revised and Extended Edition edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [19] M. Félicien, « Development of a Photo-Fenton Catalyst Supported on Modified Polymer Films. Preparation, Characterization and Implication for Water Decontamination by Solar Photocatalysis », Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de lausanne, Suisse, 2010.
- [20] A. Mills et S. Le Hunte, « An overview of semiconductor photocatalysis », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 108, n° 1, p. 1-35, juillet 1997.

- [21] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, et A. Fujishima, « Time-Dependent Behavior of Active Oxygen Species Formed on Photoirradiated TiO<sub>2</sub> Films in Air », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 12, p. 2117-2120, mars 1998.
- [22] Y. Nosaka, M. Nakamura, et T. Hirakawa, « Behavior of superoxide radicals formed on TiO<sub>2</sub> powder photocatalysts studied by a chemiluminescent probe method », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, n° 6, p. 1088-1092, mars 2002.
- [23] J. C. Rasaiah, J. B. Hubbard, R. J. Rubin, et S. H. Lee, « Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping », *J. Phys. Chem.*, vol. 94, n° 2, p. 652-662, janv. 1990.
- [24] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, et D. K. Sharma, « Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, n° 26, p. 8054-8059, déc. 1985.
- [25] J. C. Colmenares, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, et F. J. Urbano, « Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 306, n° 0, p. 120-127, juin 2006.
- [26] S. Karvinen et R.-J. Lamminmäki, « Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase », *Solid State Sci.*, vol. 5, n° 8, p. 1159-1166, août 2003.
- [27] L. Lhomme, *Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support : application aux effluents agricoles*. Rennes 1, 2006.
- [28] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, et W. Gernjak, « Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends », *Monogr. Decontam. Disinfect. Water Sol. Photocatal. Recent Overv. Trends Mal. P Fernández-Ibáñez MI Maldonado J Blanco W Gernjak*, vol. 147, n° 1, p. 1-59, sept. 2009.
- [29] J. Cunningham et P. Sedláč, « Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO<sub>2</sub>-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives 1. aqueous monochlorophenol—TiO<sub>2</sub>(P25) suspensions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 77, n° 2-3, p. 255-263, janv. 1994.
- [30] E. Piera, M. I. Tejedor-Tejedor, M. E. Zorn, et M. A. Anderson, « Relationship concerning the nature and concentration of Fe(III) species on the surface of TiO<sub>2</sub> particles and photocatalytic activity of the catalyst », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 46, n° 4, p. 671-685, déc. 2003.
- [31] P. Vijayan, C. Mahendiran, C. Suresh, et K. Shanthi, « Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol », *Sel. Pap. Catal. Future Fuels 18th Natl. Symp. INDO-US Semin. Catal. Indian Inst. Pet. Dehradun India April 16-18 2007*, vol. 141, n° 1-2, p. 220-224, mars 2009.
- [32] C. Liang, C. Liu, F. Li, et F. Wu, « The effect of Praseodymium on the adsorption and photocatalytic degradation of azo dye in aqueous Pr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> suspension », *Chem. Eng. J.*, vol. 147, n° 2-3, p. 219-225, avr. 2009.
- [33] V. Štengl, S. Bakardjieva, et N. Murafa, « Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, n° 1, p. 217-226, mars 2009.
- [34] V. Brezová, A. Blažková, Ľ. Karpinský, J. Grošková, B. Havlínová, V. Jorík, et M. Čeppan, « Phenol decomposition using M<sup>n+</sup>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 109, n° 2, p. 177-183, sept. 1997.
- [35] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, et M. Bouchy, « Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process », *Dyes Pigments*, vol. 49, n° 2, p. 117-125, mai 2001.
- [36] J. F. Banfield et H. Zhang, « Nanoparticles in the Environment », *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 44, n° 1, p. 1-58, janv. 2001.

- [37] U. Schwertmann et R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [38] J. K. Leland et A. J. Bard, « Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs », *J. Phys. Chem.*, vol. 91, n° 19, p. 5076-5083, sept. 1987.
- [39] P. Mazellier et M. Bolte, « Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 132, n° 1-2, p. 129-135, mars 2000.
- [40] W. Stumm, *Chemistry of the solid-water interface*. New York: John Wiley and Sons, 1992.
- [41] J. L. Junta-Rosso et M. F. Hochella Jr., « The chemistry of hematite 001 surfaces », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, n° 2, p. 305-314, janv. 1996.
- [42] S. Mitra, *Applied Mossbauer Spectroscopy*. Oxford; New York: Pergamon Press, 1993.
- [43] C. R. A. Catlow, J. Corish, J. Hennessy, et W. C. Mackrodt, « Atomistic Simulation of Defect Structures and Ion Transport in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, n° 1, p. 42-49, janv. 1988.
- [44] L. H. Bowen, E. D. Grave, et R. E. Vandenberghe, « Mössbauer Effect Studies of Magnetic Soils and Sediments », in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, vol. 1, G. J. Long et F. Grandjean, Éd. Springer US, 1993, p. 115-159.
- [45] S. J. Hug, « In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 188, n° 2, p. 415-422, avr. 1997.
- [46] G. Lefèvre, « In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 107, n° 2-3, p. 109-123, mars 2004.
- [47] G. Lefèvre et M. Fédoroff, « Sorption of sulfate ions onto hematite studied by attenuated total reflection-infrared spectroscopy: Kinetics and competition with other ions », *Migr. 2005 10th Int. Conf. Chem. Migr. Actin. Fission Prod. Geosph. Migr. 2005 10th Int. Conf. Chem. Migr. Actin. Fission Prod. Geosph.*, vol. 31, n° 10-14, p. 499-504, 2006.
- [48] Y. Arai, D. L. Sparks, et J. A. Davis, « Effects of Dissolved Carbonate on Arsenate Adsorption and Surface Speciation at the Hematite–Water Interface », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 3, p. 817-824, févr. 2004.
- [49] R. E. Vandenberghe, E. D. Grave, C. Landuydt, et L. H. Bowen, « Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays », *Hyperfine Interact.*, vol. 53, n° 1-4, p. 175-195, juill. 1990.
- [50] E. Murad et U. Schwertmann, « influence of Al substitution and crystal size on the room-temperature mossbauer spectrum of hematite », *Clays Clay Miner.*, vol. 34, n° 1, p. 1-6, 1986.
- [51] G. Shirane, S. J. Pickart, R. Nathans, et Y. Ishikawa, « Neutron-diffraction study of antiferromagnetic FeTiO<sub>3</sub> and its solid solutions with  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 10, n° 1, p. 35-43, avr. 1959.
- [52] S. A. Fysh et P. E. Clark, « Aluminous hematite: A mössbauer study », *Phys. Chem. Miner.*, vol. 8, n° 6, p. 257-267, nov. 1982.
- [53] C. Liu, S. Kota, J. M. Zachara, J. K. Fredrickson, et C. K. Brinkman, « Kinetic Analysis of the Bacterial Reduction of Goethite », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 12, p. 2482-2490, juin 2001.
- [54] H. Dong, R. K. Kukkadapu, J. K. Fredrickson, J. M. Zachara, D. W. Kennedy, et H. M. Kostandarithes, « Microbial Reduction of Structural Fe(III) in Illite and Goethite », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 7, p. 1268-1276, avr. 2003.
- [55] E. C. Yost et M. A. Anderson, « Absence of phenol adsorption on goethite », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 18, n° 2, p. 101-106, févr. 1984.

- [56] B. Nowack et L. Sigg, « Adsorption of EDTA and Metal-EDTA Complexes onto Goethite », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 177, n° 1, p. 106-121, janv. 1996.
- [57] J. G. Wiederhold, S. M. Kraemer, N. Teutsch, P. M. Borer, A. N. Halliday, et R. Kretzschmar, « Iron Isotope Fractionation during Proton-Promoted, Ligand-Controlled, and Reductive Dissolution of Goethite », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 12, p. 3787-3793, juin 2006.
- [58] G. Houben, « Iron oxide incrustations in wells. Part 2: chemical dissolution and modeling », *Appl. Geochem.*, vol. 18, n° 6, p. 941-954, juin 2003.
- [59] C. L. Chun, R. L. Penn, et W. A. Arnold, « Kinetic and Microscopic Studies of Reductive Transformations of Organic Contaminants on Goethite », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 10, p. 3299-3304, mai 2006.
- [60] C. L. Chun, R. M. Hozalski, et W. A. Arnold, « Degradation of drinking water disinfection byproducts by synthetic goethite and magnetite », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 21, p. 8525-8532, nov. 2005.
- [61] J. E. Amonette, D. J. Workman, D. W. Kennedy, J. S. Fruchter, et Y. A. Gorby, « Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Fe(II) Associated with Goethite », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 21, p. 4606-4613, nov. 2000.
- [62] M.-C. Lu, « Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite », *Chemosphere*, vol. 40, n° 2, p. 125-130, janv. 2000.
- [63] A. Breeuwsma, « Adsorption of ions on hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) », *Med Landbouwhoghe Sch. Wagening. Hol.*, vol. 73, n° 1, p. 124, 1973.
- [64] U. Schwertmann et R. Taylor, *Iron Oxides*, In J.B. Dixon and S.B. Weed (eds.). USA: SSSA Book Ser. 1. SSSA, Madison, WI, 1989.
- [65] J. Jolivet, *De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes*, CNRS Edition. Paris: Inter Edition 7, 1994.
- [66] V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, R. Leboda, et E. Chibowski, « Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 91, n° 1, p. 1-112, mars 2001.
- [67] G. Parks, *Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric point and zero point of charge*. In: *Equilibrium concepts in natural water systems.*, R.F. Gould (eds.), vol. 67. *Advances in Chemistry Series*, 121-160, 1967.
- [68] G. Sposito, *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, 1984.
- [69] Y.-S. Ho, W.-T. Chiu, et C.-C. Wang, « Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust », *Bioresour. Technol.*, vol. 96, n° 11, p. 1285-1291, juill. 2005.
- [70] H. M. Freundlich, « Over the Adsorption in Solution », *J. Phys. Chem.*, vol. 57, p. 385-470, 1906.
- [71] R. Matta, K. Hanna, et S. Chiron, « Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals », *Sci. Total Environ.*, vol. 385, n° 1-3, p. 242-251, oct. 2007.
- [72] B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang, et J. F. McCarthy, « Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, n° 1, p. 38-46, janv. 1994.
- [73] H. WU, Y. LIN, J. WU, L. ZENG, D. ZENG, et J. DU, « Surface Adsorption of Iron Oxide Minerals for Phenol and Dissolved Organic Matter », *Earth Sci. Front.*, vol. 15, n° 6, p. 133-141, nov. 2008.
- [74] W. Li, S. Zhang, W. Jiang, et X. Shan, « Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite », *Chemosphere*, vol. 63, n° 8, p. 1235-1241, mai 2006.
- [75] Y.-H. Chen et F.-A. Li, « Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 347, n° 2, p. 277-281, juill. 2010.

- [76] Y. Mamindy-Pajany, C. Hurel, N. Marmier, et M. Roméo, « Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility », *Desalination*, vol. 281, n° 0, p. 93-99, oct. 2011.
- [77] N. Saikia, J. Sarma, J. M. Borah, et S. Mahiuddin, « Adsorption of 3,4-dihydroxybenzoic acid onto hematite surface in aqueous medium: Importance of position of phenolic –OH groups and understanding of the same using catechol as an auxiliary model », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 398, n° 0, p. 227-233, mai 2013.
- [78] E. Baumgartner, M. A. Blesa, H. Marinovich, et A. J. G. Maroto, « Heterogeneous electron transfer as a pathway in the dissolution of magnetite in oxalic acid solutions », *Inorg. Chem.*, vol. 22, n° 16, p. 2224-2226, août 1983.
- [79] M. A. Blesa, H. A. Marinovich, E. C. Baumgartner, et A. J. G. Maroto, « Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions », *Inorg. Chem.*, vol. 26, n° 22, p. 3713-3717, nov. 1987.
- [80] R. M. Cornell et P. Schindler, « Photochemical Dissolution of Goethite in Acid/Oxalate Solution », *Clays Clay Miner.*, vol. 35, n° 5, p. 347-352, 1987.
- [81] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Paspaliaris, et A. Kontopoulos, « Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions », *Hydrometallurgy*, vol. 42, n° 2, p. 257-265, sept. 1996.
- [82] S. O. Lee, T. Tran, B. H. Jung, S. J. Kim, et M. J. Kim, « Dissolution of iron oxide using oxalic acid », *Hydrometallurgy*, vol. 87, n° 3-4, p. 91-99, juill. 2007.
- [83] T. D. Waite et F. M. . Morel, « Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: Effect of citrate », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 102, n° 1, p. 121-137, nov. 1984.
- [84] M. Dos Santos Afonso, P. J. Morando, M. A. Blesa, S. Banwart, et W. Stumm, « The reductive dissolution of iron oxides by ascorbate: The role of carboxylate anions in accelerating reductive dissolution », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 138, n° 1, p. 74-82, août 1990.
- [85] O. Larsen, D. Postma, et R. Jakobsen, « The reactivity of iron oxides towards reductive dissolution with ascorbic acid in a shallow sandy aquifer (Rømø, Denmark) », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 70, n° 19, p. 4827-4835, oct. 2006.
- [86] W. P. Miller, L. W. Zelazny, et D. C. Martens, « Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids », *Geoderma*, vol. 37, n° 1, p. 1-13, févr. 1986.
- [87] R. Torres, M. A. Blesa, et E. Matijević, « Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents: VIII. Dissolution of hematite », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 131, n° 2, p. 567-579, sept. 1989.
- [88] R. Torres, M. A. Blesa, et E. Matijević, « Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents: IX. Reductive dissolution of hematite and magnetite by aminocarboxylic acids », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 134, n° 2, p. 475-485, févr. 1990.
- [89] M. I. Litter et M. A. Blesa, « Photodissolution of iron oxides. IV. A comparative study on the photodissolution of hematite, magnetite, and maghemite in EDTA media », *Can. J. Chem.*, vol. 70, n° 9, p. 2502-2510, 1992.
- [90] S. Banwart, S. Davies, et W. Stumm, « The role of oxalate in accelerating the reductive dissolution of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by ascorbate », *Colloids Surf.*, vol. 39, n° 2, p. 303-309, 1989.
- [91] W. Stumm et G. Furrer, The dissolution of oxides and aluminium silicates: examples of surface-coordination-controlled kinetics, In *Aquatic Surface Chemistry*, Ed. W. Stumm. New York: Wiley & Sons, 1987.
- [92] P. S. Sidhu, R. J. Gilkes, R. M. Cornell, A. M. Posner, et J. P. Quirk, « Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids », *Clays Clay Miner.*, vol. 29, n° 6, p. 269-276, janv. 1981.

- [93] M. I. Litter, E. C. Baumgartner, G. A. Urrutia, et M. A. Blesa, « Photodissolution of iron oxides. 3. Interplay of photochemical and thermal processes in maghemite/carboxylic acid systems », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, n° 11, p. 1907-1913, nov. 1991.
- [94] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris, et A. Kontopoulos, « Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions: the effect of ferrous ions addition », *Hydrometallurgy*, vol. 43, n° 1-3, p. 219-230, nov. 1996.
- [95] E. B. Borghi, P. J. Morando, et M. A. Blesa, « Dissolution of magnetite by mercaptocarboxylic acids », *Langmuir*, vol. 7, n° 8, p. 1652-1659, août 1991.
- [96] E. H. Rueda, M. C. Ballesteros, et R. L. Grassi, « Dithionite as a Dissolving Reagent for Goethite in the Presence of EDTA and Citrate. Application to Soil Analysis », *Clays Clay Miner.*, vol. 40, n° 5, p. 575-585, janv. 1992.
- [97] R. M. Sellers et W. J. Williams, « High-temperature dissolution of nickel chromium ferrites by oxalic acid and nitrilotriacetic acid », *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 77, n° 0, p. 265-274, janv. 1984.
- [98] N. Valverde et C. Wagner, « Considerations on the Kinetics and the Mechanism of the Dissolution of Metal Oxides in Acidic Solutions », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 80, n° 4, p. 330-333, avr. 1976.
- [99] M. Litter et M.A. Blesa, « Photodissolution of iron oxides: I. Maghemite in EDTA solutions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 125, n° 2, p. 679-687, oct. 1988.
- [100] M. A. Blesa, E. B. Borghi, A. J. Maroto, et A. E. Regazzoni, « Adsorption of EDTA and iron—EDTA complexes on magnetite and the mechanism of dissolution of magnetite by EDTA », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 98, n° 2, p. 295-305, avril 1984.
- [101] J. Rubio et E. Matijević, « Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. I.  $\beta$ -FeOOH—EDTA », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 68, n° 3, p. 408-421, mars 1979.
- [102] E. Baumgartner, M. A. Blesa, et A. J. G. Maroto, « Kinetics of the dissolution of magnetite in thioglycolic acid solutions », *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, n° 9, p. 1649-1654, janv. 1982.
- [103] G. V. Buxton, T. Rhodes, et R. M. Sellers, « Radiation-induced dissolution of colloidal haematite », *Nature*, vol. 295, n° 5850, p. 583-585, févr. 1982.
- [104] R. M. Cornell et R. Giovanoli, « Acid dissolution of hematites of different morphologies », *Clay Miner.*, vol. 28, n° 2, p. 223-232, janv. 1993.
- [105] M. A. Wells, R. J. Gilkes, et R. W. Fitzpatrick, « Properties and Acid Dissolution of Metal-Substituted Hematites », *Clays Clay Miner.*, vol. 49, n° 1, p. 60-72, 2001.
- [106] I. G. Gorichev et N. A. Kipriyanov, « Regular Kinetic Features of the Dissolution of Metal Oxides in Acidic Media », *Russ. Chem. Rev.*, vol. 53, n° 11, p. 1039, nov. 1984.
- [107] M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris, et A. Kontopoulos, « Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions », *Hydrometallurgy*, vol. 44, n° 3, p. 287-299, mars 1997.
- [108] M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris, et A. Kontopoulos, « Removal of iron from silica sand by leaching with oxalic acid », *Hydrometallurgy*, vol. 46, n° 1-2, p. 215-227, août 1997.
- [109] S. O. Lee, T. Tran, Y. Y. Park, S. J. Kim, et M. J. Kim, « Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid », *Int. J. Miner. Process.*, vol. 80, n° 2-4, p. 144-152, sept. 2006.
- [110] C. Siffert et B. Sulzberger, « Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate. A case study », *Langmuir*, vol. 7, n° 8, p. 1627-1634, août 1991.
- [111] H.-C. Chang et E. Matijević, « Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents: IV. Dissolution of hematite », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 92, n° 2, p. 479-488, avr. 1983.
- [112] R. Chiarizia et E. P. Horwitz, « New formulations for iron oxides dissolution », *Hydrometallurgy*, vol. 27, n° 3, p. 339-360, déc. 1991.

- [113] D. M. Sherman, « Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 69, n° 13, p. 3249-3255, juill. 2005.
- [114] B. M. Voelker, F. M. M. Morel, et B. Sulzberger, « Iron Redox Cycling in Surface Waters: Effects of Humic Substances and Light », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, n° 4, p. 1004-1011, avr. 1997.
- [115] M. I. Litter et J. A. Navío, « Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>, iron oxides and mixed Ti(IV)□Fe(III) oxides: photodegradation of oligocarboxylic acids », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 84, n° 2, p. 183-193, décembre 1994.
- [116] S. Chatterjee, S. Sarkar, et S. N. Bhattacharyya, « Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 81, n° 3, p. 199-203, août 1994.
- [117] C. Pulgarin et J. Kiwi, « Iron Oxide-Mediated Degradation, Photodegradation, and Biodegradation of Aminophenols », *Langmuir*, vol. 11, n° 2, p. 519-526, févr. 1995.
- [118] B. Pal et M. Sharon, « Photocatalytic degradation of salicylic acid by colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 73, n° 3, p. 269-273, nov. 1998.
- [119] J. Bandara, J. Mielczarski, A. Lopez, et J. Kiwi, « 2. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light: Comparison with titanium oxide », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 34, n° 4, p. 321-333, nov. 2001.
- [120] M. A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, et A. I. Páez, « Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> », *Semicond. Photochem. 1 FIRST Int. Conf. Semicond. Photochem. Strathclyde Glasg. JULY 2001*, vol. 148, n° 1-3, p. 177-182, mai 2002.
- [121] R. Andrezzi, V. Caprio, et R. Marotta, « Iron(III) (hydr)oxide-mediated photooxidation of 2-aminophenol in aqueous solution: a kinetic study », *Water Res.*, vol. 37, n° 15, p. 3682-3688, sept. 2003.
- [122] H. Fu, X. Quan, et H. Zhao, « Photodegradation of  $\gamma$ -HCH by  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the influence of fulvic acid », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 173, n° 2, p. 143-149, juill. 2005.
- [123] S. Bakardjieva, V. Stengl, J. Subrt, V. Houskova, et P. Kalenda, « Photocatalytic efficiency of iron oxides: Degradation of 4-chlorophenol », *7th Int. Conf. Solids State Chem. 2006 SSC 2006*, vol. 68, n° 5-6, p. 721-724, mai 2007.
- [124] C. Karunakaran et R. Dhanalakshmi, « Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, n° 11, p. 1315-1321, nov. 2008.
- [125] B. Dindar et O. Seven, « Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid on TiO<sub>2</sub>, ZnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sunlight. », *Asian J. Chem.*, vol. 21, n° 3, p. 2270-2282, 2009.
- [126] Y. Wang, C. S. Liu, F. B. Li, C. P. Liu, et J. B. Liang, « Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by iron oxide in solid phase », *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, n° 2-3, p. 716-723, mars 2009.
- [127] M. Grätzel, J. Kiwi, C. L. Morrison, R. S. Davidson, et A. C. C. Tseung, « Visible-light-induced photodissolution of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder in the presence of chloride anions », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 81, n° 8, p. 1883-1890, janv. 1985.
- [128] W. Du, Y. Xu, et Y. Wang, « Photoinduced degradation of orange II on different iron (hydr)oxides in aqueous suspension: rate enhancement on addition of hydrogen peroxide, silver nitrate, and sodium fluoride », *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 24, n° 1, p. 175-181, janv. 2008.
- [129] C. Kormann, D. W. Bahnemann, et M. R. Hoffmann, « Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 48, n° 1, p. 161-169, juill. 1989.

- [130] V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, et N. Serpone, « Phototransformations of Atrazine Over Different Metal Oxide Particles », in *Fine Particles Science and Technology*, E. Pelizzetti, Éd. Springer Netherlands, 1996, p. 707-718.
- [131] H. J. H. Fenton, « LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron », *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 65, n° 0, p. 899-910, janv. 1894.
- [132] M. A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. CRC Press, 2003.
- [133] E. Oliveros, O. Legrini, M. Hohl, T. Müller, et A. M. Braun, « Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 36, n° 5, p. 397-405, sept. 1997.
- [134] J. J. Pignatello, « Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 5, p. 944-951, mai 1992.
- [135] M. Tokumura, R. Morito, R. Hatayama, et Y. Kawase, « Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: Dynamic change of hydroxyl radical concentration », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, n° 3-4, p. 565-576, août 2011.
- [136] S. M. Arnold, W. J. Hickey, et R. F. Harris, « Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, n° 8, p. 2083-2089, août 1995.
- [137] B.-D. Lee, M. Iso, et M. Hosomi, « Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density », *Chemosphere*, vol. 42, n° 4, p. 431-435, févr. 2001.
- [138] K. H. Chan et W. Chu, « Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system », *J. Hazard. Mater.*, vol. 118, n° 1-3, p. 227-237, févr. 2005.
- [139] Y. Deng et J. D. Englehardt, « Treatment of landfill leachate by the Fenton process », *Water Res.*, vol. 40, n° 20, p. 3683-3694, déc. 2006.
- [140] L. Núñez, J. A. García-Hortal, et F. Torrades, « Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes », *Dyes Pigments*, vol. 75, n° 3, p. 647-652, 2007.
- [141] E. M. Siedlecka, A. Więckowska, et P. Stepnowski, « Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent », *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, n° 1-2, p. 497-502, août 2007.
- [142] C. B. Molina, J. A. Casas, J. A. Zazo, et J. J. Rodríguez, « A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation », *Chem. Eng. J.*, vol. 118, n° 1-2, p. 29-35, mai 2006.
- [143] S.-F. Kang, C.-H. Liao, et M.-C. Chen, « Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process », *Chemosphere*, vol. 46, n° 6, p. 923-928, févr. 2002.
- [144] R. Andreozzi, A. D'Apuzzo, et R. Marotta, « Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide », *Water Res.*, vol. 36, n° 19, p. 4691-4698, nov. 2002.
- [145] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, et M. G. Verduna, « Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts », *Catal. Today*, vol. 55, n° 1-2, p. 61-69, janv. 2000.
- [146] S. Chou, C. Huang, et Y.-H. Huang, « Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Oxidation by Supported  $\gamma$ -FeOOH in a Fluidized-Bed Reactor: Kinetic Approach », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 6, p. 1247-1251, mars 2001.

- [147] R. C. C. Costa, F. C. C. Moura, J. D. Ardisson, J. D. Fabris, et R. M. Lago, « Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 83, n° 1-2, p. 131-139, sept. 2008.
- [148] T. L. P. Dantas, V. P. Mendonça, H. J. José, A. E. Rodrigues, et R. F. P. M. Moreira, « Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon », *Chem. Eng. J.*, vol. 118, n° 1-2, p. 77-82, mai 2006.
- [149] H. Kušić, A. Lončarić Božić, et N. Koprivanac, « Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization », *Dyes Pigments*, vol. 74, n° 2, p. 380-387, 2007.
- [150] A. L. Teel, C. R. Warberg, D. A. Atkinson, et R. J. Watts, « Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene », *Water Res.*, vol. 35, n° 4, p. 977-984, mars 2001.
- [151] H.-H. Huang, M.-C. Lu, et J.-N. Chen, « Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides », *Water Res.*, vol. 35, n° 9, p. 2291-2299, juin 2001.
- [152] F. V. F. Araujo, L. Yokoyama, L. a. C. Teixeira, et J. C. Campos, « Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution », *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 28, n° 4, p. 605-616, déc. 2011.
- [153] G. B. Ortiz de la Plata, O. M. Alfano, et A. E. Cassano, « Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, n° 1-2, p. 1-13, mars 2010.
- [154] R. Valentine et H. Wang, « Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide », *J. Environ. Eng.*, vol. 124, n° 1, p. 31-38, 1998.
- [155] J. He, W. Ma, J. He, J. Zhao, et J. C. Yu, « Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/α-FeOOH », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, n° 3, p. 211-220, déc. 2002.
- [156] J. He, W. Ma, W. Song, J. Zhao, X. Qian, S. Zhang, et J. C. Yu, « Photoreaction of aromatic compounds at α-FeOOH/H<sub>2</sub>O interface in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: evidence for organic-goethite surface complex formation », *Water Res.*, vol. 39, n° 1, p. 119-128, janv. 2005.
- [157] Q. Lan, F. Li, C. Sun, C. Liu, et X. Li, « Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination », *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, n° 1-3, p. 64-70, févr. 2010.
- [158] Q. Lan, H. Liu, F. Li, F. Zeng, et C. Liu, « Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems », *Chem. Eng. J.*, vol. 168, n° 3, p. 1209-1216, avr. 2011.
- [159] P. Mazellier et B. Sulzberger, « Diuron Degradation in Irradiated, Heterogeneous Iron/Oxalate Systems: The Rate-Determining Step », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 16, p. 3314-3320, août 2001.
- [160] F. Gulshan, S. Yanagida, Y. Kameshima, T. Isobe, A. Nakajima, et K. Okada, « Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution », *Water Res.*, vol. 44, n° 9, p. 2876-2884, mai 2010.
- [161] F. B. Li, X. Z. Li, X. M. Li, T. X. Liu, et J. Dong, « Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, n° 2, p. 481-490, juill. 2007.
- [162] J. Lei, C. Liu, F. Li, X. Li, S. Zhou, T. Liu, M. Gu, et Q. Wu, « Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UVA irradiation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, n° 2, p. 1016-1024, sept. 2006.

- [163] C. Liu, F. Li, X. Li, G. Zhang, et Y. Kuang, « The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 252, n° 1-2, p. 40-48, juin 2006.
- [164] X. Wang, C. Liu, X. Li, F. Li, et S. Zhou, « Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/oxalate suspension under UVA light irradiation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, n° 1-2, p. 426-433, mai 2008.
- [165] E. Chamarro, A. Marco, et S. Esplugas, « Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability », *Water Res.*, vol. 35, n° 4, p. 1047-1051, mars 2001.
- [166] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, et E. Glebov, « Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system », *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, n° 1-2, p. 360-365, sept. 2007.
- [167] D. Nansheng, W. Feng, L. Fan, et X. Mei, « Ferric citrate-induced photodegradation of dyes in aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 36, n° 15, p. 3101-3112, juin 1998.
- [168] L. Wang, C. Zhang, F. Wu, et N. Deng, « Photoproduction and determination of hydroxyl radicals in aqueous solutions of Fe(III)-tartrate complexes: a quantitative assessment », *J. Coord. Chem.*, vol. 59, n° 7, p. 803-813, mai 2006.
- [169] W. P. Kwan et B. M. Voelker, « Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 7, p. 1467-1476, avr. 2002.
- [170] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, et S. Esplugas, « Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, n° 4, p. 219-256, février 2004.
- [171] A. Stefánsson, « Iron(III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, n° 17, p. 6117-6123, sept. 2007.
- [172] S.-S. Lin et M. D. Gurol, « Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 10, p. 1417-1423, mai 1998.
- [173] B. R. Petigara, N. V. Blough, et A. C. Mignerey, « Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 4, p. 639-645, févr. 2002.
- [174] W. P. Kwan et B. M. Voelker, « Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 6, p. 1150-1158, mars 2003.
- [175] S. Chou et C. Huang, « Decomposition of hydrogen peroxide in a catalytic fluidized-bed reactor », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 185, n° 2, p. 237-245, sept. 1999.
- [176] M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, et C. Gregor, « Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 35, p. 10929-10936, sept. 2007.
- [177] E. Lipczynska-Kochany, G. Sprah, et S. Harms, « Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction », *Chemosphere*, vol. 30, n° 1, p. 9-20, janv. 1995.
- [178] R. J. Watts, D. D. Finn, L. M. Cutler, J. T. Schmidt, et A. L. Teel, « Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface solids », *J. Contam. Hydrol.*, vol. 91, n° 3-4, p. 312-326, mai 2007.
- [179] R. J. Watts, M. K. Foget, S.-H. Kong, et A. L. Teel, « Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems », *J. Hazard. Mater.*, vol. 69, n° 2, p. 229-243, oct. 1999.
- [180] J. De Laat et H. Gallard, « Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 16, p. 2726-2732, août 1999.

- [181] A. Voegelin et S. J. Hug, « Catalyzed Oxidation of Arsenic(III) by Hydrogen Peroxide on the Surface of Ferrihydrite: An in Situ ATR-FTIR Study », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 5, p. 972-978, mars 2003.
- [182] C. R. Keenan et D. L. Sedlak, « Factors Affecting the Yield of Oxidants from the Reaction of Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 4, p. 1262-1267, févr. 2008.
- [183] Y. N. Lee, R. M. Lago, J. L. G. Fierro, et J. González, « Hydrogen peroxide decomposition over  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (Ln = La or Nd and A = K or Sr) perovskites », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 215, n° 1-2, p. 245-256, juill. 2001.
- [184] C. M. Flynn, « Hydrolysis of inorganic iron(III) salts », *Chem. Rev.*, vol. 84, n° 1, p. 31-41, févr. 1984.
- [185] B. Meunier, « Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage », *Chem. Rev.*, vol. 92, n° 6, p. 1411-1456, sept. 1992.
- [186] K. Barbeau, « Photochemistry of Organic Iron(III) Complexing Ligands in Oceanic Systems », *Photochem. Photobiol.*, vol. 82, n° 6, p. 1505-1516, nov. 2006.
- [187] E. P. Achterberg, T. W. Holland, A. R. Bowie, R. F. C. Mantoura, et P. J. Worsfold, « Determination of iron in seawater », *Anal. Chim. Acta*, vol. 442, n° 1, p. 1-14, août 2001.
- [188] P. Cieśla, P. Kocot, P. Mytych, et Z. Stasicka, « Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment », *Spec. Issue Dedic. Profr. Jozef J Ziolkowski Occas. His 70th Birthd.*, vol. 224, n° 1-2, p. 17-33, déc. 2004.
- [189] K. Kawamura, S. Steinberg, et I. R. Kaplan, « Capillary GC Determination of Short-Chain Dicarboxylic Acids in Rain, Fog, and Mist », *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 19, n° 3, p. 175-188, févr. 1985.
- [190] B. C. Faust et R. G. Zepp, « Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, n° 12, p. 2517-2522, nov. 1993.
- [191] M. S. Robert et E. M. Arthur, *Critical Stability Constants-vols. 3-4: Other Organic Ligands/Inorganic Complexes*. New York: Plenum Press, 1976.
- [192] B. Sulzberger et H. Laubscher, « Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution », *Chem. Iron Seawater Its Interact. Phytoplankton*, vol. 50, n° 1-4, p. 103-115, août 1995.
- [193] Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman, et M. A. J. Rodgers, « Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 21, p. 5347-5352, oct. 1986.
- [194] E. Rodríguez, G. Fernández, B. Ledesma, P. Álvarez, et F. J. Beltrán, « Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 92, n° 3-4, p. 240-249, nov. 2009.
- [195] F. Li, J. Chen, C. Liu, J. Dong, et T. Liu, « Effect of iron oxides and carboxylic acids on photochemical degradation of bisphenol A », *Biol. Fertil. Soils*, vol. 42, n° 5, p. 409-417, mars 2006.
- [196] F. Li, X. Wang, Y. Li, C. Liu, F. Zeng, L. Zhang, M. Hao, et H. Ruan, « Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide-water interface », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 321, n° 2, p. 332-341, mai 2008.

# Chapitre II

## Techniques expérimentales

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

### II.1. Réactifs et solvants

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

- 1-naphthol 99%+ Acros Organics
- Peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%), Scharlau
- Acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ), Merck, 60 %.
- Acide chloridrique ( $\text{HCl}$ ), Merck, 37%
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), Prolabo, > 97%.
- Tertiobutanol, Prolabo, 99 %.
- Acide oxalique 99% VWR Prolabo
- Acide citrique ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$ ) 99,5% VWR Prolabo
- Acide maléique ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ ) 99 % Biochem (Chemopharma)
- Acide malonique 99% VWR Prolabo
- Acide tartrique 99% VWR Prolabo
- Acide succinique 99% VWR Prolabo
- Sel de Mohr ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Labosi, 99 %
- Chlorure de sodium, Labosi, 99,5 %
- Sulphate de sodium, Aldrich, 99 %

- Bicarbonate de sodium Labosi 99%
- Méthanol, qualité chromatographique, Carlo Erba Reagenti

#### **Pour la mesure de la DCO**

- Sulfate de mercure  $\text{HgSO}_4$  99%, Biochem (Chemopharma)
- Sulfate d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  Sigma Aldrich
- Dichromate de potassium 100 %  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Prolabo

#### **Pour le dosage du Fe (II)**

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

#### **Pour le dosage du peroxyde d'hydrogène**

- Oxysulfate de titane ( $\text{TiOSO}_4$ ), Sigma Aldrich, Fluka analytical

### **II.2. Préparation des solutions**

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

#### **➤ Désoxygénation et saturation en oxygène**

Afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans le processus de photo transformation, certaines solutions ont été désoxygénées ou saturées en oxygène. La désoxygénation a été réalisée par barbotage à l'azote lors de l'utilisation d'un réacteur contenant environ 50 mL de solution. Le barbotage est maintenu pendant toute la durée de l'expérience.

#### **➤ Solution mère du 1-naphtol ( $10^{-3}$ M)**

0,1442 g du 1-naphtol a été diluée à 1000 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation pendant une nuit a été maintenue pour obtenir la concentration voulue du 1-naphtol.

➤ **Solution mère de l'acide oxalique ( $10^{-1}$  M)**

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

➤ **Solution mère du Fe(II) ( $10^{-2}$  M)**

0,098 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été dilué dans une fiole de 25 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue, la solution est fraîchement préparée.

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

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

➤ **Solution mère de 1,10-phénantroline ( $1 \text{ g L}^{-1}$ )**

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

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

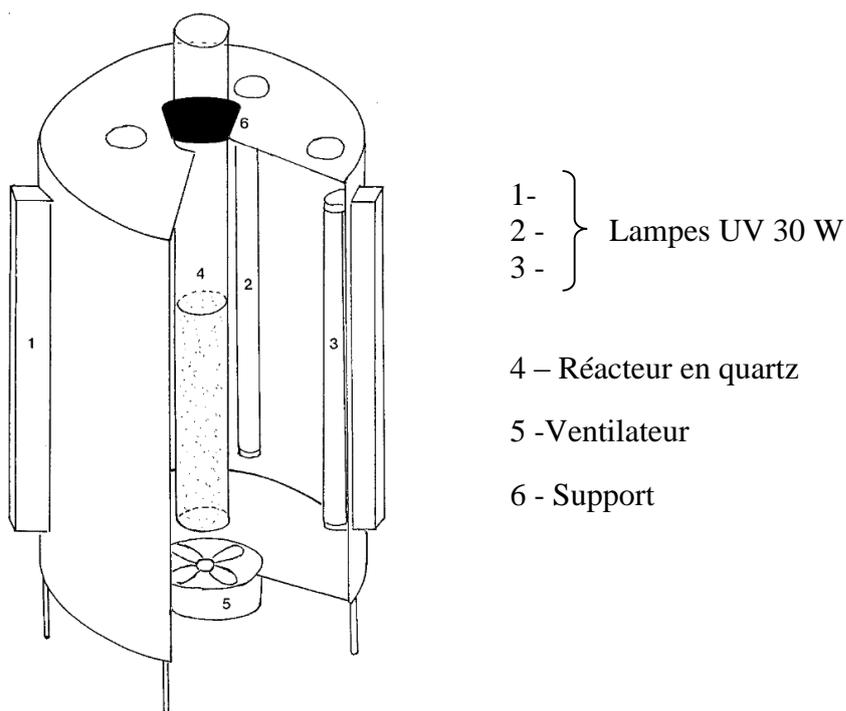
Le tampon acétate de sodium a été préparé par mélange de 600 ml d'une solution 1 N d'acétate de sodium, 360 ml d'acide sulfurique (1 N) et complété à 1 litre avec de l'eau.

### **II.3. Dispositif d'irradiation**

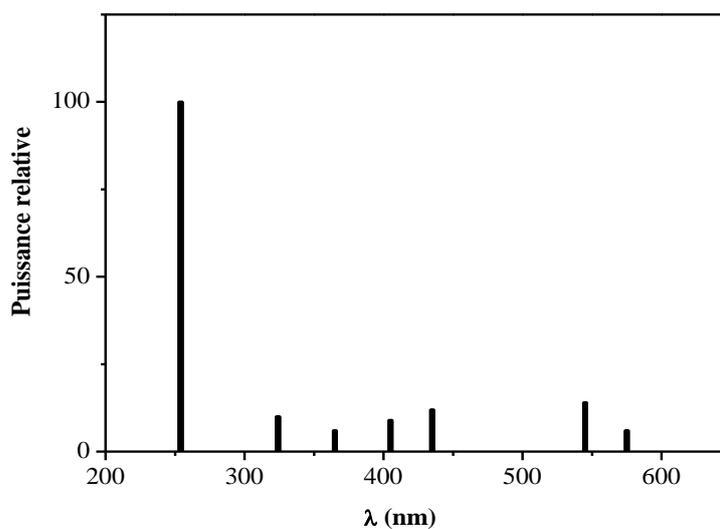
#### **II.3.1. Irradiations en enceinte**

##### **II.3.1.1. Irradiation monochromatique à 254 nm**

Les irradiations à 254 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. Un réacteur en quartz de diamètre égal à 2,5 cm est placé au centre. Il est équipé de trois lampes UV germicides, à vapeur de mercure basse pression, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante). Le flux de la lampe est égale à  $2,9 \text{ mW.cm}^{-1}$ , mesuré à l'aide d'un radiomètre de type VLX 3W. Le réacteur et les lampes sont placés dans le sens vertical du cylindre (figure II.1). Le spectre d'émission de cette lampe est présenté sur la figure II.2.



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

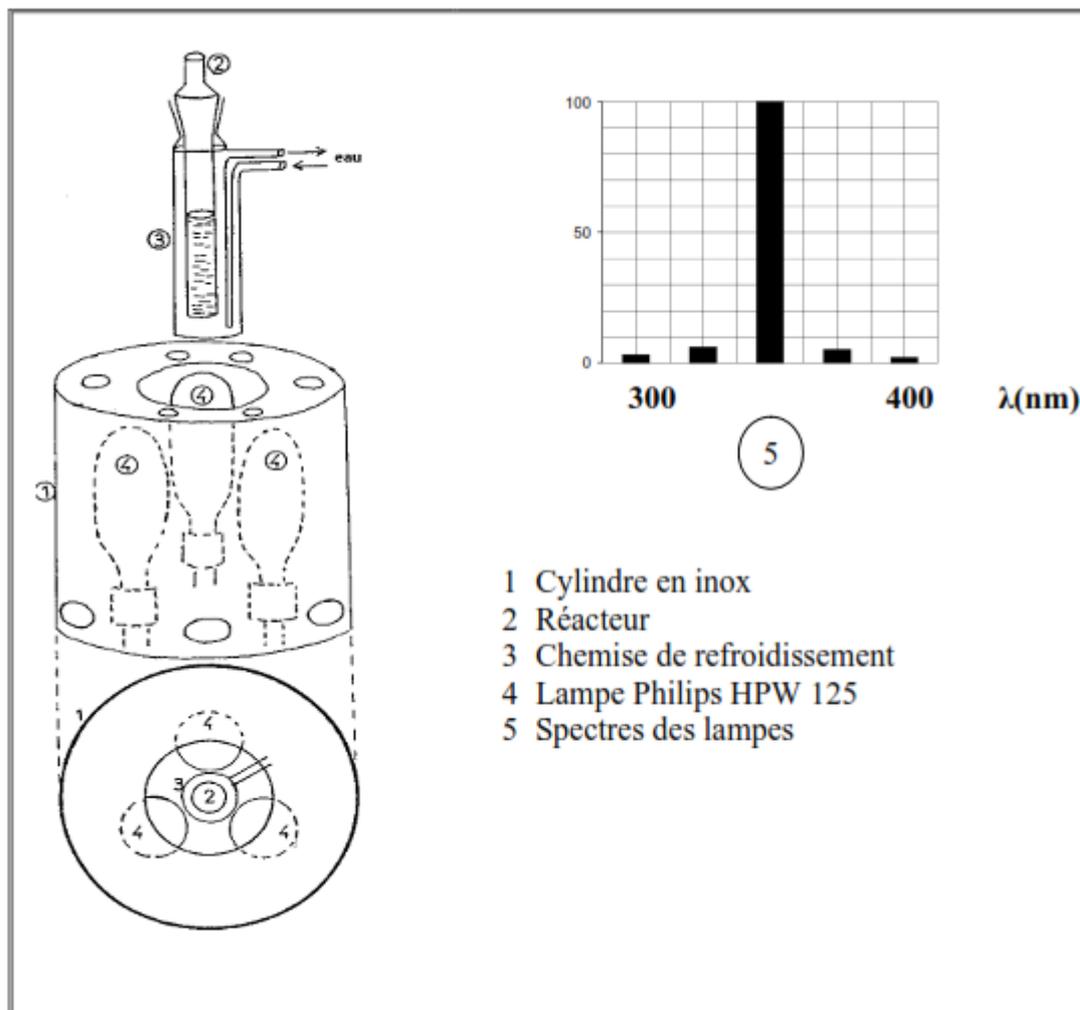


**Figure II.2** : Spectre d'émission d'une lampe émettant à 253,7 nm

### II.3.1.2. Irradiation monochromatique à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été effectuées à l'aide d'un dispositif équipé d'un tube en pyrex chemisé d'eau au centre d'un cylindre et placé sur une plaque d'agitation magnétique, il est entouré de trois lampes du type Philips HPW 125 (figure II.3).

La lampe utilisée comme source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure moyenne pression dont l'émission, filtrée par un globe noir se situe principalement à 365 nm. Il existe d'autres composantes dont le pourcentage est faible : 313 nm (2 %), 334 nm (6,5 %), 405 nm (2,7 %) et 434 nm (1,3 %). La composante infrarouge de l'émission de la lampe est totalement absorbée par l'eau entourant le réacteur.



**Figure II.3:** Dispositif d'irradiation photocatalytique monochromatique UV-A (longueur d'onde à 365 nm).

### II.3.2. Irradiation en lumière solaire

Les irradiations solaires ont été réalisées à Constantine dans une station solaire du laboratoire LSTE durant les mois de Juin 2013 et juillet 2013 pendant des journées ensoleillées (latitude 36° 20' N, longitude 6° 37' E) dans des réacteurs cylindriques en Pyrex (40 cm de long et 2,5 cm de diamètre) posés verticalement.

## II.4. Démarche expérimentale

### II.4.1. Etude d'adsorption

L'étude d'adsorption du 1-naphtol sur le catalyseur a été menée dans un réacteur de 250 mL parfaitement agité par un agitateur magnétique et sa température est contrôlée par la circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur et assurée par un bain thermostaté.

La solution du 1-naphtol ( $V = 200$  ml) à une concentration désirée est introduite dans le réacteur avec une teneur donnée du catalyseur sous forme de poudre d'oxyde de fer.

A l'instant  $t = 0$  min, débute la cinétique d'adsorption. Un prélèvement est aussitôt effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés par une seringue à différents temps de contact. Les échantillons contenant de la poudre de  $Fe_2O_3$  sont filtrés par des filtres Millipores  $0,45 \mu m$ . Les concentrations en 1-naphtol sont analysés par HPLC à 290 nm.

### II.4.2. Photo-oxydation en milieu homogène

Après les calculs de chaque expérience, un volume approprié du 1-naphtol est pris de la solution mère puis compléter à 50 ml pour l'étude de la photolyse à 254 nm. Dans le procédé  $H_2O_2/UV$ , un volume approprié de chaque concentration de  $H_2O_2$  est ajouté. Pour le procédé Fenton, L'ajout des réactifs ( $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ), à la solution contenant le polluant se fait l'un immédiatement après l'autre, l'addition du deuxième réactif et après avoir compléter le volume avec de l'eau ultra pure et homogénéisation de la solution, détermine le temps  $t = 0$  de la réaction.

### II.4.3. Photo-oxydation en milieu hétérogène

Des suspensions du semi-conducteur avec le polluant (seul ou en mélange avec l'acide oxalique, peroxyde d'hydrogène, ions inorganiques...) en concentrations appropriées sont maintenu sous agitation magnétique afin d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel et irradiées à 365 nm, cette longueur d'onde est représentative de la lumière naturelle et fait partie du spectre d'émission solaire. Les échantillons sont prélevés à différents temps de réaction. Les particules du semi-conducteur sont éliminées par filtration à travers des filtres en acétate de cellulose (Millipore  $0,45 \mu m$ ). Un ajustement du pH est fait par du  $HClO_4$  ou du  $NaOH$  si nécessaire.

## II.5. Méthodes de dosage chimique

### II.5.1. Dosage du Fe(II)

Une méthode colorimétrique a été utilisée pour le dosage du Fe(II). La technique est basée sur l'utilisation d'un complexant du Fe(II) : 1,10-ortho-phénanthroline. La phénanthroline est une base de Lewis : ses électrons libres, portés par les 2 atomes d'azote, peuvent être partagés avec le Fe(II) qui se comporte comme un acide de Lewis. En présence de ces 2 espèces, il se forme un complexe stable rouge-orangé de Fe(II) coordonné par trois ligands de phénanthroline. La coloration se développe en quelques minutes et reste stable pendant de longues périodes. Pour ce faire, nous avons ajouté à un volume de 0,5 ml de l'échantillon, 2,5 ml de tampon acétate (pH = 4,5) et 2,5 ml de 1,10-phénanthroline (1g L<sup>-1</sup>). La solution est ensuite complétée avec de l'eau jusqu'à 25 ml. Après agitation, ce mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm dans une cellule de trajet optique  $\ell$ . La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en (figure II.4). Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à  $\epsilon_{510} = 11153,63 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . La concentration en Fe<sup>2+</sup> de la solution à doser est ensuite obtenue par le calcul suivant :

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

A : Absorbance

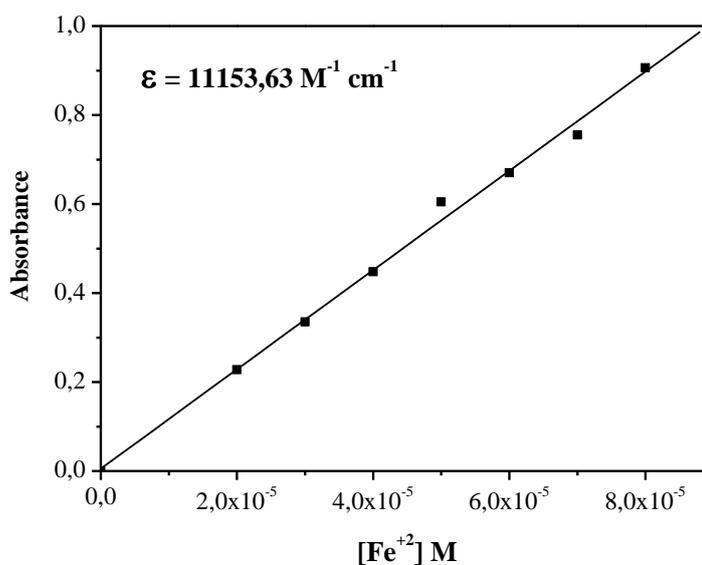
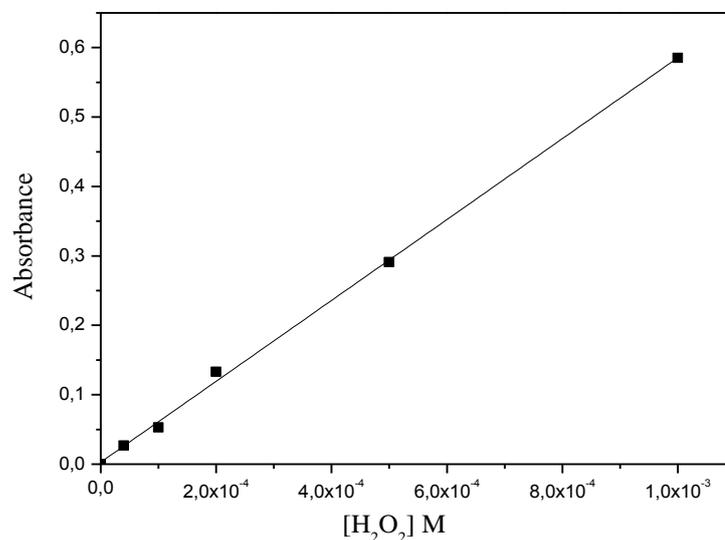


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du Fe(II)

### II.5.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène

La méthode est basée sur la formation d'un complexe par réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec une solution concentrée d'oxysulfate de titane ( $\text{TiOSO}_4$ ). Le complexe formé ( $\text{Ti-H}_2\text{O}_2$ ) est de couleur Jaune, sa formation est immédiate et il reste stable plusieurs heures. 0,5 ml de  $\text{TiOSO}_4$  sont ajoutés à 5 ml de l'échantillon après agitation l'absorbance est mesurée après 15 minutes de réaction à 410 nm par spectrophotométrie visible. Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à  $\epsilon_{410} = 582,53 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . La courbe d'étalonnage est représentée sur la figure II.5. La concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est calculée par la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A_{410}}{L \epsilon_{410}} \quad (\text{II. 2})$$



**Figure II.5** : courbe d'étalonnage pour le dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### II.5.3. Demande chimique en oxygène (DCO)

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

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

### ➤ Protocole d'analyse

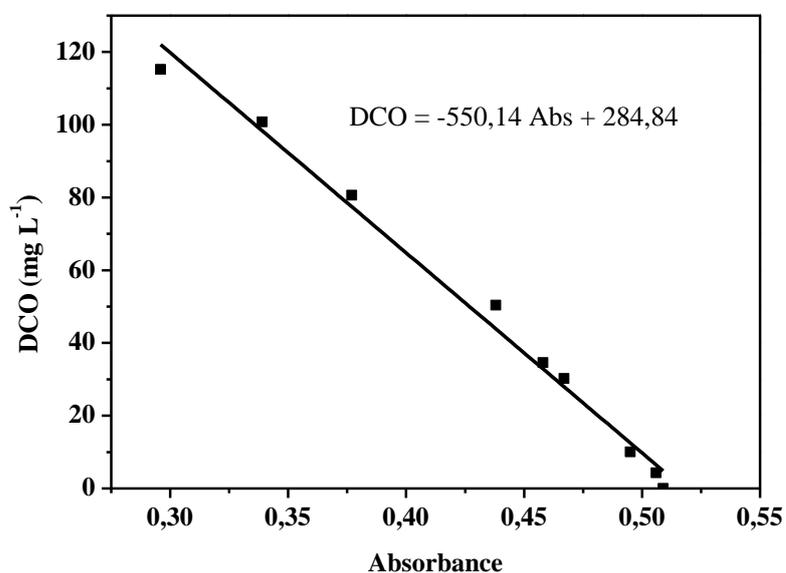
Introduire des tubes bien nettoyés et séchés dans une étuve (pour enlever toute trace d'humidité). Mettre dans chaque un d'eux :

- 3 ml de la solution acide (0,66 g de sulfate d'argent cristallisé dans 100 ml d'acide sulfurique concentré).
- 0,1g de sulfate de mercure.
- 2 ml d'échantillon prélevé de chacune des solutions colorées préparées préalablement (ou d'eau distille pour le blanc).
- 1 ml de dichromate de potassium ( $8,33 \times 10^{-3}$  M).

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

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

La droite d'étalonnage, représentant la DCO, en fonction de l'absorbance est représentée sur la (figure II.6).



**Figure II.6 :** Courbe d'étalonnage de la DCO

## **II.6. Techniques analytiques**

### **II.6.1. Méthodes d'analyse des solutions liquides**

#### **II.6.1.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible**

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre "EVOLUTION 201" piloté par un ordinateur informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans une cellule en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau ultra pure. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

#### **II.6.1.2. Chromatographie liquide à haute performance HPLC**

Afin de suivre la cinétique de disparition du 1-NP, un appareil de chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été utilisé. Cette technique est basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile et de procéder ensuite à leur analyse spectrophotométrique. En phase inverse, la phase mobile (ou l'éluant) est polaire et la phase stationnaire formée d'un matériau poreux est apolaire (chromatographie en phase inverse). Elle est de type Shimadzu à barrette d'iodes. Elle est constituée :

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

Le système est contrôlé par un logiciel « Class VP5 » pour la mémorisation et le traitement des chromatogrammes. L'éluant utilisé est un mélange d'eau et de méthanol dont les pourcentages étaient ajustés à 40/60 respectivement, afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics. La longueur d'onde choisie pour détecter le 1-NP est de 290 nm.

## **II.6.2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs solides**

### **II.6.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La morphologie du catalyseur a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à l'aide d'un microscope électronique HITACHI S-3400.

### **II.6.2.2. Diffractométrie de rayons X (DRX)**

Les poudres ont été analysées à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS PW2400 RX (Eindhoven, Pays-Bas). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle  $2\theta$  5-79,995° avec un pas de 0,020°.

Ces analyses ont été effectuées par M. de la Guardia au Département de chimie analytique de l'Université de Valence.

### **II.6.2.3. Microanalyse (EDAX)**

Pour l'analyse minérale des échantillons et leur cartographie, un microscope électronique à balayage environnemental équipé d'un système EDAX PHILIPS XL30 ESEM (Eindhoven, Pays-Bas) a été utilisé.

### **II.6.2.4. Fluorescence X**

L'analyse est effectuée à l'aide de l'analyseur à fluorescence X de marque MagiX PRO du fabricant PANALYTICAL.

### **II.6.2.5. Spectroscopie d'absorption IR**

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés en utilisant un spectromètre IR à transformée de Fourier de marque Bruker et de modèle Tensor 27 (Karlsruhe, Allemagne) en mode de réflexion totale atténuée (ATR en anglais) équipé d'un détecteur DLaTGS. Les spectres ont été obtenus par 50 balayages à une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et une vitesse de balayage de fréquence 10 kHz HeNe, dans la gamme de fréquence 4000 - 535  $\text{cm}^{-1}$ . Pour le contrôle et la mesure instrumentale, le traitement des spectres et la manipulation des données, le programme OPUS (version 6.5) de Bruker a été employé. Les spectres enregistrés sont la moyenne de 5 spectres de chaque échantillon.

### II.6.2.6. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques des échantillons dans les domaines de l'UV et du visible ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour les mesures est de marque JASCO V-670

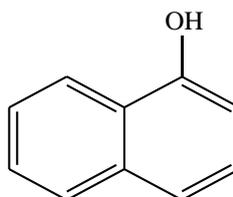
### II.6.2.7. Mesure de la surface spécifique (BET)

Les mesures ont été réalisées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET), dans laquelle l'adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K a été appliquée et un sorptomètre (Quantachrome) a été utilisé.

## II.7. Caractérisation du polluant en solution aqueuse

### II.7.1. Propriétés physico-chimiques du 1-naphtol

Le produit commercial que nous avons utilisé est le 1-naphtol (1-NP) appelé aussi  $\alpha$ -naphtol représenté ci-dessous :



1-naphtol (1-NP)

Le 1-NP a été choisi pour son utilisation intense dans la vie courante. C'est un produit chimique industriel dangereux utilisé pour la fabrication des colorants, insecticides, etc. Le 1-NP est un produit de dégradation majeure du carbaryl et du naphtalène, il est rejeté par de nombreuses industries, telles que les colorants, les matières plastiques, le caoutchouc synthétique et de la production de l'amiant. Il est connu pour avoir une toxicité similaire à celle du naphtalène [1]. Par ailleurs, il affecte les niveaux d'hormones de reproduction chez les hommes adultes [2]. En outre, en raison du groupe hydroxyle substitué, il possède une solubilité beaucoup plus élevée dans l'eau que le naphtalène, qui peut conduire à un haut taux de contamination dans l'environnement aquatique et du sol grâce à sa mobilité accrue. Du moment que le 1-NP peut être libéré dans l'environnement, il est d'un grand intérêt d'étudier les processus de dégradation de ce dernier qui peuvent se produire dans le milieu aquatique.

Les propriétés physico-chimiques du 1-NP sont récapitulées dans le tableau II.1.

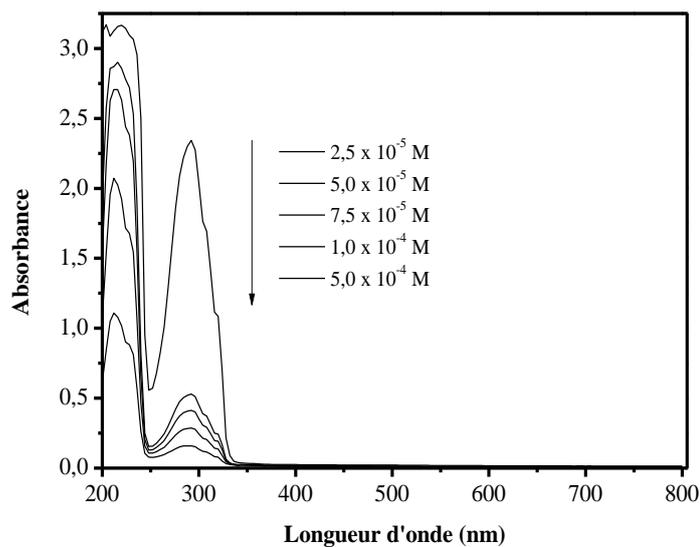
**Tableau II.1** : Propriétés physico-chimiques du 1-naphtol.

Propriétés physiques et chimiques	1-Naphtol
Formule chimique	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	144,17
Point de fusion (°C)	95-96
Point d'ébullition (°C)	278-280
Point d'inflammation (°C)	125
Densité	1,10
% Volatiles par Volume à 21°C	0
Solubilité dans l'eau à 20°C (mg L <sup>-1</sup> )	866
DL50 (mg Kg <sup>-1</sup> )	275 (Souris)

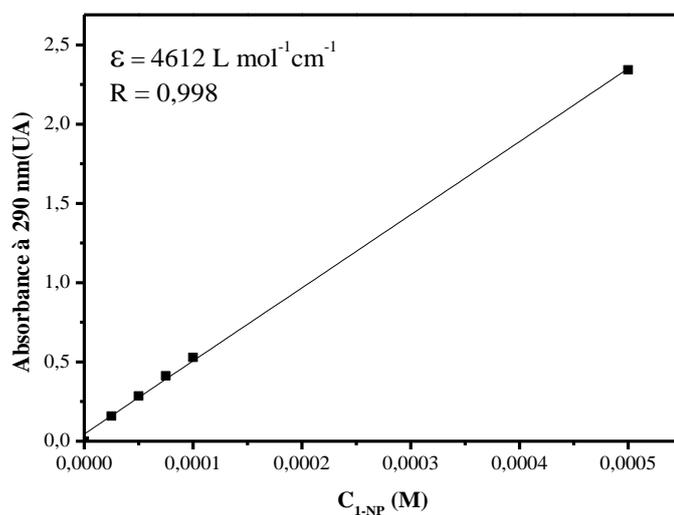
Les solutions aqueuses de ce substrat se sont révélées stables et peuvent être conservées plusieurs semaines à l'obscurité et à température ambiante. La solution mère du 1-NP est préparée à une concentration de 10<sup>-3</sup> M, cette concentration correspond à peu près à la limite de solubilité du produit dans l'eau.

### II.7.2. Propriétés spectrophotométriques du 1-naphtol

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution du 1-NP à différentes concentrations et à pH naturel (pH = 6,5) est représenté dans la figure II.7. Il est caractérisé par un maximum d'absorption à  $\lambda = 290$  nm. On peut observer à partir du spectre UV-Visible qu'il n'y a pas d'absorption au-delà de  $\lambda = 350$  nm. Le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  est égal à 4612 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> à 290 nm comme le montre la figure II.8.



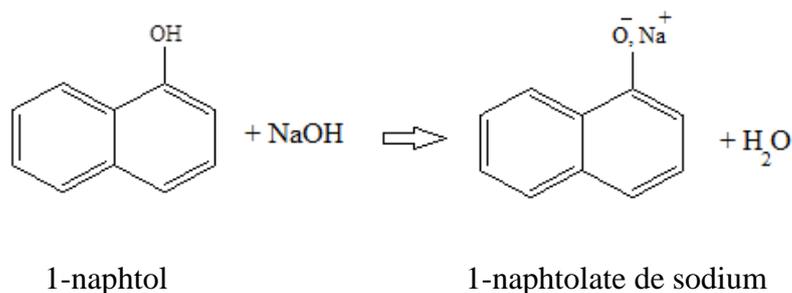
**Figure II.7 :** Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution du 1-naphtol à différentes concentrations.



**Figure II.8 :** Courbe d'étalonnage du 1-NP obtenue par spectrophotométrie

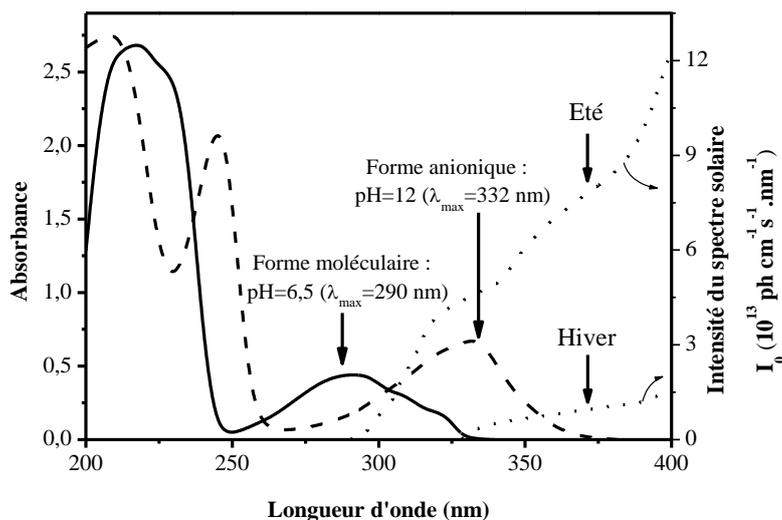
UV-Visible : ( $[1\text{-NP}]_0 = 0 - 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ ).

Lorsque le pH du 1-NP est inférieur au  $\text{pK}_a$  ( $\text{pK}_a = 9,39$ ), la forme moléculaire est prédominante par contre à des pH supérieurs au  $\text{pK}_a$ , c'est la forme anionique qui prédomine.



La déprotonation et le passage à l'ion naphtolate provoquent un effet bathochrome : déplacement de la bande d'absorption de la molécule ( $\lambda = 290$  nm) vers les plus grandes longueurs d'onde  $\lambda=332$  nm ( $\epsilon = 6810$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) soit 42 nm de plus que celui de la forme moléculaire (figure II.9).

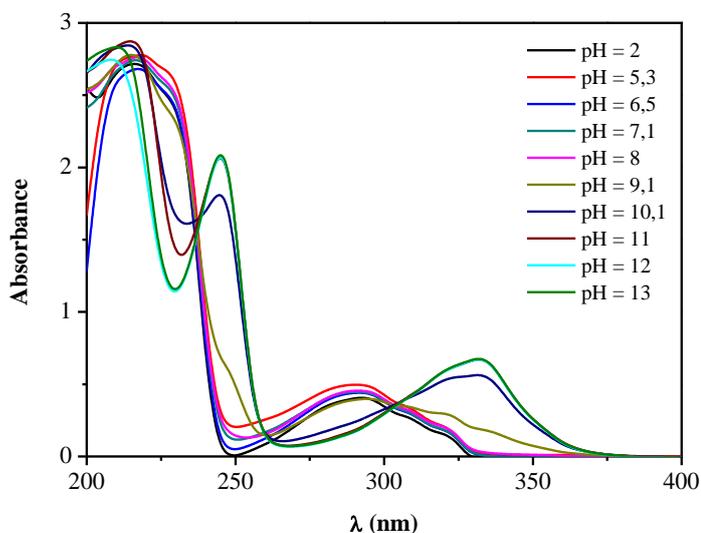
Nous remarquons également que les deux spectres présentent un important recouvrement avec le spectre d'émission solaire. Cette molécule est donc susceptible de se transformer dans le milieu naturel.



**Figure II.9** : Spectre d'absorption UV-Visible du 1-NP (10<sup>-4</sup> M) en solution aqueuse.

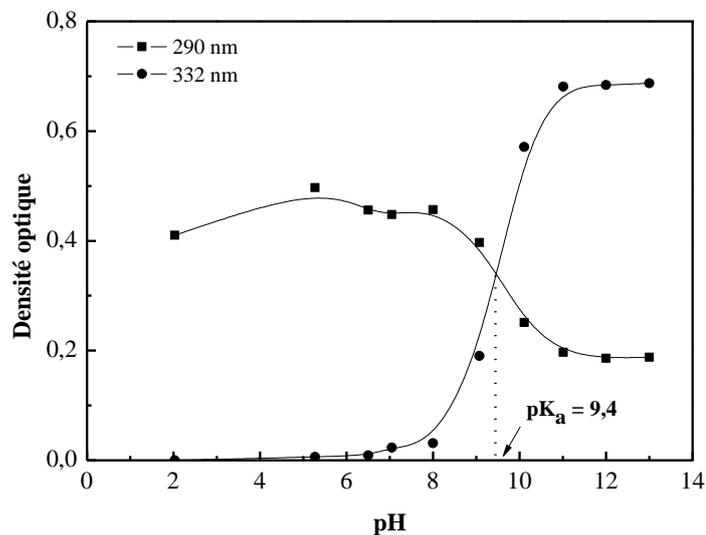
### II.7.3. Détermination du pK<sub>a</sub>

Pour déterminer le pK<sub>a</sub> du 1-NP, nous avons enregistré l'évolution du spectre d'absorption d'une solution de ce dernier (10<sup>-4</sup> M) à plusieurs pH compris entre 2 et 13 (figure II.10).



**Figure II.10** : Evolution du spectre UV-Visible du 1-NP (10<sup>-4</sup> M) à différentes valeurs de pH.

Par la suite, nous avons tracé la densité optique (DO) à 290 nm et 332 nm en fonction du pH. D'après les résultats reportés sur la figure II.11, la valeur du  $pK_a$  déterminée graphiquement est estimée à 9,4. Ce résultat est en parfait accord avec celui donné par la littérature (la valeur théorique du  $pK_a = 9,39$  à  $25^\circ\text{C}$ ).



**Figure II.11** : Variation de l'absorbance d'une solution de 1-NP ( $10^{-4}$  M) à 290 nm et 332 nm en fonction du pH.

## II.8. Caractérisation des oxy(hydroxy)des de fer(III) utilisés

Deux oxy(hydroxy)des de fer(III) ont été utilisés pour induire la dégradation du 1-NP. Le premier est un minerai naturel et le deuxième a été synthétisé au laboratoire. Nous avons caractérisé ces deux produits par des techniques d'analyse physiques et chimiques.

### II.8.1. Le minerai naturel (MN)

#### II.8.1.1. Situation du gîte

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

Nord par la route nationale N°20, à l'Est par Ain-Zana et à l'Ouest par la commune de Ouled Drisse. Le gisement de fer de Chaabet-El-Ballout s'étend sur une surface d'environ de 5 Km carrée (figure II.12).



**Figure II.12 :** Situation géographique du gisement de fer Châabet El Ballout.

### II.8.1.2. Nature minéralogique

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

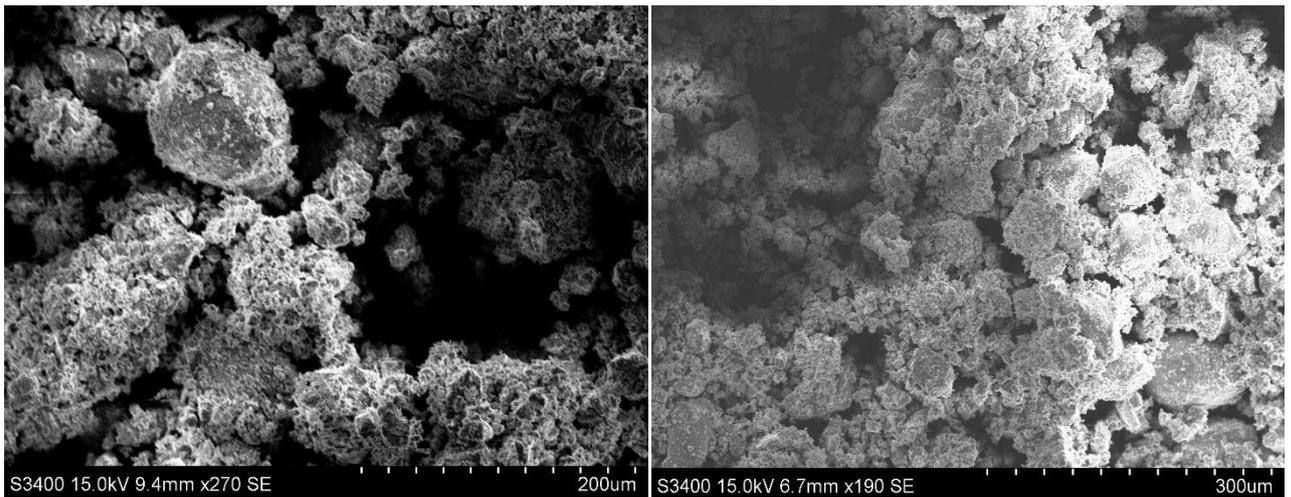
### II.8.1.3. Préparation du minerai naturel

Le minerai naturel se présente sous forme d'une poudre de couleur rouge après son broyage. La poudre a été abondamment lavée avec de l'eau bidistillée puis séchée à l'étuve pendant une nuit à 45°C pour éliminer les impuretés. Elle est ensuite conservée dans des piluliers. Sa caractérisation a été faite par Diffraction des Rayons X (DRX), Analyse Dispersive en Energie des rayons X (EDAX), Fluorescence X, Microscopie Electronique à Balayage (MEB), spectroscopie Infrarouge (IR) et par spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-VIS). Sa surface spécifique a été déterminée par la méthode BET. Nous avons aussi déterminé son point de

charge nulle. Des échantillons de l'oxyde de fer naturel sont calcinés à 800°C et 1000°C pendant 2 heures.

#### II.8.1.4. Morphologie

La morphologie du MN a été analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (figure II.13). Les clichés obtenus nous renseignent sur la taille des entités composant les poudres, sur leur forme et leur agrégation. Nous observons que le système est ouvert avec une surface spécifique importante, la taille moyenne des particules du MN est de 1,46  $\mu\text{m}$ .



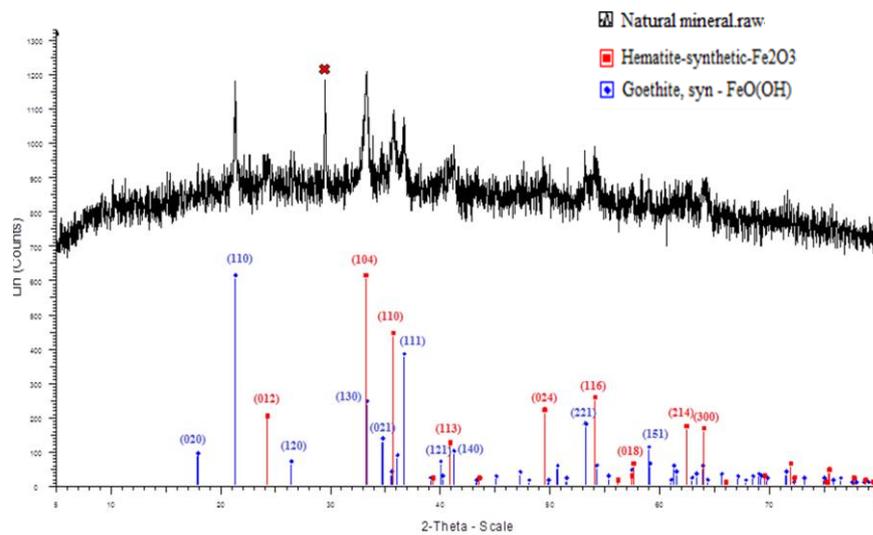
**Figure II.13** : Clichés MEB d'un échantillon du MN

#### II.8.1.5. Diffraction de rayons X (DRX)

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

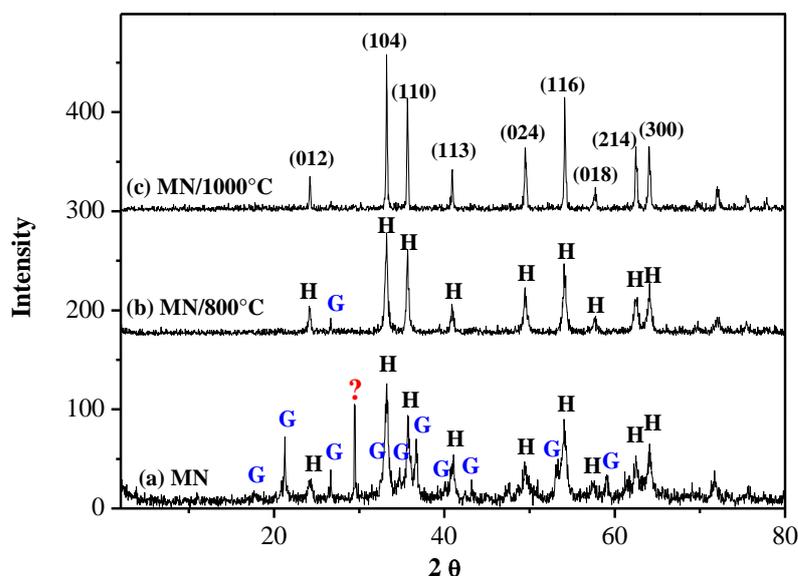
La figure II.14, illustre le spectre de diffraction des rayons X de notre minerai qui présente une structure cristalline. Outre cela, la comparaison avec les fiches ASTM des produits de référence montre que ce solide est constituée d'une phase importante correspond à l'hématite, puisque cette dernière est caractérisée par neuf pics de diffraction (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) et (300), mélangé avec une autre phase correspond à la goethite qui est caractérisée par les pics de diffraction (020), (110), (120), (130), (021), (111), (121), (140), (221) et (151) [3]. Cependant la présence d'un pic de diffraction à environ ( $2\theta = 29,5^\circ$ ), non attribuable à la phase d'hématite ni à la phase de la goethite, nous permet de constater que l'échantillon

n'est pas pur. Donc cette analyse montre que ce solide naturel est un mélange cristallin d'oxy(hydroxy)des de fer(III) comportant principalement de l'hématite et de la goéthite.



**Figure II.14** : Spectre de diffraction des rayons X du MN. Il associe l'hématite et la goéthite

L'absence du pic d'impureté et les pics de diffraction de la phase correspondent à la goéthite sur les diffractogrammes des échantillons obtenu à des températures de four de 800 °C (figure II.15 b) et 1000°C (figure II.15 c) montre que ces températures sont suffisantes pour purifier le solide et le convertir en hématite cristalline complètement pure. On constate aussi que la phase est plus ordonnée en augmentant la température de calcination.



**Figure II.15** : Diffractogrammes des oxydes de fer, naturel (a) et calcinés à 800 °C (b) et 1000 °C (c). H : Hématite, G : Goéthite.

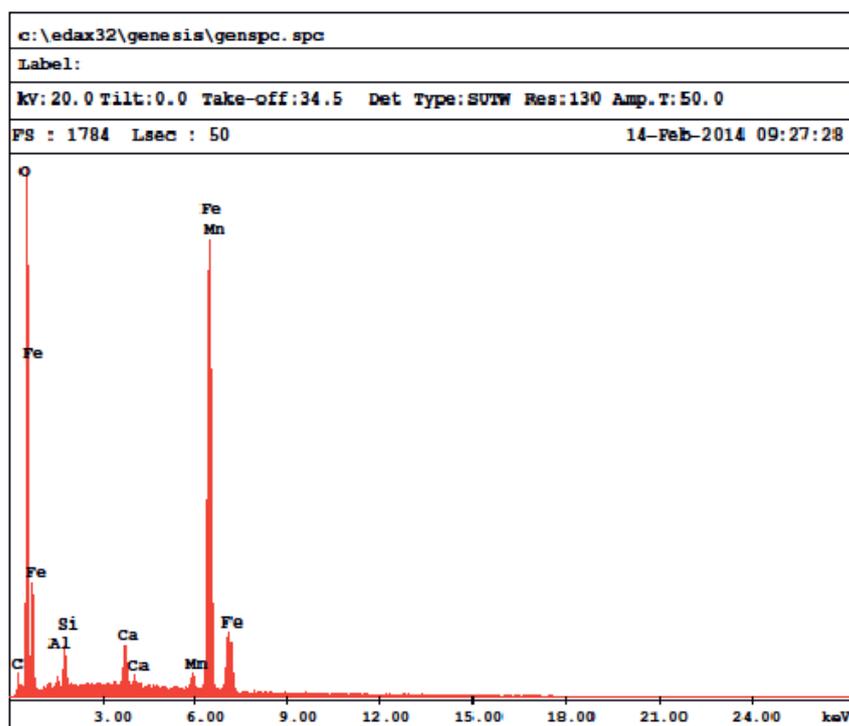
### II.8.1.6. Analyse dispersive en énergie des rayons X (EDAX)

La microanalyse EDAX exprimée en pourcentage en poids de l'élément a été effectuée sur l'échantillon brut en trois points différents. La figure II.16 reporte les résultats de l'analyse EDAX d'un échantillon du MN. La composition élémentaire de ce dernier est indiquée dans le tableau II.2. À partir de la figure II.16, l'oxygène et le fer sont les éléments dominant dans l'échantillon du MN car ils ont les pics les plus intenses.

**Tableau II.2** : La composition élémentaire de la surface du MN

Élément	C	O	Al	Si	Ca	Mn	Fe
<b>Concentration (%)</b>	7.4±2.3	38±2	0.5±0.1	1.53±0.1	2.1±0.3	1.50±0.25	50±3

Nous remarquons d'après le tableau II.2 que les éléments Fe et O sont estimés à 50 et 38% en masse respectivement, ce qui est en accord avec les principaux éléments formant l'hématite. Ces éléments sont les ions communs susceptibles d'occuper les centres de la structure rhomboédrique de l'hématite.



**Figure II.16** : Spectre EDAX du MN

### II.8.1.7. Fluorescence X (XRF)

Les résultats de la composition chimique des fractions du minerais naturel obtenu par fluorescence X sont représentés dans le tableau II.3.

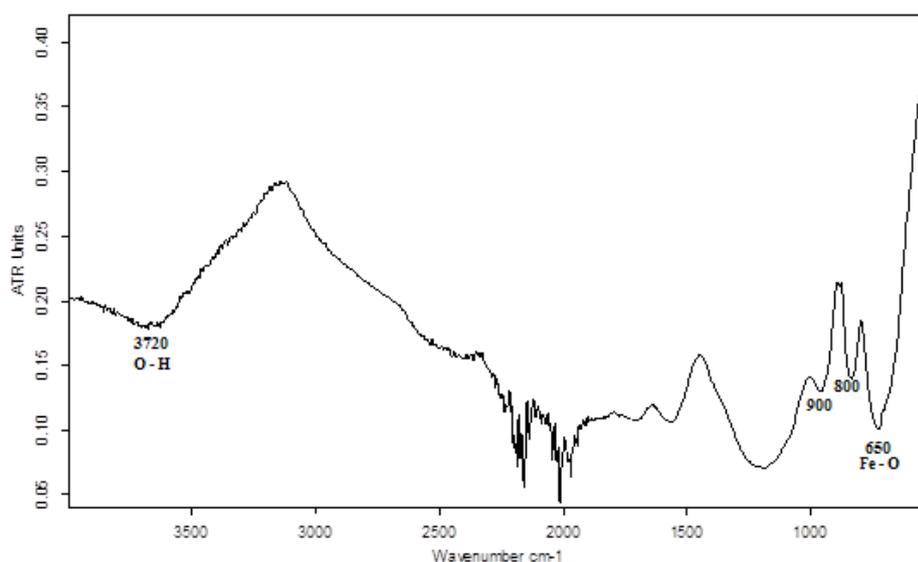
**Tableau II.3** : Composition chimique des fractions du minerais naturel obtenu par fluorescence X

Formule du composé	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Composition (%)	1,104	4,316	3,856	0,962	89,762

### II.8.1.8. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. La figure II.17 correspond au spectre d'absorption IR du minerais naturel utilisé lors de cette étude. Ce spectre présente plusieurs bandes caractéristiques des oxy(hydroxy)des de fer(III). Dans le spectre IR de l'hématite, l'augmentation de la substitution d'Al de 0 à 0,15 mol mol<sup>-1</sup>, déplace la bande IR de 620 cm<sup>-1</sup> à 650 cm<sup>-1</sup> [4]. Les surfaces des cristaux d'hématite sont couvertes par des groupes hydroxyle (voir partie propriétés de surface des oxydes de fer) dont les vibrations apparaissent dans le spectre IR. Selon **Rochester et Topham** [5], l'épaulement situé à  $\approx 3720$  cm<sup>-1</sup> est attribué à une vibration du groupe OH.

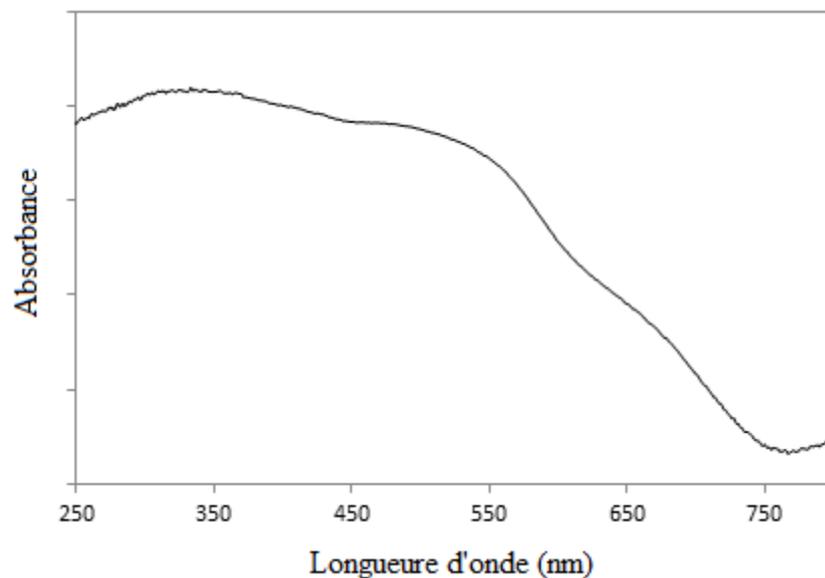
Les bandes d'absorption dont les nombres d'onde compris entre 800 et 900 cm<sup>-1</sup>, seraient les mêmes qui sont observées dans le spectre de la goethite, signalées par **Cambier et al.** [6], et due à la vibration d'élongation Al-O. Ces résultats sont en accord avec les valeurs déclarées.



**Figure II.17** : Spectre infrarouge du minerais naturel.

### II.8.1.9. Spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques de la poudre du MN ont été examinées par spectroscopie d'absorption UV-vis (figure II.18). Des fortes absorbances dans toute la région (400-800 nm) sont observées dans le spectre, principalement associée à des atomes de fer et la présence d'oxyde de fer (par exemple Sherman et Waite, 1985) [7]. On peut observer que le spectre d'absorption présente une large bande avec un maximum d'absorption à environ 324 nm. Le bord d'absorption de la bande gap est d'environ 600 nm, il a été signalé que l'absorbance intense dans la gamme de 250 à 400 nm résulte principalement des transitions de transfert de charge du ligand vers le métal de  $O^{2-} p \rightarrow Fe^{3+} 3d$ , et partiellement de la contribution du champ du ligand de  $Fe^{3+}$ . L'absorption dans la région visible est due à la transition indirecte correspondant au transfert métal-métal  $Fe^{3+} 3d \rightarrow 3d$ .



**Figure II.18** : spectre d'absorption UV-visible de la poudre naturelle (NM).

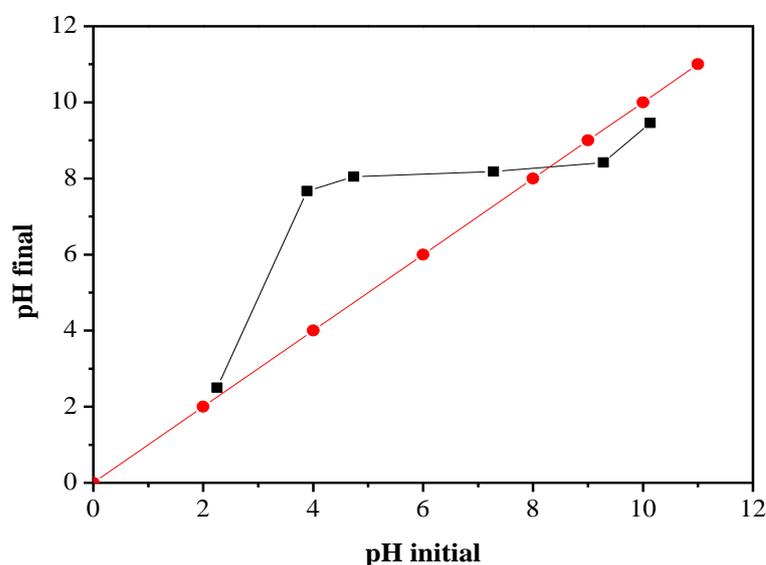
### II.8.1.10. Surface spécifique (BET)

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques par rétention. Plusieurs méthodes sont généralement utilisées dans sa détermination. Celle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) nous a permis d'accéder à la surface spécifique du minerai naturel. La surface déterminée est de  $79,015 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  et le volume total des pores est de  $0,08927 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

### II.8.1.11. Point de charge nulle $pH_{PZC}$

Le point de charge nulle  $pH_{PZC}$  est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par **Ferro-Garcia et al.** [8] et **Sontheimer et al.** [9] pour déterminer le  $pH_{PZC}$  du minerai naturel.

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05 g du minerai naturel. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures, et le pH final est alors noté. Sur la figure II.19, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition du minerai naturel) en fonction du pH initial ajusté.



**Figure II.19** : Détermination du point de charges nulles du minerai naturel.

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

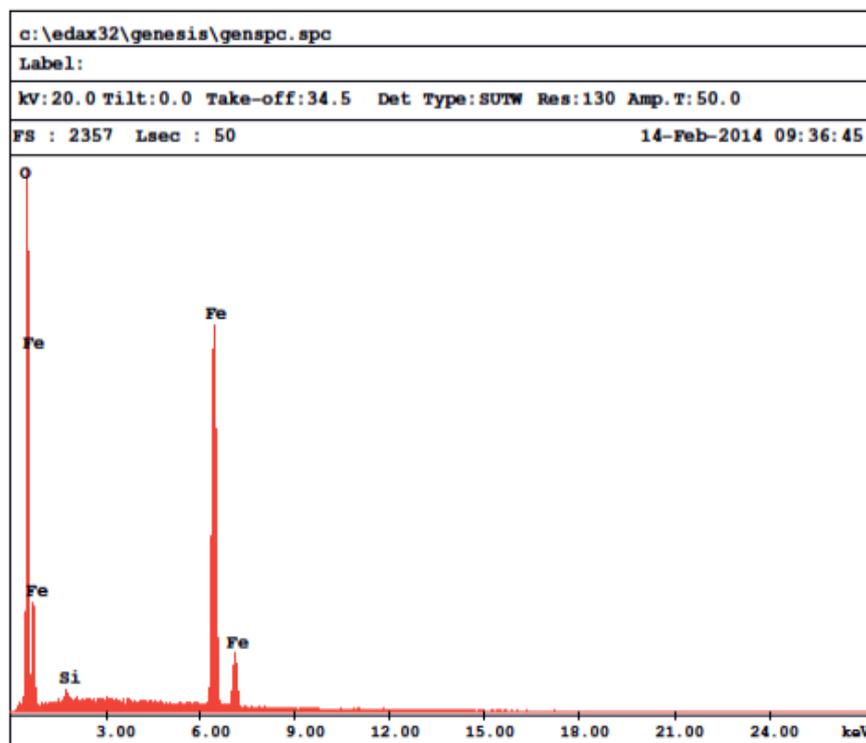
## II.8.2. La goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$

### II.8.2.1. Synthèse de la goethite

L'oxyhydroxyde de fer(III) ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) utilisé lors de cette étude a été synthétisé selon la méthode décrite par **Atkinson et al.** [10] qui consiste en une précipitation en présence de NaOH d'une solution nitrate de fer(III)  $[\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3]$ . En effet 180 grammes de ce sel sont dissous dans

730 ml d'eau ultra pure. Nous ajoutons 250 ml de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup> (non carbonatée) et le mélange est agité lentement pendant deux jours à température ambiante. Ensuite, nous ajoutons de la soude en solution aqueuse saturée jusqu'à l'obtention d'un pH dont la valeur est comprise entre 12 et 13. La suspension est alors chauffée pendant 4 jours à 60°C sans agitation. Le mélange est centrifugé à une vitesse de 8000 tour/min pendant 10 minutes. Enfin le précipité est lavé plusieurs fois à l'eau bidistillée afin de la débarrasser d'un maximum d'impuretés jusqu'à ce que la valeur du pH de l'eau surnageante soit de l'ordre de 7,5. Après filtration, le précipité est alors récupéré et séché à 45°C pendant une nuit. Nous avons broyé le solide pour avoir une granulométrie exigée par l'analyse. Nous avons caractérisé ce produit par diverses techniques (EDAX, DRX et IR).

### II.8.2.2. Analyse dispersive en énergie des rayons X (EDAX)



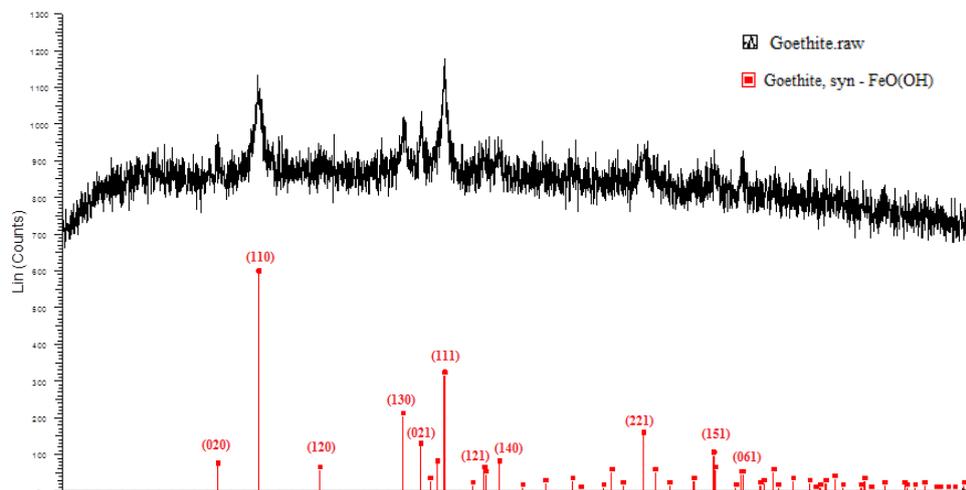
**Figure II.20** : Spectre EDAX de la goethite

La figure II.20 montre les données EDAX et la composition atomique de la surface de la goethite synthétisée. L'analyse EDAX montre que les pics les plus intenses sont celui du Fe et d'O avec 59 et 39,7% en masse respectivement, ce qui est en accord avec les principaux éléments formant la goethite.

### II.8.2.3. Diffraction de rayons X (DRX)

Suite à la caractérisation par EDAX, la structure cristalline de l'échantillon a été déterminée par diffraction des rayons X.

Le spectre de diffraction des rayons X relevé d'un échantillon de goethite synthétisée montre que cet hydroxyde a bien une structure cristalline (figure II.21).



**Figure II.21** : Spectre de diffraction des rayons X de la Goethite

Outre cela, la comparaison avec les fiches ASTM des produits de référence montrent que ce solide est bien la goethite. Le spectre de diffraction des rayons X obtenu est similaire au spectre de goethite pur présenté dans la littérature.

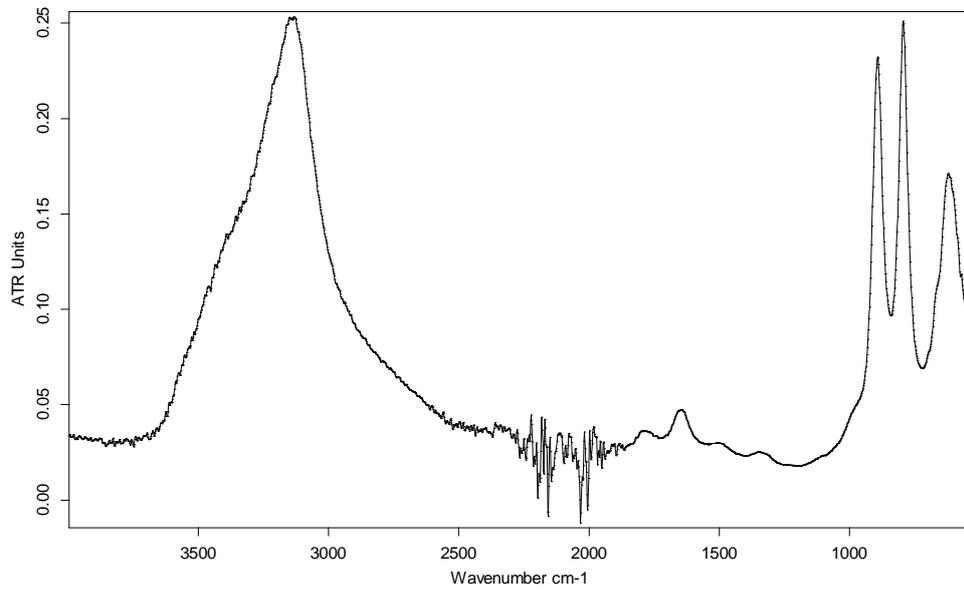
### II.8.2.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

D'après la figure II.22, on constate que le spectre de la goethite synthétisée est identique à celui décrit par **Goldberg et al.** et **Landa et al.** [11], [12]. Les bandes d'absorption ont pu être attribuées :

- $795\text{ cm}^{-1}$  et  $890\text{ cm}^{-1}$  : vibration de déformation des groupes OH du réseau,
- $1630\text{ cm}^{-1}$  et épaulement vers  $3450\text{ cm}^{-1}$  : molécules d'eau adsorbées,
- $3150\text{ cm}^{-1}$  : liaison OH forte (étirement),

Il est intéressant de noter que la vibration à  $630\text{ cm}^{-1}$  pourrait caractériser la liaison Fe-O symétrique de la goethite. Ces résultats sont en accord avec ceux de **Cambier** [13].

Les résultats obtenus par spectroscopie infra-rouge confirment et complètent ceux obtenus par spectroscopie de diffraction des rayons X.



**Figure II.22** : Spectre infrarouge de la goethite.

**Références bibliographiques**

- [1] S. J. Stohs, S. Ohia, et D. Bagchi, « Naphthalene toxicity and antioxidant nutrients », *Toxicology*, vol. 180, n° 1, p. 97-105, oct. 2002.
- [2] J. D. Meeker, L. Ryan, D. B. Barr, et R. Hauser, « Exposure to nonpersistent insecticides and male reproductive hormones », *Epidemiol. Camb. Mass.*, vol. 17, n° 1, p. 61-68, janv. 2006.
- [3] R. M. Cornell et U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd, Completely Revised and Extended Edition edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [4] H. Stanjek, *Aluminium-und Hydroxylsubstitution in synthetischen und natürlichen Hämatiten*. APA: Leidorf, 1990.
- [5] C. H. Rochester et S. A. Topham, « Infrared study of surface hydroxyl groups on haematite », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 75, n° 0, p. 1073-1088, janv. 1979.
- [6] P. Cambier, « Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size. I. Interpretation of OH and lattice vibration frequencies », *Clay Miner.*, vol. 21, p. 191-200, 1986.
- [7] D. M. Sherman et T. D. Waite, « Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. », *Am. Mineral.*, vol. 70, n° 11-12, p. 1262-1269, 1985.
- [8] M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, et C. Moreno-Castilla, « Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions », *Langmuir*, vol. 14, n° 7, p. 1880-1886, mars 1998.
- [9] H. Sontheimer, J. C. Crittenden, R. S. Summers, et C. Hubele, « Activated carbon for water treatment », 1988.
- [10] R. J. Atkinson, A. M. Posner, et J. P. Quirk, « Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 30, n° 9, p. 2371-2381, sept. 1968.
- [11] M. C. Goldberg, E. R. Weiner, et P. M. Boymel, « Adsorption of goethite onto quartz and kaolinite », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 80, n° 6, p. 1491-1498, janv. 1984.
- [12] E. Landa et R. Gast, « Evaluation of Crystallinity in Hydrated Ferric Oxides », *Clays Clay Miner.*, vol. 21, p. 121-130, 1973.
- [13] P. Cambier, « Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size. II. Crystallographic and morphological changes in series of synthetic goethites », *Clay Miner.*, vol. 21, 21, oct. 2014.

# Chapitre III

## Phototransformation du 1-naphtol en milieu homogène

Dans cette partie, nous allons étudier la photolyse du 1-naphtol en milieu aqueux en utilisant trois types d'irradiations, la lampe à vapeur de mercure UV-C Philips 30 W, la lampe UV-A Philips HPW 125 et la lumière solaire naturelle émettant à 254 nm, 365 nm et entre 290 - 700 nm respectivement.

### III.1. Phototransformation directe du 1-NP

Étant donné que la lumière représente une composante fondamentale du procédé photocatalytique, la dégradation du 1-naphtol par photolyse a été examinée, dans le but de vérifier la contribution de celle-ci dans le processus de la photocatalyse dans nos conditions expérimentales (pH = 6,5 et T = 20±1 °C). En effet, Il est connu que les rayonnements UV sont susceptibles d'exciter les molécules organiques à des longueurs d'ondes adéquates, le résultat est une rupture homolytique conduisant dans certains cas à des radicaux, espèces très réactives pouvant dégrader le polluant.

#### III.1.1. Etude thermique

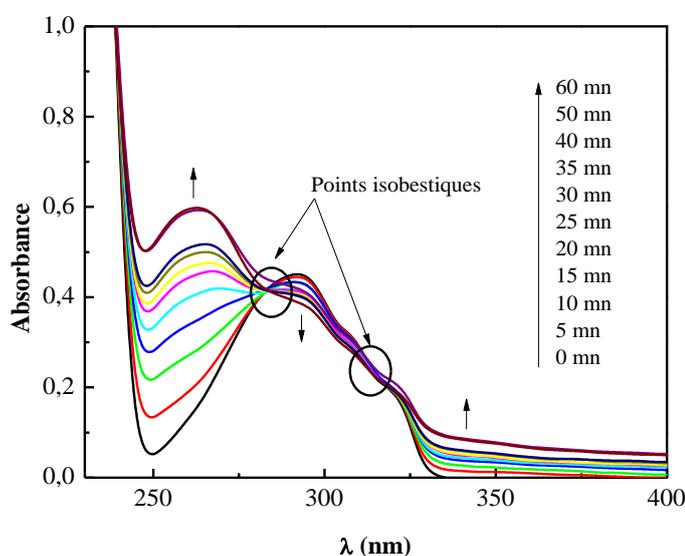
A l'obscurité, la concentration d'une solution aqueuse de ( $10^{-4}$  M) de 1-NP est restée constante pendant la période des expériences. Le 1-NP est stable après quelques mois et la phototransformation reste la voie principale de sa dégradation.

#### III.1.2. Photolyse à 254 nm

La photolyse du 1-NP à 254 nm a été effectuée en milieu aqueux aéré avec une concentration initiale égale à  $10^{-4}$  M. Le pH du 1-NP mesuré initialement est égal à 6,5, il est inférieure au  $pK_a$  qui est égal à 9,4, on est en présence de la forme moléculaire de ce dernier.

### III.1.2.1. Etude spectrophotométrique

L'évolution du spectre UV-Visible d'une solution de 1-NP irradiée pendant 1 heure est présentée dans la figure III.1. Le spectre UV-Visible à pH = 6,5 est marqué par une légère diminution du maximum d'absorption situé à 290 nm montrant une dégradation du substrat et une formation des bandes entre 230 et 270 nm et entre 325 et 400 nm, peut être due à la formation d'intermédiaires réactionnels qui absorbent dans ces domaines. La présence de deux points isobestiques à 283 nm et à 316 nm reflète une transformation des constituants de la solution. L'augmentation de l'absorbance dans la région de 250 nm - 325 nm indique la formation de photoproduits de type naphtoquinone [1].



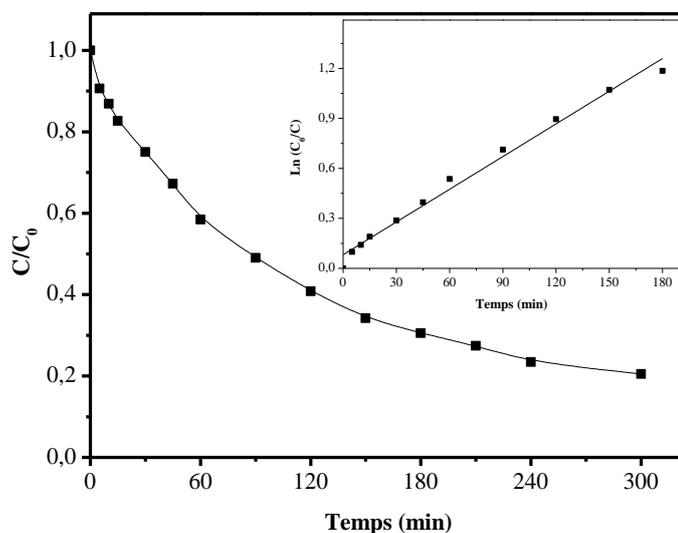
**Figure III.1 :** Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse aérée de 1-NP ( $10^{-4}$  M) irradiée à 254 nm pendant 1 h, pH = 6,5.

L'examen de ces spectres ne permet pas d'évaluer la disparition du 1-NP, ni de déterminer la nature des photoproduits. En effet, les photoproduits et le substrat absorbent dans le même domaine de longueur d'onde, l'étude cinétique et analytique ont été suivies par HPLC.

### III.1.2.2. Etude cinétique

Sur la courbe de l'évolution de la concentration du 1-NP ( $10^{-4}$  M) en fonction du temps d'irradiation (figure III.2), on observe une dégradation rapide au début puis elle diminue, cela est attribué à la diminution de la concentration du substrat qui est en compétition avec la formation des photoproduits. L'allure de la photolyse est exponentielle, le tracé  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation où  $C_0$  et  $C$  représentent les concentrations du 1-NP à  $t = 0$  et à l'instant  $t$  respectivement, est bien linéaire avec un coefficient de corrélation égale à 0,994. La cinétique de

dégradation est de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse apparente de réaction de  $6,54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et un temps de demi-vie de 106 minutes.



**Figure III.2 :** Cinétique de disparition d'une solution aérée de 1-NP ( $10^{-4} \text{ M}$ ),  $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 6,5$ . (Insertion : détermination de l'ordre de réaction).

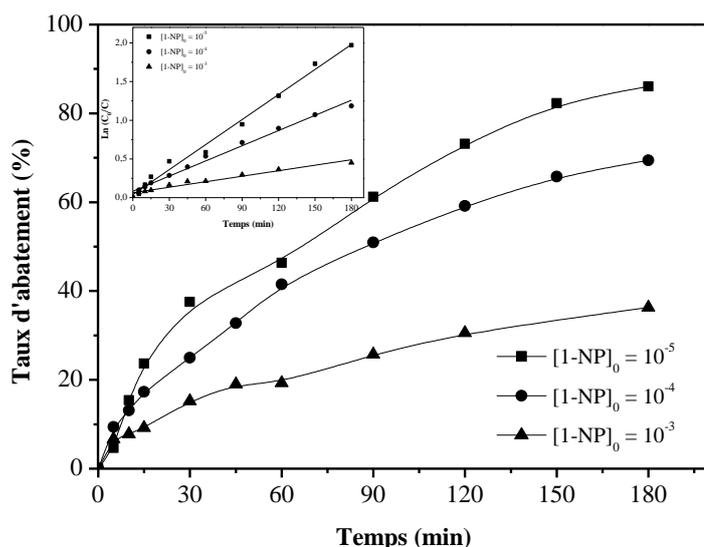
### III.1.2.3. Influence de la concentration initiale du 1-NP

Les expériences de dégradation du 1-NP par photolyse  $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  ont été réalisées à différentes concentrations initiales du composé, comprise entre  $10^{-5} \text{ M}$  et  $10^{-3} \text{ M}$ . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.3; permettent de déduire que ce composé devient très difficilement photolysable, à des concentrations de substrat plus importantes. Par exemple, pour un temps d'irradiation de 180 minutes, l'abattement réalisé avec une solution de concentration initiale de  $10^{-3} \text{ M}$  est de 36,32 % alors que cette valeur passe à 86,05 % pour une solution de concentration initiale de  $10^{-5} \text{ M}$ .

Une étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1. Les constantes cinétiques apparentes sont reportées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes concentrations de 1-NP.

[1-NP] (M)	$t_{1/2}$ (min)	$k_{\text{app}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
$10^{-5}$	64	$10,78 \times 10^{-3}$	0,995
$10^{-4}$	106	$6,54 \times 10^{-3}$	0,994
$10^{-3}$	292	$2,37 \times 10^{-3}$	0,975



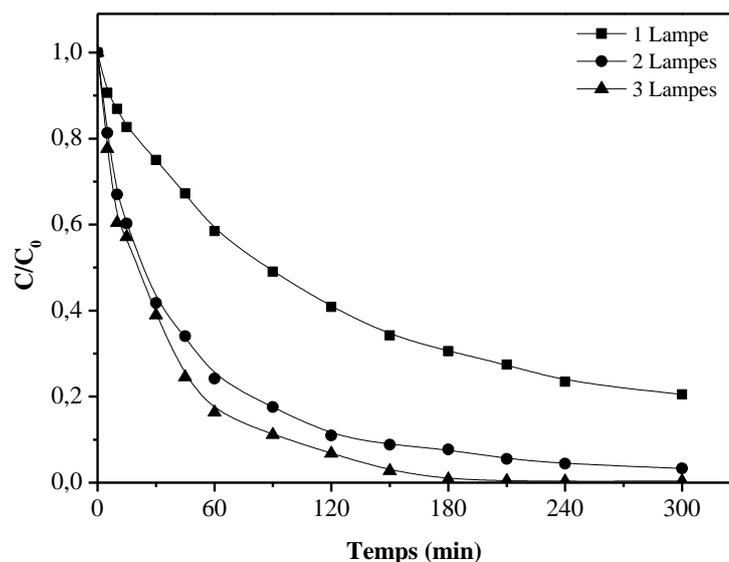
**Figure III.3 :** Cinétique de disparition par photolyse directe à 254 nm du 1-NP à différentes concentrations initiales. (Insertion : détermination de l'ordre de réaction).

#### III.1.2.4. Influence de l'intensité lumineuse

Notre dispositif expérimental consiste en une enceinte d'irradiation pouvant adapter une, deux ou trois lampes comme sources lumineuses externes. Cette caractéristique a été exploitée pour examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident ( $I_0$ ) sur la dégradation du 1-NP ( $10^{-4}$ M). Pour cela, on a procédé à l'irradiation de ce substrat avec une lampe puis par 2 et finalement par 3 lampes simultanément. Les courbes données sur la figure III.4 indiquent que la vitesse initiale augmente lorsque l'intensité d'émission augmente et que le temps de demi-vie diminue lorsque cette intensité croît. Par exemple la vitesse initiale de transformation avec 3 lampes est approximativement 1,2 fois plus rapide qu'avec 2 lampes et 2,4 fois plus qu'avec une seule lampe. Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et donc d'une dégradation plus rapide du 1-NP (tableau III.2).

**Tableau III.2 :** Vitesses initiales, temps de demi-vie et taux de disparition du 1-NP pour différents flux photoniques incidents

Flux photonique	1 lampe	2 lampes	3 lampes
$V_0$ ( $M \text{ min}^{-1}$ )	$1,9 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-6}$
$t_{1/2}$ (min)	106	48	29
Taux de disparition (%)	79,5	96,7	99,6

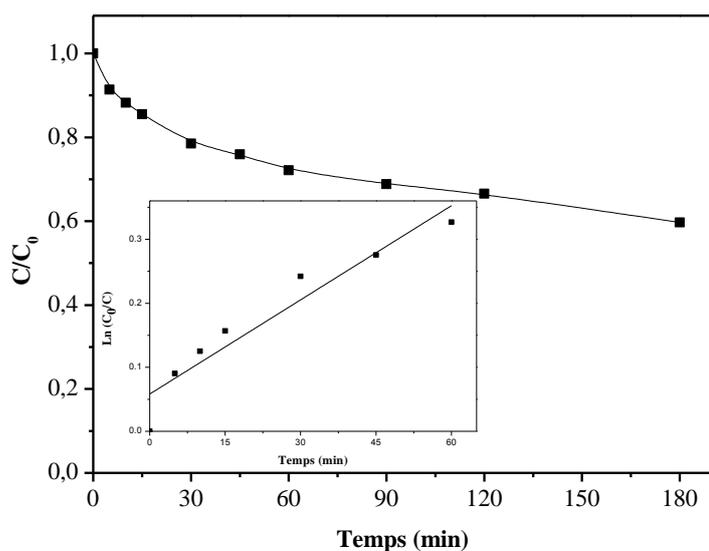


**Figure III.4 :** Influence de l'intensité du flux photonique incident sur la cinétique de disparition du 1-NP ( $10^{-4}$  M),  $\lambda_{\text{irr}} = 254$  nm, pH=6,5.

### III.1.3. Photolyse à 365 nm

#### III.1.3.1. Etude cinétique

Bien que le 1-NP n'absorbe pas à 365 nm, nous avons jugé intéressant de le soumettre à cette irradiation afin de se rapprocher des conditions naturelles d'irradiation et d'apprécier, l'effet de la longueur d'onde d'irradiation en présence des semi-conducteurs dans la phototransformation du 1-NP (Etude en milieu hétérogène). Les résultats de la figure III.5 mettent en évidence la transformation du 1-NP, avec un taux de disparition d'environ 40,3% après 3 heures d'irradiation.

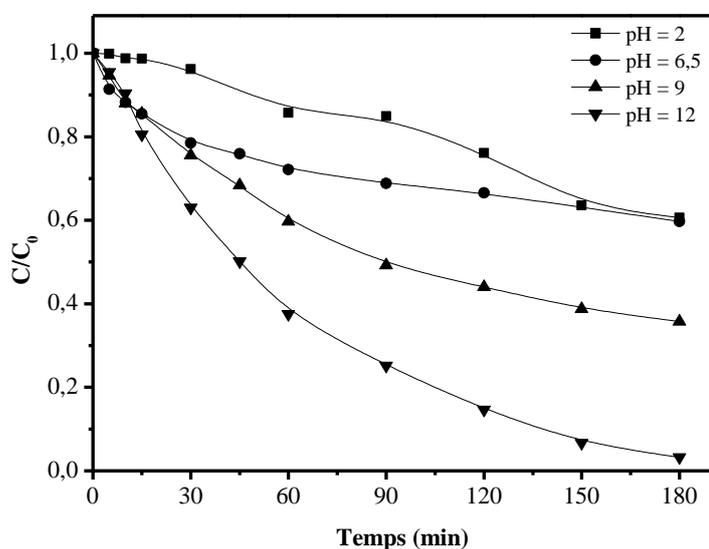


**Figure III.5 :** Cinétique de disparition d'une solution aérée de 1-NP ( $10^{-4}$ M),  $\lambda_{\text{irr}} = 365$  nm, pH=6,5 et  $T = 20 \pm 1$  °C. (Insertion : détermination de l'ordre de réaction)

Comme le 1-NP n'absorbe pratiquement pas à 365 nm, il est difficile d'imaginer que cette lumière soit responsable de sa phototransformation. Il est à noter cependant, que les lampes utilisées ne sont pas parfaitement monochromatiques, avec une partie non négligeable de l'énergie radiante qui se situe à 334 nm (environ 7%) et à 313 nm (environ 2%). Les proportions exactes changent avec le fabricant et le vieillissement des lampes. L'absorbance du 1-NP à cette dernière longueur d'onde (313 nm), bien que moyenne, peut expliquer la lente disparition du substrat. La décroissance est d'allure exponentielle avec une cinétique d'ordre apparent 1 et une constante de réaction égale à  $0,005 \text{ min}^{-1}$  (figure III.5).

### III.1.3.2. Effet du pH sur la photolyse du 1-NP à 365 nm

Afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels des deux formes de 1-NP, nous avons étudié l'effet du pH lors de l'irradiation à 365 nm du 1-NP ( $10^{-4}\text{M}$ ) en milieu aéré, à pH = 2, 9 et 12 (figure III.6). On constate globalement qu'une augmentation du pH accélère de manière notable la disparition du substrat. Le 1-NP est presque complètement dégradé en 3 heures d'irradiation à pH 12. Une décroissance remarquable à pH = 2, cela est expliqué par la différence de l'absorbance (forme anionique ou moléculaire) du 1-NP à la longueur d'onde d'irradiation à ces valeurs de pH. L'absorption de la forme anionique de 1-NP est plus importante à 313 nm, 334 nm et 365 nm en comparaison avec la forme moléculaire.



**Figure III.6 :** Effet du pH sur la cinétique de disparition du 1-NP ( $10^{-4}\text{M}$ ) irradiée à 365 nm,  $T = 20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

La disparition du 1-NP est plus rapide à pH = 9 qu'à pH = 6,5. Ce résultat logique était prévu puisque les deux formes anionique et moléculaire coexistent à pH 9 ( $\text{pK}_a = 9,39$ ) contrairement à

pH = 6,5, il n'y a que la forme moléculaire qui se dégrade assez lentement lorsqu'elle est soumise à la même longueur d'onde d'irradiation (365 nm).

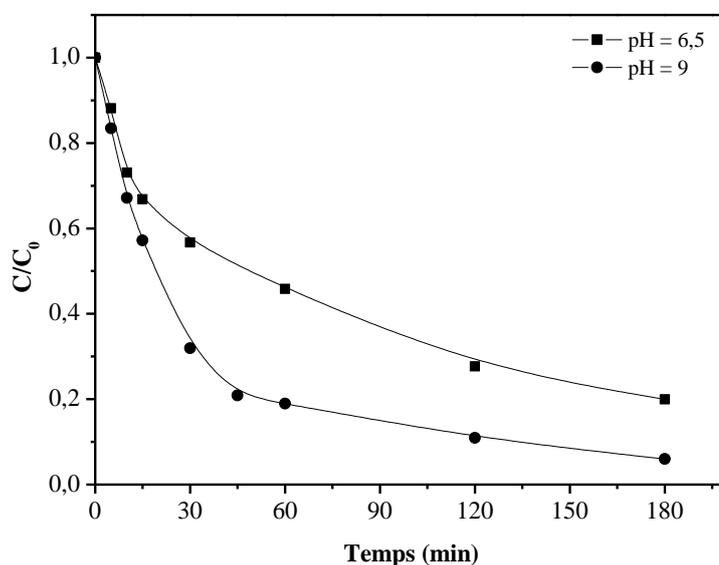
**Tableau III.3 :** Pourcentage de disparition du 1-NP à différents pH

pH	Taux de disparition (%)
2	39,4
6,5	40,3
9	64,2
12	96,7

### III.1.4. Irradiation en lumière solaire

Afin d'étudier le comportement du 1-NP dans des conditions naturelles d'irradiation en absence des catalyseurs ( $\text{TiO}_2$  et minéral naturel), nous avons exposé une solution du 1-NP ( $10^{-4}$  M) à différentes valeurs de pH à la lumière solaire.

Les essais ont été effectués en juin 2013 à l'université Frères Mentouri Constantine (environ 600 m d'altitude). Les courbes de disparition du substrat sont représentées sur la figure III.7.



**Figure III.7 :** Cinétique de disparition du 1-NP ( $10^{-4}$ M) irradiée en lumière solaire à différents pH

Flux photonique à 365 nm :  $2,3 \text{ mW cm}^{-2}$  du 11/06/2013 à 10 h,  $T = 40 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

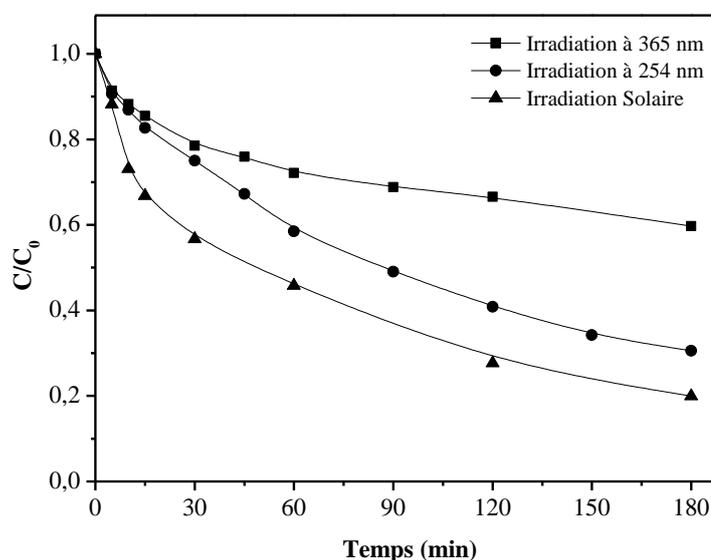
Les résultats obtenus sont analogues à ceux observés lors de l'étude de la phototransformation du 1-NP sous irradiation monochromatique artificielle à différents pH sauf que, dans ce cas, l'écart entre les taux de disparition enregistrés durant l'irradiation à 365 nm est moins important que celui de l'irradiation solaire.

Il se confirme donc, à travers cette expérience, que la lumière du jour est capable de provoquer la dégradation de ce polluant. Ceci peut être attribué au bon recouvrement du spectre d'absorption du 1-NP et le spectre d'émission solaire, puisque le 1-naphtol absorbe à des longueurs d'onde jusqu'à 325 nm, alors que le spectre solaire est formé de radiations de longueurs d'onde supérieures à 290 nm, par conséquent sa phototransformation dans le milieu aquatique est susceptible de se produire.

Notons enfin, que dans les conditions environnementales habituelles, des réactions photoinduites peuvent également se produire.

### III.1.5. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la photolyse du 1-NP

Les cinétiques de disparition de 1-NP lors de l'irradiation des solutions aérées du 1-NP ( $10^{-4}$  M,  $\text{pH}_{\text{exp}} = 6,5$ ) à 254 nm, 365 nm et en lumière solaire sont regroupés dans la figure III.8. La dégradation du 1-NP exposée à une irradiation à 365 nm est plus lente qu'à 254 nm et en irradiation solaire.



**Figure III.8 :** Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la cinétique de disparition du 1-NP ( $10^{-4}$ M) par photolyse, pH expérimental.

La différence de réactivité du 1-NP vis à vis de ces différentes sources de lumière s'explique essentiellement par les différences d'absorptivité, d'intensité du flux photonique incident et des rendements quantiques de disparition.

La figure III.8 montre que le processus de phototransformation à 365 nm pour nos conditions expérimentales a été plus lent qu'à 254 nm. Ce fait est attribué au flux photonique incident émis par cette source ( $I_{0\ 254\ \text{nm}} = 2,9\ \text{mw cm}^{-2} > I_{0\ 365\ \text{nm}} = 2,15\ \text{mw cm}^{-2}$ ), plus énergétique comparativement à celui émis à 365 nm et au coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon_{254\text{nm}} = 730\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1} > \epsilon_{365\text{nm}} = 0\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ ).

Ainsi la transformation du 1-NP est favorisée en irradiation solaire par le fait que le rayonnement solaire possède un très large spectre regroupant les rayons UV et visibles et par une absorptivité plus élevée (le recouvrement important du spectre d'absorption du 1-NP avec celui du spectre solaire).

### III.1.6. Conclusion

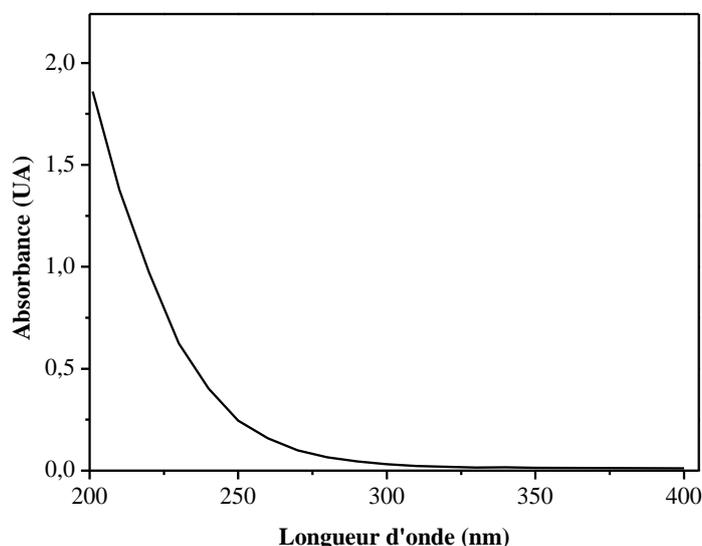
Le 1-NP en solution aqueuse est photodégradable par la lumière UV artificielle et solaire. Sa photodégradation est cependant lente. Elle est accélérée par une augmentation du flux photonique incident ou une augmentation du pH du milieu. En revanche, des temps d'irradiation plus longs sont nécessaires pour l'élimination du 1-NP par irradiation dans l'UV par rapport au solaire. Le processus de dégradation est relativement rapide en irradiation solaire, assez rapide à 254 nm et lent à 365 nm. La réaction suit en général une loi cinétique d'ordre apparent 1.

### III.2. Phototransformation du 1-NP par couplage H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV<sub>254 nm</sub>

Comme il est montré dans l'étude précédente, le rayonnement UV est capable de dégrader les molécules du 1-NP. La vitesse peut cependant s'avérer trop modeste pour les besoins de dépollution des eaux à l'échelle industrielle et engendrer des surcoûts importants en raison d'une forte consommation électrique.

Pour accélérer le processus de la photolyse, beaucoup de chercheurs ont jugé utile de combiner la photolyse à un ajout d'oxydant propre et non toxique tel que le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Cette combinaison peut constituer un moyen simple, peu coûteux et efficace de dégradation des micropolluants organiques [2].

### III.2.1. Caractéristiques spectrophotométriques du peroxyde d'hydrogène



**Figure III.9 :** Spectre d'absorption UV- visible d'une solution  $10^{-2}$  M de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) à pH libre.

Le peroxyde d'hydrogène absorbe dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 300 nm, et en particulier à 254 nm. A cette longueur d'onde, le  $H_2O_2$  présente une absorbance caractérisée par un faible coefficient d'absorption molaire qui est de l'ordre de  $18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (figure III.9).

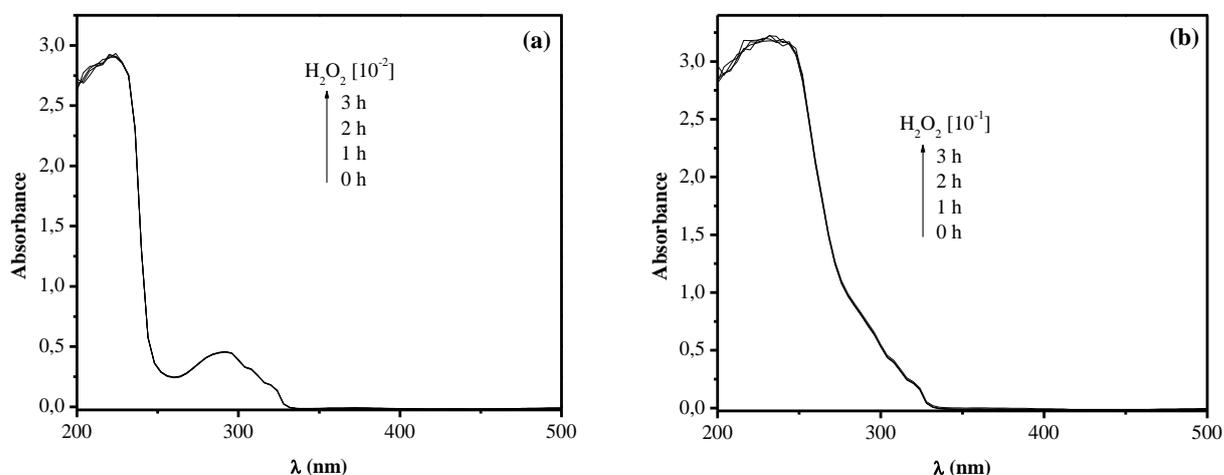
### III.2.2. Oxydation du 1-NP par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité

Avant d'étudier l'efficacité du procédé  $H_2O_2/UV_{254 \text{ nm}}$  pour dégrader le 1-NP, nous avons testé en premier lieu la réactivité du  $H_2O_2$  sur le 1-NP à l'obscurité. Pour cela, nous avons préparé différentes solutions contenant chacune une concentration fixe du substrat ( $10^{-4}$  M) et différentes concentrations en  $H_2O_2$  ( $10^{-2}$  M et  $10^{-1}$  M).

L'évolution thermique du mélange 1-NP et  $H_2O_2$  ( $10^{-2}$  M) a été suivie au cours du temps de contact par un balayage spectroscopique dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm. Les résultats reportés sur la figure III.10 (a), montrent que le spectre du 1-NP n'a subi aucune variation, principalement sur le plan structural, où nous n'avons observé aucune apparition de nouvelles bandes (donc pas de formation de nouveaux produits).

Cependant, pour des concentrations plus élevées en  $H_2O_2$  ( $10^{-1}$  M) figure III.10 (b), nous avons observé quelques changements dans le tracé spectral dans la zone comprise entre 200 et 350 nm,

accompagnés d'un rétrécissement de la bande centrée à 290 nm. Ces faits ne pourraient donc résulter que de la somme des spectres des deux composés du mélange;  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le 1-NP.



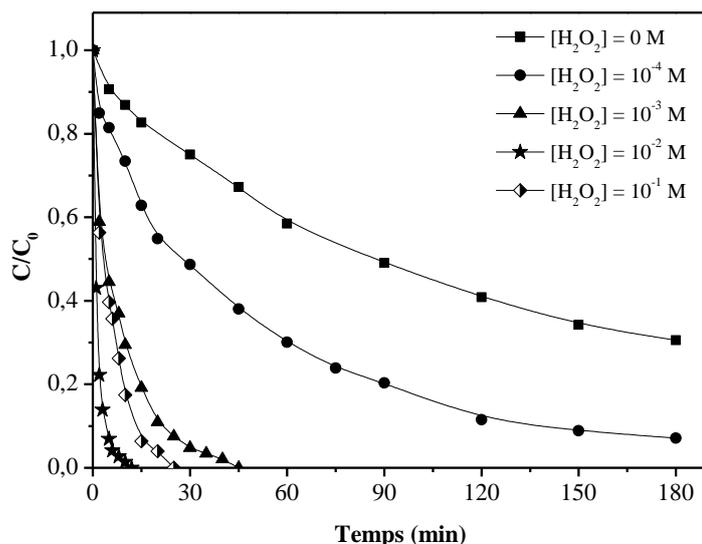
**Figure III.10** : Evolution thermique du spectre d'absorption UV-Visible du mélange 1-NP ( $10^{-4}$  M)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $T = 20 \pm 1$  °C.  
**(a)**  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}$  M      **(b)**  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-1}$  M.

Au vu de ces résultats, on peut conclure que le 1-NP est pratiquement insensible au peroxyde d'hydrogène, indépendamment de la dose utilisée ( $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  M). Le taux d'oxydation est quasi nul pour les différentes concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilisées.

La réaction thermique du peroxyde d'hydrogène sur le 1-NP est donc négligeable devant la réaction photochimique dans le traitement des résultats. Ce qui mettra en évidence l'efficacité intrinsèque du système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ .

### III.2.3. Oxydation du 1-NP par couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Pour quantifier l'efficacité du procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  à dégrader le 1-NP, une série d'irradiation de solution de 1-NP ( $10^{-4}$  M) à  $\text{pH}_{\text{exp}} = 6$  en présence de concentrations variables de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été effectuée à 254 nm. La figure III.11 compare les résultats obtenus à ceux de la photolyse directe.



**Figure III.11** : Effet de la concentration initiale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la cinétique de disparition de 1-NP (10<sup>-4</sup> M) par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub>.

Les résultats montrent une amélioration appréciable de la vitesse d'élimination du 1-NP grâce à l'introduction d'une faible quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel. Les résultats mettent également en évidence l'existence d'une dose optimale de ce dernier. Une influence similaire du peroxyde d'hydrogène a été observée par Chen et al. [3], Goi et al. [4] et De Laat et al. [5] pour la dégradation du phénol, des nitropénols et des chloroéthanés respectivement.

En effet, la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> engendre des radicaux <sup>•</sup>OH (Eq. III.1) qui joignent leur effet à celui du rayonnement UV pour dégrader de façon plus importante le 1-NP.



**Tableau III.4** : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour l'oxydation du 1-NP par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub>.

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (M)	t <sub>1/2</sub> (min)	Constante cinétique apparente (min <sup>-1</sup> )	Coefficient de corrélation R <sup>2</sup>
0	106	6,54 x 10 <sup>-3</sup>	0,994
10 <sup>-4</sup>	47	14,84x 10 <sup>-3</sup>	0,990
10 <sup>-3</sup>	8	91,67x 10 <sup>-3</sup>	0,996
10 <sup>-2</sup>	2	40,46x 10 <sup>-2</sup>	0,981
10 <sup>-1</sup>	4	16,27x 10 <sup>-2</sup>	0,993

Le temps de demi-réaction est significativement réduit avec l'augmentation de la concentration en  $H_2O_2$  (tableau III.4). Cependant pour la concentration la plus élevée en  $H_2O_2$  ( $10^{-1}M$ ), un effet inhibiteur partiel a été observé, ceci peut être attribué à une importance accrue de la réaction suivante :

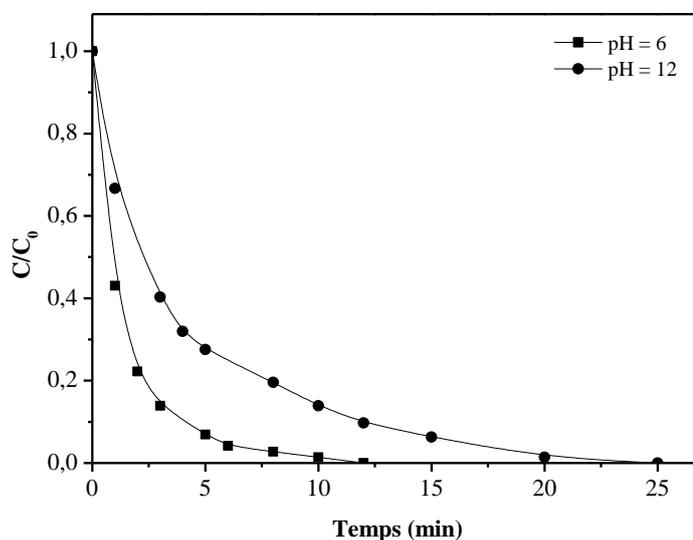


Dans cette réaction, une partie des radicaux générés sont captés par des molécules de  $H_2O_2$  et ne peuvent donc pas participer à la dégradation du 1-NP. En d'autres termes, en agissant comme un piège à radicaux plus efficace, l'excès de  $H_2O_2$  crée un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur de la concentration.

Plusieurs auteurs ont rapporté l'effet auto-inhibiteur des concentrations élevées de  $H_2O_2$  à la dégradation des molécules organiques [2], [6], [7].

### III.2.3.1. Influence du pH

La réactivité du peroxyde d'hydrogène dépend du pH du milieu réactionnel. Pour cela nous avons étudié l'effet de ce paramètre à deux valeurs de pH différentes : pH= 6 et pH= 12. Les résultats sont représentés sur la figure III.12.



**Figure III.12** : Effet du pH sur la cinétique de disparition du 1-NP ( $10^{-4} M$ ) par le procédé  $H_2O_2/UV_{254 \text{ nm}}$ .  $[H_2O_2] = 10^{-2} M$ .

D'après la figure III.12, l'évolution du 1-NP à pH basique, montre une dégradation légèrement plus lente que celle observé à pH = 6. Néanmoins, les deux courbes conduisent à une dégradation totale du 1-NP. Le passage de pH = 6 à pH = 12 s'accompagne d'un changement de structure du

1-NP, déjà mentionnée au paragraphe III.1.2, mais aussi du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ce dernier peut réagir comme un acide faible selon la réaction suivante :

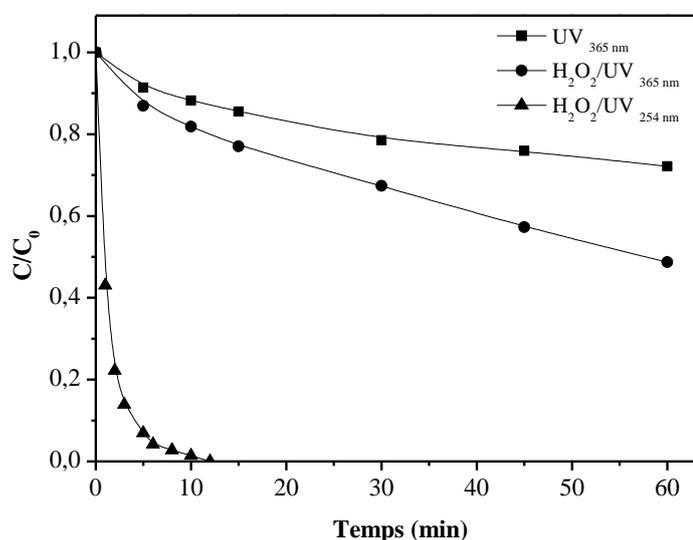


L'anion hydroperoxyde  $\text{HO}_2^-$  possède un coefficient d'extinction molaire à 253,7 nm plus élevé que celui de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{\text{HO}_2^-} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) et une réactivité beaucoup plus importante vis-à-vis des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  que pour  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. III.2 et Eq. III.4) [8]. Une augmentation du pH conduira d'une part, à une augmentation de la vitesse de photodécomposition du peroxyde d'hydrogène, et donc de la vitesse de production de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et d'autre part à une augmentation du pouvoir inhibiteur des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^-$ . Ce qui provoque une diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique.



### III.2.3.2. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Un essai de phototransformation de 1-NP en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10^{-2} \text{ M}$ ) et à pH naturel a été réalisé à des longueurs d'ondes plus élevées. Un échantillon a donc été soumis à une irradiation UV monochromatique, de longueur d'onde égale à 365 nm.



**Figure III. 13 :** Effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la phototransformation du 1-NP par le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [ $1\text{-NP}$ ] =  $10^{-4} \text{ M}$ , [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] =  $10^{-2} \text{ M}$ ,  $\text{pH}_{\text{exp}} = 6$ .

La figure III. 13 montre que le taux de dégradation pendant 1 heure d'irradiation ne dépasse pas 23,4% (en éliminant la contribution de la photolyse à cette longueur d'onde) pour une lampe de longueur d'onde monochromatique de 365 nm, par contre avec une lampe de longueur d'onde de 254 nm, 12 minutes d'irradiation ont suffi pour la disparition total du 1-NP. Cette observation est expliquée par le fait que le peroxyde d'hydrogène n'absorbe pas aux longueurs d'ondes supérieures à 320 nm, donc il ne peut pas produire des radicaux  $\cdot\text{OH}$  dans le milieu réactionnel et la réaction ne peut être induite que par les petites rais de la lampe. Le choix de la longueur d'onde d'irradiation est donc important pour initier la réaction ou maximiser l'efficacité du procédé; mais ce choix est restreint par la disponibilité et/ou le coût des lampes commerciales.

### III.2.4. Conclusion

- Le couplage  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV est nettement plus efficace que la photolyse directe pour dégrader le 1-NP;
- La vitesse de dégradation du 1-NP augmente avec la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilisée grâce à une production plus importante des radicaux oxydants.
- La concentration initiale optimale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de  $10^{-2}$  M pour dégrader d'une solution de 1-NP ( $10^{-4}$  M);
- Une inhibition partielle de la dégradation du 1-NP est observée pour une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $10^{-1}$  M en raison des réactions d'auto-inhibition.
- En milieu très alcalin ( $\text{pH} = 12$ ), la dégradation est moins rapide, attribuée à la dissociation du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en anion  $\text{HO}_2^-$  qui consomme les radicaux  $\cdot\text{OH}$ .

### III.3. Procédé de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

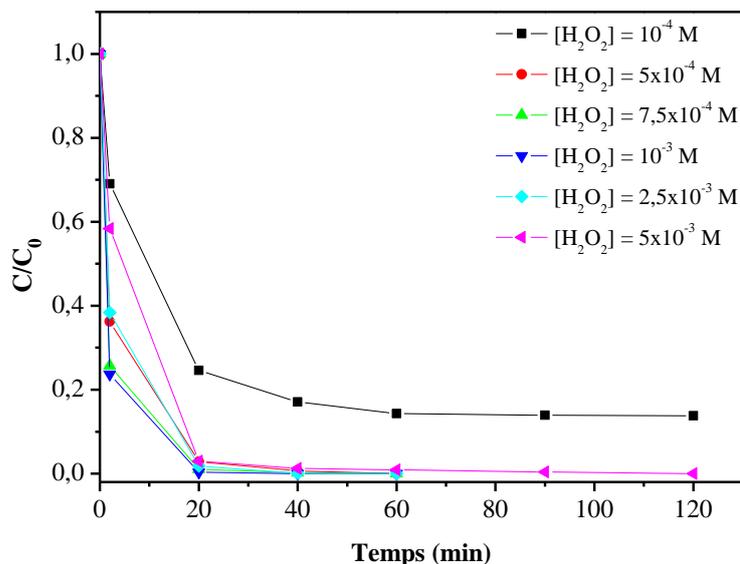
Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation du 1-NP par le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) à température ambiante et à un pH au alentour de 3 pour éviter la précipitation de fer ferreux où nous avons déterminé l'influence de deux paramètres sur la dégradation de ce dernier au cours du temps, à savoir : la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène et la concentration initiale du  $\text{Fe}^{2+}$ . Il est important d'optimiser ces paramètres pour diminuer le coût du traitement d'une part et rendre plus efficace le procédé d'autre part.

Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction sont le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ), préparé à partir du produit  $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  et le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). L'oxydation d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit à la formation du radical  $\cdot\text{OH}$  suivant la réaction de Fenton :



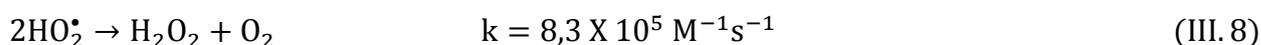
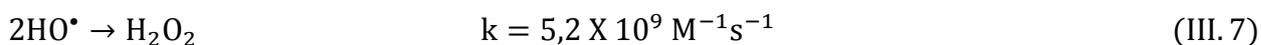
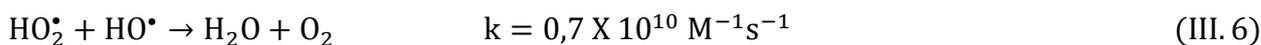
### III.3.1. Influence de la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le système de Fenton

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la cinétique de dégradation du 1-NP (10<sup>-4</sup> M) dans le système Fenton. Nous avons fixé la concentration du Fe<sup>2+</sup> à 10<sup>-4</sup> M et nous avons varié celles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10<sup>-4</sup> à 5x10<sup>-3</sup> M. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure III.14.



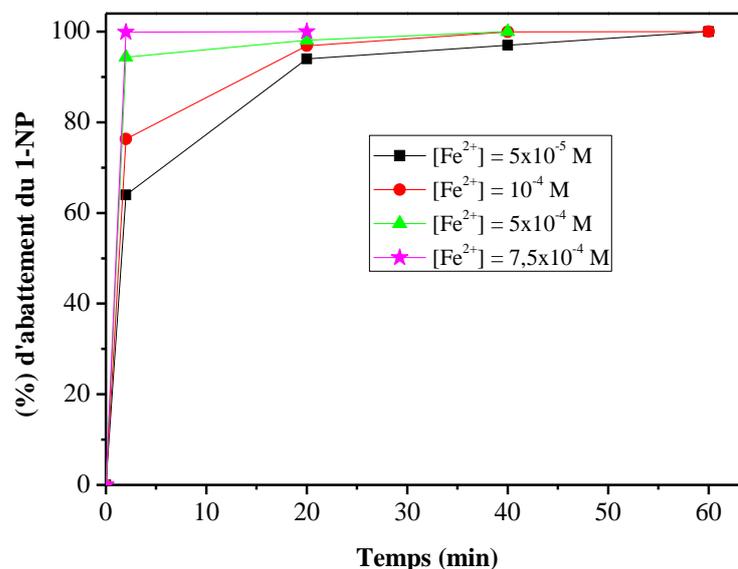
**Figure III. 14 :** Influence de la concentration initiale du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la cinétique de dégradation du 1-NP (10<sup>-4</sup> M) dans le système Fenton, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 10<sup>-4</sup> M, pH = 3.

De cette figure on constate qu'une augmentation de la dose en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10<sup>-4</sup> M à 10<sup>-3</sup> M, engendre un accroissement de l'efficacité du procédé Fenton. La dégradation complète est obtenue pour une concentration de 10<sup>-3</sup> M après 40 minutes de réaction. Ce résultat est conforme à nos prévisions car le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étant la principale source des espèces oxydantes, une augmentation de sa concentration entraîne l'accélération de la réaction et ce même résultat est rapporté par plusieurs auteurs [9]–[11]. Au-delà de cette concentration on observe un ralentissement voire une inhibition du processus de dégradation. Cela peut être expliqué, par l'effet piègeur du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vis-à-vis des radicaux <sup>•</sup>OH en formant les radicaux hydroperoxyle selon la réaction (III.2) et la recombinaison entre les radicaux formés selon les réactions suivantes [12]–[14] :



### III.3.2. Influence de la concentration initiale en Fe(II) dans le système de Fenton

Une autre série d'essais sur la dégradation du 1-NP ( $10^{-4}$  M) par le réactif de Fenton a été effectuée en maintenant cette fois la concentration initiale du  $\text{H}_2\text{O}_2$  constante ( $10^{-3}$  M) et en faisant varier la concentration initiale du  $\text{Fe}^{2+}$  dans un domaine bas des concentrations, de  $5 \times 10^{-5}$  M à  $7,5 \times 10^{-4}$  M.



**Figure III. 15 :** Influence de la concentration initiale de  $\text{Fe}^{2+}$  sur la cinétique de dégradation du 1-NP ( $10^{-4}$  M) dans le système Fenton,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-3}$  M,  $\text{pH} = 3$ .

Les résultats présentés sur la figure III.15 montrent que la présence de  $\text{Fe}^{2+}$ , même en très faible concentration ( $5 \times 10^{-5}$  M) permet la transformation d'une grande partie du 1-NP, confirmant le caractère catalytique de la réaction de Fenton (Eq. III.5). Ainsi la cinétique de dégradation du 1-NP est marquée par une oxydation rapide de ce dernier, qui se fait en deux phases :

- Une première phase caractérisée par une oxydation très rapide du 1-NP au bout de 2 minutes. Ce fait pourrait être lié à une production importante de radicaux hydroxyle issus de la réaction entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Une deuxième phase caractérisée par une légère baisse de la vitesse d'oxydation du polluant où elle est complète pour un temps égal à 40 minutes environ. Ceci pourrait être attribué également à une diminution de ces mêmes entités actives suite à la réduction du  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  :



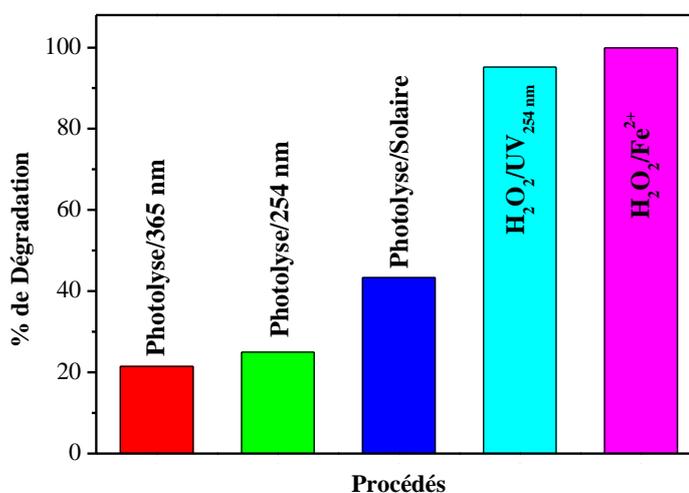
Bien que les radicaux hydroperoxyde soient moins puissants que les radicaux hydroxyle, leur action sur le 1-NP ne peut pas être écartée. En second lieu, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont régénérés dans cette même réaction, formant ainsi une boucle qui assure la présence permanente des deux ions catalyseurs.

### III.3.3. Conclusion

A  $\text{pH} = 3$ , le réactif de Fenton a montré une grande efficacité pour la phototransformation du 1-NP. Les capacités du réactif sont renforcées par l'augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou de  $\text{Fe}^{2+}$  jusqu'à une limite qui dépend du rapport des concentrations initiales des deux composés impliqués dans la réaction ( $[\text{1-NP}]_0$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ).

### III.4. Comparaison des performances des procédés étudiés en milieu homogène

Afin de comparer les performances de différents procédés utilisés pour la dégradation du 1-NP en milieu homogène, les expériences ont été réalisées avec la même dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10^{-3}$  M) et  $\text{Fe}^{2+}$  ( $10^{-4}$  M) en prenant les taux de dégradation après 30 minutes de réaction. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.16.



**Figure III.16** : Comparaison des performances de différents procédés en milieu homogène.

$$[\text{1-NP}] = 10^{-4} \text{ M}, [\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ M}, [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}.$$

Dans les conditions de nos expériences, la comparaison des performances des différents procédés semble favoriser le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ . Un taux de dégradation de 99,9 % est atteint au bout de 30 minutes de réaction.

**Références bibliographiques**

- [1] O. Brahmia et C. Richard, « Photochemical transformation of 1-naphthol in aerated aqueous solution », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 4, n° 6, p. 454-458, mai 2005.
- [2] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, et M. Shokri, « Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters », *Chemosphere*, vol. 55, n° 1, p. 129-134, avr. 2004.
- [3] J. Chen, W. H. Rulkens, et H. Bruning, « Photochemical elimination of phenols and cod in industrial wastewaters », *Oxid. Technol. Water Wastewater Treat. Proc. Int. Conf. Oxid. Technol. Water Wastewater Treat.*, vol. 35, n° 4, p. 231-238, 1997.
- [4] A. Goi et M. Trapido, « Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study », *Chemosphere*, vol. 46, n° 6, p. 913-922, févr. 2002.
- [5] J. de Laat, E. Tace, et M. Dore, « Etude de l'oxydation de chloroethanes en milieu aqueux dilue par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U.V », *Water Res.*, vol. 28, n° 12, p. 2507-2519, déc. 1994.
- [6] C. Galindo, P. Jacques, et A. Kalt, « Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74) », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 141, n° 1, p. 47-56, juin 2001.
- [7] A. Aleboyeh, Y. Moussa, et H. Aleboyeh, « Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 43, n° 2, p. 143-148, mai 2005.
- [8] H. Christensen, K. Sehested, et H. Corfitzen, « Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures », *J. Phys. Chem.*, vol. 86, n° 9, p. 1588-1590, avr. 1982.
- [9] K. H. Chan et W. Chu, « Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine », *Chemosphere*, vol. 51, n° 4, p. 305-311, avr. 2003.
- [10] K. Swaminathan, S. Sandhya, A. Carmalin Sophia, K. Pachhade, et Y. Subrahmanyam, « Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system », *Chemosphere*, vol. 50, n° 5, p. 619-625, févr. 2003.
- [11] V. Kavitha et K. Palanivelu, « Destruction of cresols by Fenton oxidation process », *Water Res.*, vol. 39, n° 13, p. 3062-3072, août 2005.
- [12] M. Y. Ghaly, G. Härtel, R. Mayer, et R. Haseneder, « Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study », *Waste Manag.*, vol. 21, n° 1, p. 41-47, 2001.
- [13] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ ) in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, p. 513-886, avr. 1988.
- [14] K. Sehested, O. L. Rasmussen, et H. Fricke, « Rate constants of OH with HO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water », *J. Phys. Chem.*, vol. 72, n° 2, p. 626-631, févr. 1968.

# Chapitre IV

## Phototransformation du 1-naphtol en milieu hétérogène

La photocatalyse hétérogène a été rapportée comme une technique des plus prometteuses dans l'élimination des micropolluants organiques.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la photocatalyse hétérogène mettant en œuvre des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane et d'oxyde de fer(III). Des suspensions aqueuses du catalyseur renfermant du 1-NP à pH non contrôlé, sauf précision apportée dans le texte, ont ainsi été irradiées avec des lampes monochromatiques présentant un maximum d'émission à 365 nm. Ces lampes ont été choisies dans le souci de minimiser la photolyse directe et de se rapprocher du spectre solaire qui atteint le sol.

Nous allons en premier lieu présenter l'oxydation photocatalytique du 1-NP en présence de  $\text{TiO}_2$ . Les paramètres principaux qui peuvent influencer l'efficacité du système ont été aussi suivis ; il s'agit de la nature du catalyseur, de la concentration initiale du 1-NP, de celle en  $\text{TiO}_2$ , du pH, de l'ajout du peroxyde d'hydrogène, de l'ajout du tertiobutanol et enfin la comparaison de l'efficacité du système obtenue sous irradiation solaire. Nous avons aussi suivie la minéralisation du 1-NP dans le mélange 1-NP/  $\text{TiO}_2$ .

La caractérisation des oxy(hydroxy)des de fer(III) (le minéral naturel et la goéthite) utilisés lors de cette étude par diverses techniques est détaillée dans le chapitre II. Nous décrirons ensuite la stabilité du minéral naturel en fonction du pH du milieu afin de mettre en évidence l'implication du pH dans la dissolution de ce dernier.

Une partie a été consacrée au suivi de l'évolution thermique du système 1-NP/ minéral naturel afin de détecter une éventuelle interaction à l'état fondamental.

Ce système a fait ensuite l'objet d'une étude photochimique où nous avons analysé l'influence de différents paramètres (masse de minerai naturel, concentration de 1-NP, pH, l'oxygène et l'ajout du tertio-butanol) et nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus avec d'autre oxy(hydroxy)des de fer(III). Pour se rapprocher des conditions naturelles, nous avons suivi la dégradation du 1-NP sous irradiation solaire.

La dernière partie a été consacrée à la comparaison de l'efficacité des deux systèmes étudiés; 1-NP/ TiO<sub>2</sub> /UV et 1-NP/ minerai naturel/UV.

#### **IV.1. Photodégradation du 1-naphtol par le TiO<sub>2</sub> en suspension aqueuse**

##### **IV.1.1. Caractéristique du photocatalyseur TiO<sub>2</sub>**

L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des polluants organiques, il a été largement étudié à des concentrations jusqu'à 8 g L<sup>-1</sup> [1]. Le TiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur qui absorbe la lumière à ( $\lambda < 390$  nm) [2]. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité chimique, inerte non toxique, bonne performance et disponible à des prix très intéressants. Le TiO<sub>2</sub> utilisé pour notre travail provient de la compagnie Allemande Degussa sous le nom de TiO<sub>2</sub>-P25 de surface spécifique de 55 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, une taille cristalline de 30 nm, non poreux constitué de 80 % d'anatase et 20% du rutile [3–5].

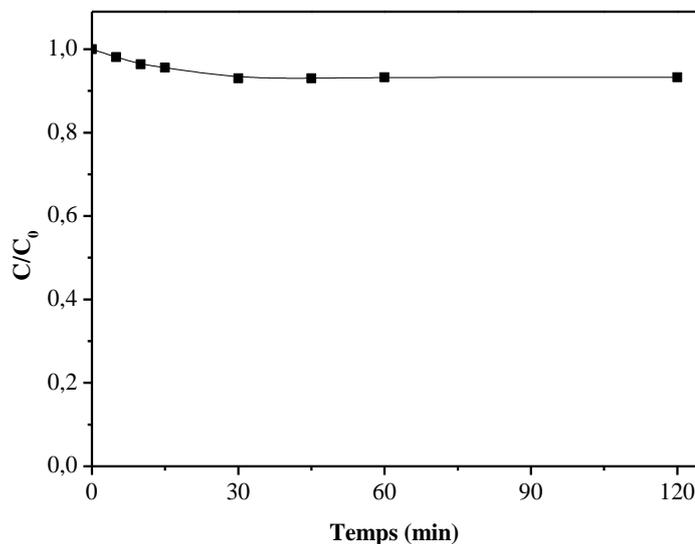
##### **IV.1.2. Adsorption du 1-naphtol sur le bioxyde de titane à l'obscurité**

L'adsorption à la surface du catalyseur est généralement l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader et de la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de photocatalyse [6], [7]. Par contre, d'autres auteurs, affirment que l'adsorption des composés organiques, même si elle accélérerait grandement la dégradation, n'était pas indispensable. Les radicaux <sup>•</sup>OH peuvent se diffuser dans la solution afin de réagir avec les polluants à la surface [8], [9]. L'estimation de la part d'adsorption du substrat sur le semi-conducteur peut donc fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique photocatalytique du polluant.

###### **IV.1.2.1. Equilibre d'adsorption**

Le taux d'adsorption a été déterminé à partir d'une solution de 1-NP (10<sup>-4</sup> M) renfermant du TiO<sub>2</sub> (1 g L<sup>-1</sup>) par spectrophotométrie UV-Visible, en mesurant les absorbances de la solution avant et après l'adsorption à 290 nm et par analyse HPLC (détection à 290 nm).

Le suivi du taux d'adsorption en fonction du temps de contact du substrat avec le catalyseur a permis de déterminer que l'équilibre d'adsorption/désorption est atteint au bout de 30 minutes (figure IV.1). Avant d'entamer les irradiations à 365 nm, les suspensions polluant/DP-25 ont été agitées pendant 30 minutes à l'obscurité, un temps qui est donc largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.



**Figure IV.1** : Cinétique d'adsorption de 1-NP ( $10^{-4}$  M) sur  $1 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  DP25

La figure IV.1 montre que l'adsorption du 1-NP sur le DP25 provoque une légère diminution de la concentration du substrat en solution. Le taux d'adsorption du 1-NP sur le DP-25 s'est donc avéré faible. Il a été estimé à environ 6,8% de la concentration initiale à 30 minutes d'agitation. Ceci va donc nous permettre, de bien situer l'efficacité propre du système  $\text{TiO}_2 / \text{UV}$ .

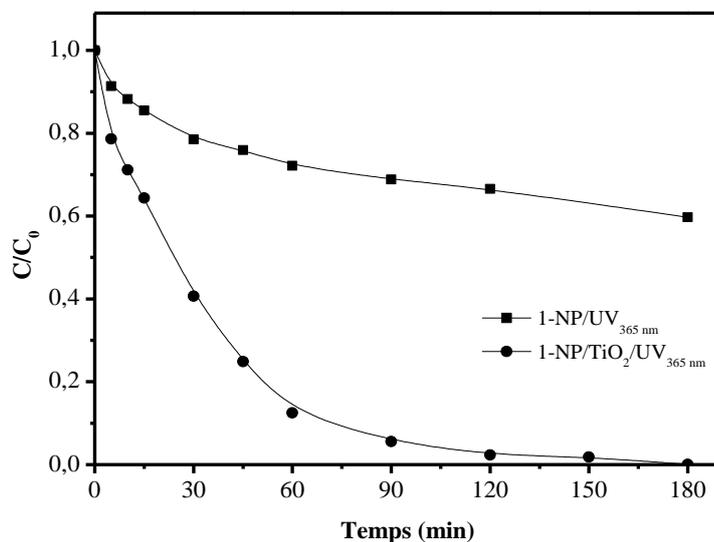
### IV.1.3. Disparition du 1-naphtol dans le système $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365 \text{ nm}}$

#### IV.1.3.1. Apport de la photolyse directe à la photocatalyse à 365 nm

Pour faire apparaître l'efficacité du procédé photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du 1-NP dans nos conditions expérimentales. Des solutions aqueuses de 1-NP à la même concentration initiale de  $10^{-4}$  M ont été irradiées en absence et en présence de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de photocatalyseur à 365 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.2. Deux remarques sont à faire :

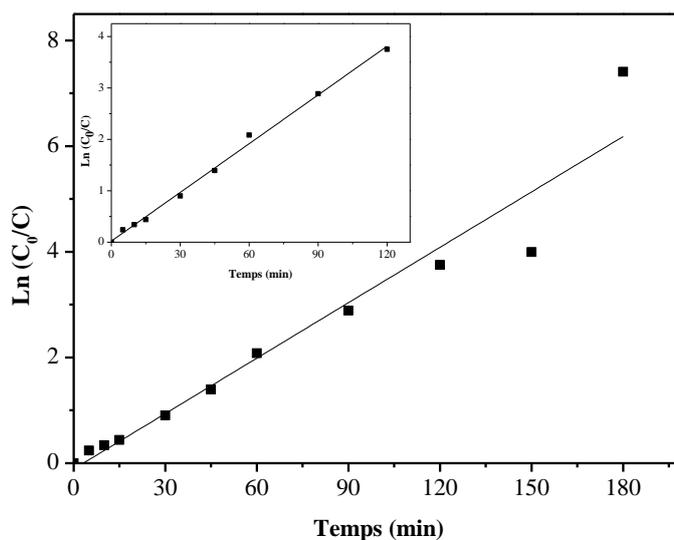
- sous irradiation UV et en absence du photocatalyseur, une diminution de la concentration du 1-NP de l'ordre de 40,3% est observée au bout de 180 minutes d'irradiation;

- en présence de  $\text{TiO}_2$ , l'irradiation conduit à une destruction totale du 1-NP dans la solution au bout de 180 minutes. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de  $\text{TiO}_2$  sont à l'origine de cette activation. Elles vont absorber les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives (les radicaux  $\cdot\text{OH}$ ) qui conduiront à la dégradation du 1-NP en solution.



**Figure IV.2 :** Cinétique de disparition en présence et en absence de  $\text{TiO}_2$  d'une solution aqueuse de 1-NP ( $10^{-4}$  M) à 365 nm, pH libre  $\approx 6$  et  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Nous avons étudié la cinétique de dégradation en traçant le graphe correspondant au  $\text{Ln } C_0/C$  en fonction du temps de traitement.



**Figure IV.3 :** Cinétique de disparition de 1-NP ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ .

D'après les tracés de la figure IV.3, la dégradation du 1-NP par le système TiO<sub>2</sub>/UV suit une cinétique de pseudo premier ordre, principalement pour des temps inférieurs à 120 min au cours desquelles 97,7% du 1-NP est dégradé, avec une constante de vitesse apparente de réaction de  $31,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Cependant pour des temps d'irradiation supérieurs à 120 min, on observe un écart assez important à la linéarité. Celui-ci pourrait résulter d'une concurrence au processus d'adsorption à la surface du catalyseur entre le polluant et les intermédiaires de dégradations.

#### IV.1.3.2. Influence de la nature du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du catalyseur (support, cristallinité, etc.) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.). En particulier, le TiO<sub>2</sub> peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile.

Bien que TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (80% d'anatase et de 20% de rutile) soit le semi-conducteur le plus utilisé dans les études photocatalytiques, il a été rapporté que de nouveaux types de TiO<sub>2</sub> Tiona PC (100% d'anatase) : TiO<sub>2</sub>-PC50, TiO<sub>2</sub>-PC100, TiO<sub>2</sub>-PC105, TiO<sub>2</sub>-PC500 fabriqués par la société Millenium Inorganic Chemicals ont aussi une grande photoréactivité vis-à-vis des composés organiques [10].

Les capacités d'adsorption et de photocatalyse de ces composés ont donc été étudiées et comparées à celle du DP-25.

##### IV.1.3.2.1. Adsorption sur les TiO<sub>2</sub> Tiona PC

Les résultats obtenus pour les taux d'adsorption du 1-NP sur les TiO<sub>2</sub> Tiona PC sont consignés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1:** Taux d'adsorption du 1-NP sur différents types de TiO<sub>2</sub>. [1-NP] =  $10^{-4}$  M et [TiO<sub>2</sub>] = 1 g L<sup>-1</sup>.

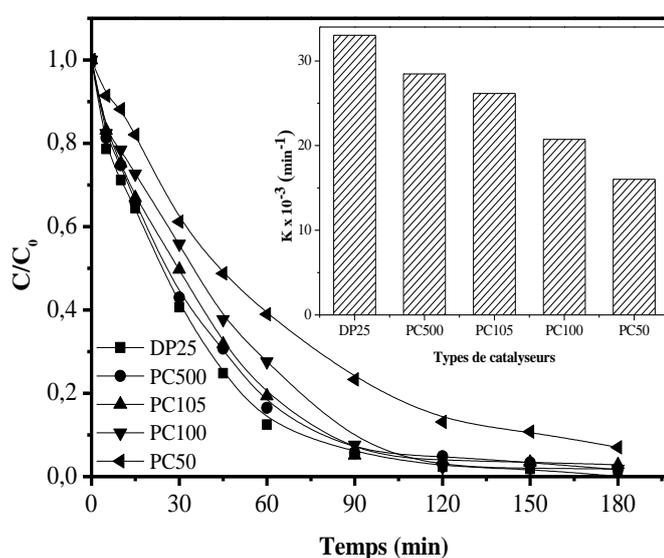
TiO <sub>2</sub>	DP-25	PC500	PC105	PC100	PC50
Aire spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	50	> 250	75 ≤ S ≤ 95	80 ≤ S ≤ 100	, 45 ± 5
Diamètre des particules (nm)	30	5-10	15-25	15-25	20-30
Taux d'adsorption (% concentration initiale)	6,8	6	5	5,4	3,8

Les résultats montrent clairement que les taux d'adsorption du 1-NP sur les différents types de TiO<sub>2</sub> Tiona PC restent pratiquement faibles et proches les uns des autres malgré des différences très importantes observées dans leur surface spécifique. Ces valeurs indiquent que le semi-

conducteur DP-25 est celui qui possède le taux d'adsorption le plus fort comparativement aux autres.

#### IV.1.3.2.2. Efficacité des catalyseurs sous irradiation UV

L'efficacité de différents types de  $\text{TiO}_2$  est évaluée sur la dégradation du 1-NP sous irradiation à 365 nm à pH naturel. L'évolution de la concentration du 1-NP en fonction de la durée de l'irradiation est présentée dans la figure IV.4. Pour les cinq catalyseurs testés, la cinétique de la dégradation est modélisée par un ordre 1. Puis, les constantes apparentes sont déterminées pour comparer les catalyseurs. Les vitesses initiales et les temps de demi-vie sont également calculés (tableau IV.2).



**Figure IV.4 :** Cinétique de la photodégradation de  $[1\text{-NP}] = 10^{-4}$  M par différents types de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ). Insertion : Constantes cinétiques apparentes en fonction de type de  $\text{TiO}_2$

**Tableau IV.2 :** Constantes cinétiques apparentes, Les vitesses initiales et les temps de demi-vie de dégradation du 1-NP sous irradiation à 365 nm.

$\text{TiO}_2$	$V_0$ ( $10^{-6} \text{ M. min}^{-1}$ )	$K_{\text{app}} \times 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
DP-25	4,3	31,59	0,998	22
PC500	3,7	28,46	0,995	24
PC105	3,4	26,15	0,996	27
PC100	3,5	20,74	0,996	33
PC50	1,7	16,02	0,998	43

Les résultats obtenus ne montrent aucune corrélation entre l'adsorption et la dégradation photocatalytique de 1-NP en présence de ces catalyseurs. Les différences observées dans l'activité

photocatalytique sont susceptibles d'être liées aux différences de la surface BET, les impuretés et la densité des groupes hydroxyle sur la surface du catalyseur, étant donné que ces facteurs pourraient influencer sur le comportement d'adsorption d'un polluant ou d'une molécule intermédiaire ainsi que le temps de demi-vie et le taux de recombinaison des paires  $e^-/h^+$  [11–14]. Il peut être vu que l'activité photocatalytique de DP-25 est supérieure à celle des photocatalyseurs de Tiona PC (100% anatase), en dépit de la grande surface spécifique de ces derniers. La phase rutile peut être excitée par la lumière visible, mais a un taux de recombinaison des charges très rapide. Toutefois, l'anatase a un taux de recombinaison lent mais ne peut être excité que par la lumière UV. Ainsi, il est raisonnable de produire un photocatalyseur en phase mixte pour accroître l'efficacité totale [15–17]. Des études antérieures ont montré que le DP-25 présente une meilleure activité de la dégradation photocatalytique d'un grand nombre de composés organiques et qu'il n'y a pas de corrélation entre l'activité photocatalytique et la surface spécifique de  $TiO_2$  [10], [18], [19].

#### **IV.1.3.3. Influence de la masse de $TiO_2$ sur la photocatalyse du 1-NP**

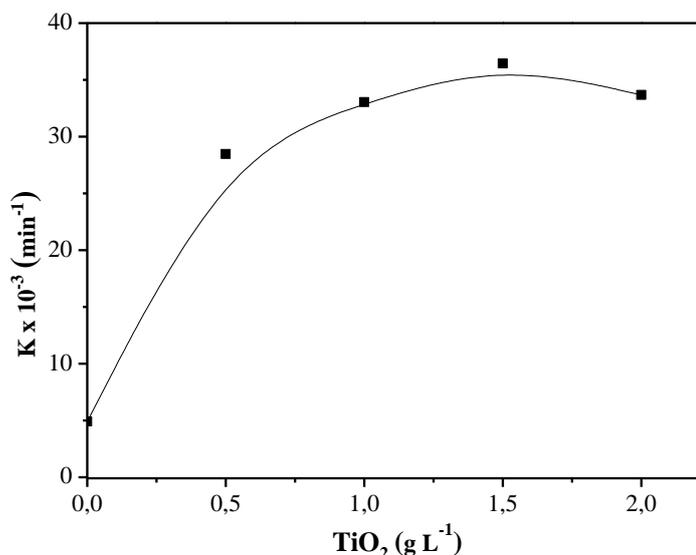
Dans la photocatalyse hétérogène, La quantité du catalyseur en suspension est un paramètre important. La nécessité d'optimiser la concentration en catalyseur est lié au fait que la radiation incidente dans le photoréacteur doit être complètement absorbée par le catalyseur et ceci dépend donc de la nature du solide et des caractéristiques géométriques du photoréacteur [20], [21].

Quand la lampe est immergée dans le réacteur, la concentration optimale en catalyseur peut être très grande, environ plusieurs grammes par litre de solution (1-8 g/L).

Quand la lampe est à l'extérieur du réacteur, la concentration en catalyseur appropriée est de 1 à 2 g/L.

Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la concentration du catalyseur est trop élevée. La vitesse de la réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution.

Dans notre cas, nous avons cherché expérimentalement cette concentration optimale. La quantité de  $TiO_2$  varie entre  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  et  $2 \text{ g L}^{-1}$  en gardant par ailleurs les mêmes conditions expérimentales. Pour une concentration initiale de 1-NP égale à  $10^{-4} \text{ M}$ , les résultats expérimentaux sont illustrés dans la figure IV.5.



**Figure IV.5 :** Influence de la concentration du TiO<sub>2</sub> sur la constante de la vitesse de dégradation du 1-NP (10<sup>-4</sup> M), pH= 6±0,2 et T= 20±1°C.

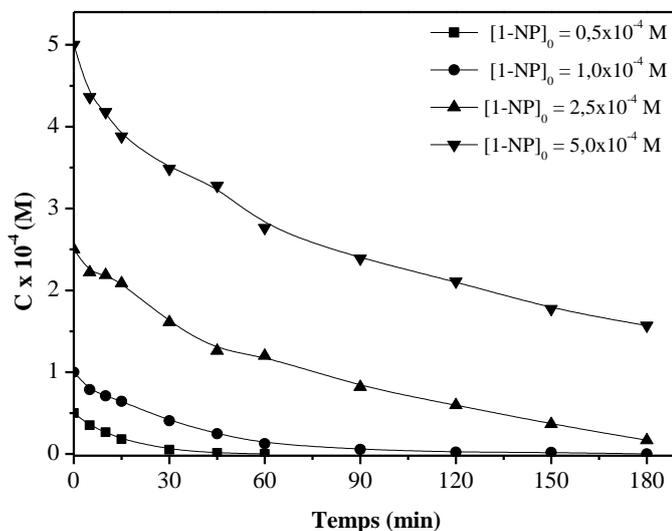
Les résultats montrent que les constantes de vitesse de dégradation du 1-NP sont proportionnelles à la concentration de TiO<sub>2</sub>. Ce comportement est une conséquence d'une augmentation de la surface de particules à illuminer, produisant ainsi une plus grande quantité de paires "électron-trou" et donc une plus grande quantité de <sup>•</sup>OH. Néanmoins, un palier est obtenu à partir d'une concentration de TiO<sub>2</sub> égale à 1 g L<sup>-1</sup>. Cette concentration est une masse limite de photocatalyseur qui correspond à l'absorption complète des photons provenant de la source lumineuse. La concentration de 1 g L<sup>-1</sup> a donc été considérée comme une concentration optimale et a été retenue dans les essais ultérieurs de la transformation photocatalytique du 1-NP.

#### IV.1.3.4. Influence de la concentration initiale du 1-NP sur la photocatalyse du 1-NP

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre. Le but de cet essai est d'analyser l'influence de la concentration initiale en polluant dans l'eau à traiter sur l'efficacité du procédé photocatalytique.

L'influence de la concentration du 1-NP a été étudiée pour une concentration de TiO<sub>2</sub> de 1 g L<sup>-1</sup>, la concentration du 1-NP varie de 0,5x10<sup>-4</sup> M à 5x10<sup>-4</sup> M. Ces variations sont représentées sur la figure IV.6 et montrent que la disparition du 1-NP est plus rapide pour les concentrations faibles. Ceci peut s'expliquer par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées (HO<sup>•</sup>, h<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>,...). De plus à forte concentration, la diminution de la constante de vitesse apparente

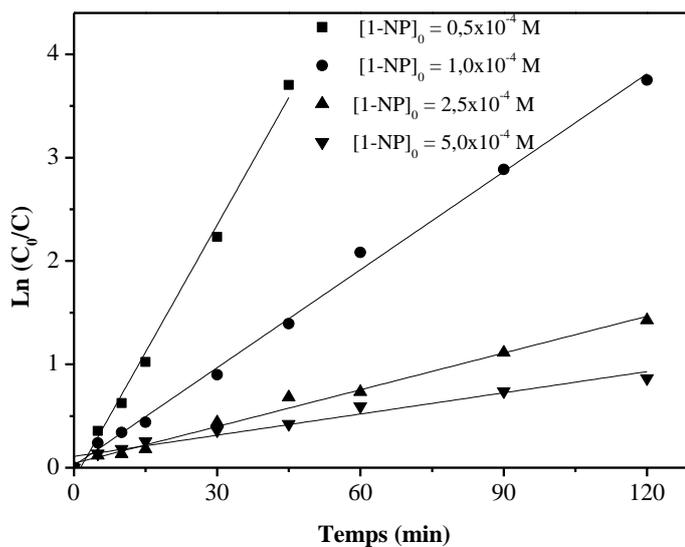
peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition entre les photoproduits [22], souvent plus facilement à dégrader, et le substrat restant.



**Figure IV.6 :** Cinétique de dégradation de 1-NP à différentes concentrations initiales en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g L}^{-1}$ )

#### VI.1.3.4.1. Approche cinétique de pseudo-premier ordre

La figure IV.7 présente la variation des constantes de vitesse apparentes en fonction de la concentration initiale de 1-NP. Nous constatons que, quelle que soit la concentration de 1-NP appliquée, la cinétique de dégradation est d'ordre 1. Sur le tableau IV.3 sont résumées les caractéristiques principales de cette cinétique.

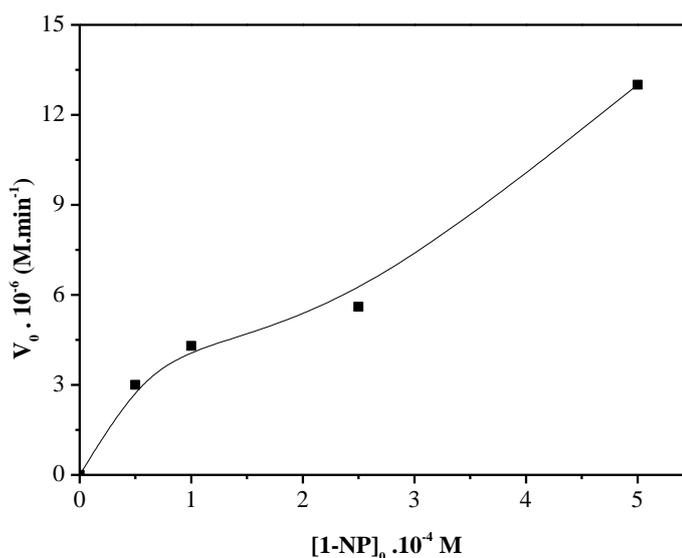


**Figure IV.7 :** Modélisation de la dégradation du 1-NP sous irradiation UV par une cinétique d'ordre 1,  $[\text{TiO}_2] = 1\text{g L}^{-1}$ .

**Tableau IV.3** : Vitesses initiales, constantes de vitesses de réaction du 1<sup>er</sup> ordre et temps de demi-vie à différentes concentrations du 1-NP.

$[1\text{-NP}]_0 \times 10^{-4}$ (M)	$V_0$ ( $10^{-6}$ M. min <sup>-1</sup> )	$K_{app} \times 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
0,5	3,0	82,13	0,997	8
1,0	4,3	31,59	0,998	22
2,5	5,6	11,85	0,995	59
5,0	13,0	6,84	0,980	101

Nous remarquons que le temps de demi-vie diminue lorsque la concentration initiale du 1-NP diminue. Contrairement aux vitesses initiales de disparition qui augmentent avec la concentration initiale du 1-NP (figure IV.8), ce qui indique que l'efficacité du processus augmente lorsque la concentration initiale augmente en favorisant le contact des molécules du substrat avec les espèces photogénérées, permettant ainsi à une plus grande fraction de ces dernières de réagir avec le substrat.

**Figure IV.8** : Evolution de la vitesse initiale de dégradation du 1-NP en fonction de la concentration initiale de 1-NP sous irradiation UV.

Un tel comportement a été décrit dans la littérature pour la dégradation de polluants organiques photocatalysée par TiO<sub>2</sub> [23–26]. Il peut être étudié par un modèle cinétique de type Langmuir-Hinshelwood.

### VI.1.3.4.2. Etude du modèle Langmuir-Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est souvent utilisé pour décrire des réactions ayant lieu à l'interface solide-liquide. Il suppose que la dégradation de la molécule organique fait intervenir des processus d'adsorption-désorption ou bien photoadsorption-désorption [26]. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit:

$$V_0 = \frac{k_r K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (\text{IV.1})$$

Où:  $V_0$  : Vitesse initiale de disparition de 1-NP ( $\text{M min}^{-1}$ ) ;

$C_0$  : Concentration initiale de 1-NP (M) ;

$k_r$  : Constante de vitesse de réaction ( $\text{M min}^{-1}$ ) ;

$K_{LH}$  : Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation ( $\text{M}^{-1}$ ).

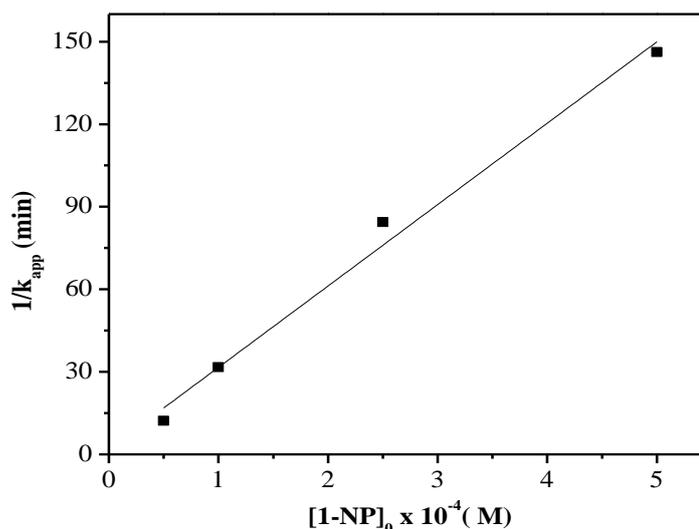
L'inverse de l'équation (IV.1) conduit à:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{LH}} \frac{1}{C_0} \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r} C_0 + \frac{1}{k_r K_{LH}} \quad (\text{IV.3})$$

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de cette équation. En traçant l'inverse de la constante de vitesse apparente de disparition de 1-NP en fonction de la concentration initiale de 1-NP, nous devons obtenir une droite (figure IV.9) dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de calculer  $k_r$  et  $K_{LH}$  dans des conditions expérimentales bien précises. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau IV.4.

Les résultats expérimentaux montrent que la droite obtenue est de linéarité satisfaisante avec un bon coefficient de corrélation 0,985.



**Figure IV.9** : Modélisation de la cinétique de dégradation  
(Modèle Langmuir-Hinshelwood)

**Tableau IV.4** : Calculs selon un modèle cinétique de type Langmuir-Hinshelwood.

Constante	Masse de $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g L}^{-1}$ $5 \times 10^{-5} \leq [1\text{-NP}]_0 \leq 5 \times 10^{-4} \text{ M}$
$k_r \text{ (M min}^{-1}\text{)}$	$3,38 \times 10^{-6}$
$K_{\text{LH}} \text{ (M}^{-1}\text{)}$	142926,5

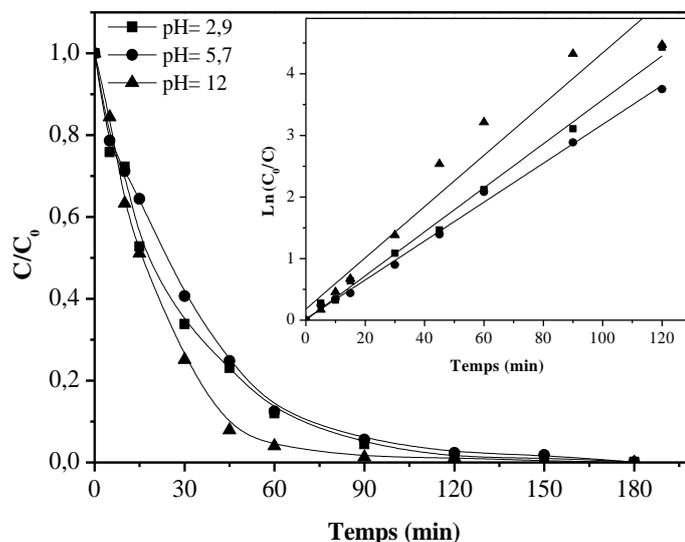
L'isotherme de Langmuir-Hinshelwood décrit donc convenablement la photocatalyse de 1-NP. Cependant, Il est à noter que les valeurs calculées n'ont pas de signification absolue. Elles dépendent des conditions expérimentales et doivent être considérées avec précaution.

#### IV.1.3.5. Influence du pH initial

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader [27].

L'influence du pH sur les cinétiques de dégradation photocatalytique de 1-NP a été étudiée sur une gamme de pH comprise entre 2,9 et 12. Le pH a été ajusté par addition d'acide perchlorique pour les milieux acides et de la soude pour les milieux basiques. Les irradiations ont été réalisées pour des solutions de concentration initiale en 1-NP de  $10^{-4} \text{ M}$  en présence de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de DP-25 à  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . La figure IV.10 permet de comparer les vitesses de disparition du 1-NP pour différentes valeurs de pH.

Les constantes apparentes de vitesses pour les différents pH sont déterminées selon la loi cinétique de réaction du 1<sup>er</sup> ordre et présentées dans le tableau IV.5.



**Figure IV.10** : Influence du pH sur la vitesse de disparition du 1-NP ( $10^{-4}$  M) dans une suspension de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de DP-25. Insertion :  $\text{Ln}(C_0/C)$  en fonction de temps

**Tableau IV.5** : Influence du pH sur la vitesse de disparition du 1-NP dans une suspension de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de DP-25.

pH	2,9	5,7	12
$K_{\text{app}} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	35,71	31,59	41,6
$R^2$	0,998	0,998	0,974

Nous n'avons pas trouvé de grande influence du pH sur la vitesse de dégradation du 1-NP. L'effet positif observé à pH basique peut être attribué à la production des radicaux hydroxyle favorisée par l'augmentation de la concentration des ions  $\text{OH}^-$  qui réagissent avec les trous positifs selon l'équation :



Donc L'alcalinisation du milieu réactionnel conduit à la génération d'une source supplémentaire de radicaux hydroxyle, probablement plus efficace que ceux produits en milieu naturel [28–30].

#### IV.1.3.6. Influence de l'ajout de $\text{H}_2\text{O}_2$

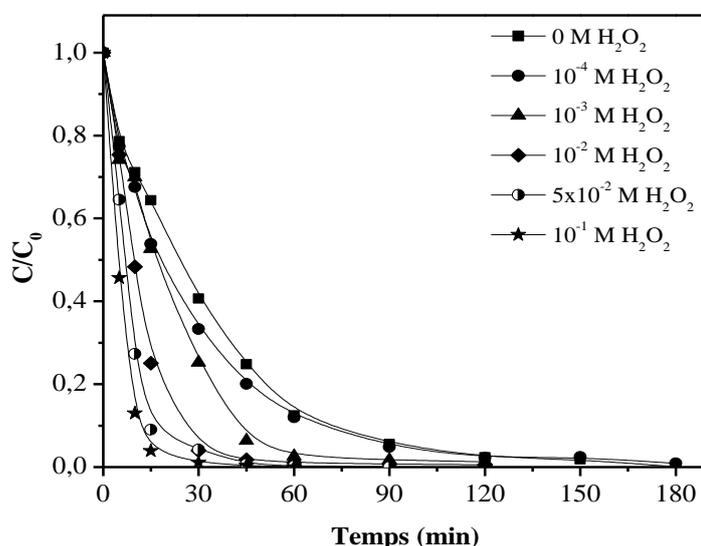
Dans les réactions de transformation photocatalytique en présence de  $\text{TiO}_2$ , l'étape limitante principale est la recombinaison "électron-trou positif" ( $e^-/h^+$ ) qui va conduire à une perte d'énergie

et par conséquent à l'obtention d'un rendement quantique faible. La prévention de la recombinaison "électron-trou positif" devient donc très importante.

Depuis quelques années, de nombreux chercheurs ont constaté que l'ajout d'accepteurs d'électron, tel que le  $\text{H}_2\text{O}_2$ , permet de réduire ce phénomène et augmente le taux de dégradation de la molécule organique [25], [31–34].

Le peroxyde d'hydrogène est un meilleur accepteur d'électron que l'oxygène [35]. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyle est de 3,0 eV tandis que celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de 2,2 eV.

La figure IV.11 montre l'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations ( $10^{-4}$  M -  $10^{-1}$  M) sur la cinétique de disparition du 1-NP photocatalysée par  $\text{TiO}_2$ .



**Figure IV.11** : Influence de l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la photocatalyse du 1-NP ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ).

L'addition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique de 1-NP. On remarque cependant que l'accélération est faible pour  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4}$  M et augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La dégradation de 1-NP est totale après 60 minutes d'irradiation en présence de  $10^{-1}$  M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  DP-25.

La cause principale de l'accélération induite par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est la réduction de la vitesse de recombinaison " trou positif-électron " grâce à la réaction de ces derniers avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorisant ainsi la formation des radicaux hydroxyle [36–38].



L'effet de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit à la formation de radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  en milieu acide :



- Pour une grande concentration en peroxyde d'hydrogène, plusieurs auteurs [37], [39], [40] ont observé l'inhibition des cinétiques de la photodégradation. Ceci est attribué à la consommation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et la formation des radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  beaucoup moins réactif que l'oxygène moléculaire selon les réactions suivantes :



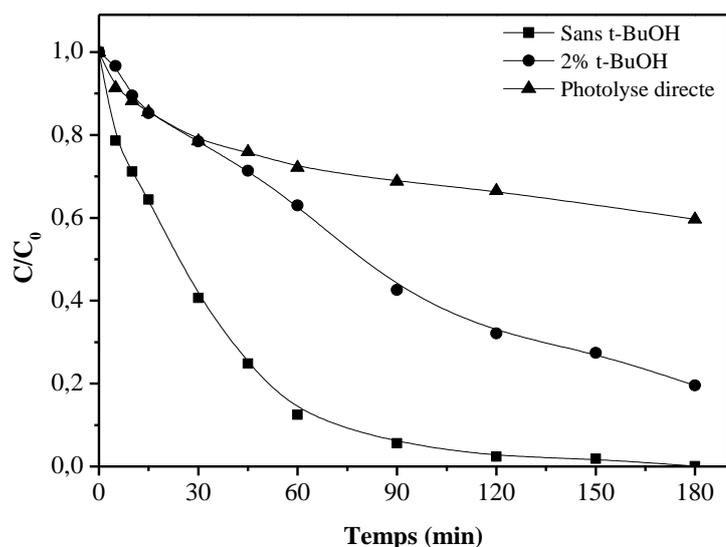
- Le flux photonique est nécessaire pour la photodégradation des polluants organiques pour une forte concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [41]. Par conséquent, toutes les oxydations du système sont réduites et les taux de dégradation sont retardés.

En conclusion, on peut affirmer que le système  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  est plus efficace que le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  seul dans le cas des doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilisées. Cette conclusion est conforme à celle obtenu par plusieurs auteurs travaillants sur différentes substances organiques.

#### IV.1.3.7. Influence de l'ajout d'un piège à radicaux hydroxyle

Les oxydations photocatalytiques peuvent faire intervenir soit des mécanismes entre le trou positif et le substrat adsorbé sur le semi-conducteur soit des réactions entre un radical photogénéré en particulier  $\text{HO}^\bullet$  et le substrat adsorbé sur les particules. Le mécanisme de la réaction entre les radicaux hydroxyle et le substrat n'exclut pas le mécanisme par les trous positifs.

Dans le but d'évaluer le rôle des radicaux  $\text{HO}^\bullet$ , le mélange 1-NP/DP-25 ( $10^{-4}$  M/1 g L<sup>-1</sup>) a été irradié en présence de 2 % du tertio-butanol qui réagit facilement avec les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et peut ralentir la dégradation du substrat (figure IV.12).



**Figure IV.12** : Influence du tertiobutanol sur la cinétique de disparition du 1-NP ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  DP-25 ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) irradiée à 365 nm.

Il apparaît sur la figure que l'inhibition induite par le tertiobutanol n'est que partielle, elle est de 32,7%. Ce résultat démontre que l'oxydation du 1-NP est accomplie par deux espèces différentes :

Les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  : Cette oxydation peut être stoppée totalement par l'introduction d'un capteur efficace de radicaux tel que le tertiobutanol en concentration adéquate.

Les trous positifs : L'alcool n'a aucun effet sur cette réaction.

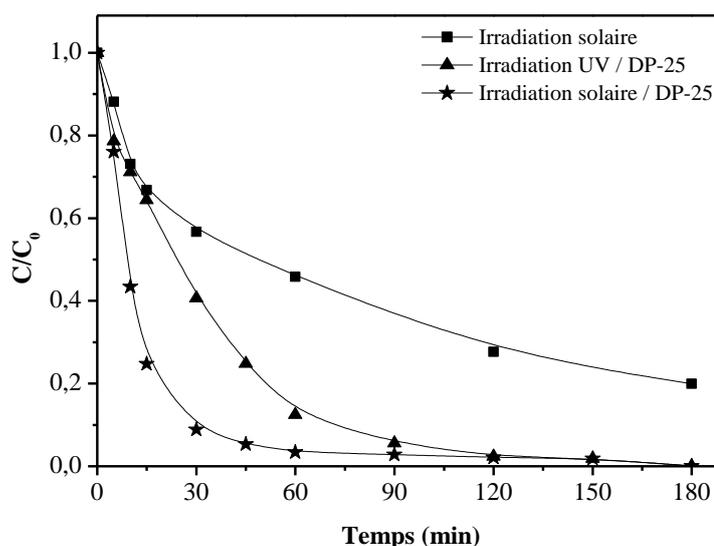
On peut donc conclure, que le processus de la dégradation de ce polluant par la photocatalyse hétérogène pourrait se produire selon deux voies : une première, majoritaire, due aux radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et une seconde, minoritaire due aux trous positifs ( $h^+$ ) formés par l'irradiation de la surface du photocatalyseur.

#### IV.1.4. Traitement photocatalytique solaire

La photodégradation des polluants en utilisant le  $\text{TiO}_2$  avec la lumière solaire peut faire un procédé économiquement viable, puisque cette dernière est une source d'énergie naturelle abondante. Cette énergie solaire peut être utilisée à la place des sources de lumière artificielle qui ont besoin d'une haute puissance électrique ce qui est coûteux et dangereux. Dans les pays tropicaux comme l'Algérie la lumière intense du soleil est disponible presque toute l'année donc elle pourrait être efficacement utilisée pour la dégradation photocatalytique des polluants dans les eaux usées. Dans le cas des eaux de surface qui exigent une dégradation photocatalytique, la lumière du soleil serait la source ultime. Par conséquent, pour étudier la relation entre l'irradiation

lumineuse et la dégradation du polluant, la lumière est variée entre celle du soleil et celle d'une source de lumière artificielle.

Nous avons placé la solution de 1-NP ( $10^{-4}$  M) avec DP-25 ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) à pH naturel (pH = 6) sous agitation à l'obscurité durant 60 minutes. Quand l'équilibre d'adsorption est atteint, la solution a été soumise sous irradiation solaire, au mois de Juin 2013 avec une température moyenne de  $30^{\circ}\text{C}$  à l'université Frères Mentouri Constantine, et suivi par HPLC. Une solution témoin exempte de DP-25 a été irradiée dans les mêmes conditions. Les cinétiques de dégradations trouvées sont présentées dans la figure IV.13.



**Figure IV.13 :** Dégradation du 1-NP ( $10^{-4}$  M) en présence d'une suspension de DP-25 ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) sous irradiation solaire.

L'examen de la figure IV.13 montre que l'effet photocatalytique améliore très nettement la dégradation du 1-NP où l'on observe qu'après 3 h d'irradiation, 80% du 1-NP est transformé en absence de catalyseur et une disparition totale en sa présence.

Il apparaît, d'après les résultats trouvés, que la nature d'énergie radiante à un grand effet sur la vitesse de dégradation. Utiliser une source d'énergie différente pourrait modifier le mécanisme réactionnel de dégradation et en même temps la vitesse de la dégradation ainsi que la structure des sous-produits formés [42].

Il a été constaté que la dégradation du 1-NP procède beaucoup plus rapidement en présence de la lumière solaire par rapport à la lumière  $\text{UV}_{365 \text{ nm}}$ . La nature des sources d'irradiation est différente, le flux photonique n'est pas le même dans les deux cas, le rayonnement solaire possède un très large spectre, regroupant les rayons UV, visibles, infrarouges et autres. Toutes les études

disent que les tests de performances des substrats polluants mentionnent une irradiation UV artificielle de flux lumineux  $\Phi$  situés entre 6 et 80 W m<sup>-2</sup> [43], lesquels sont parfaitement représentatifs du flux UV émis par le soleil. Le soleil émet des ondes électromagnétiques dont notamment des rayonnements infrarouges (sensation de chaleur), visibles (la lumière), et ultraviolets (UV). Les UV dans leur ensemble ne dépassent pas 5 % de l'énergie totale. Comme la lumière, les ultraviolets se décomposent en plusieurs types de rayons. On classe les rayons ultraviolets émis par le soleil en trois groupes, selon leur longueur d'ondes : les UVA (400-315 nm), les UVB (315-280 nm) et les UVC (280-10 nm). Les UVA représentent entre 95 % et 98% des ultraviolets qui arrivent à la surface de la terre. Les UVA sont les moins énergétiques mais ils sont plus nombreux et plus pénétrants. La vitesse de dégradation augmente avec l'irradiation solaire car plus les irradiations pénètrent dans le photocatalyseur plus les radicaux  $\cdot\text{OH}$  sont produits ce qui conduit à un taux élevé de dégradation.

#### IV.1.5. La minéralisation

La dégradation d'un polluant organique dangereux ou potentiellement dangereux en composés simples tels que CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> est nommée minéralisation du composé organique.

Afin de vérifier la photominéralisation totale du 1-NP en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, nous avons suivi la demande chimique en oxygène (DCO) du mélange 1-NP/DP-25 (10<sup>-4</sup> M, 1 g L<sup>-1</sup>) en fonction du temps. Le calcul de la DCO théorique est basé sur la réaction d'oxydation globale du 1-NP qui s'écrit comme suit :



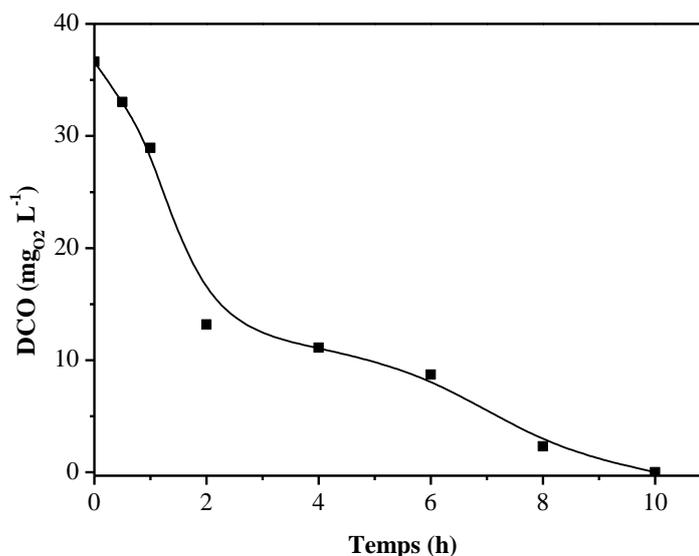
La demande chimique en oxygène théorique (DCO<sub>th</sub>) peut se calculer suivant la formule suivante :

$$\text{DCO}_{\text{th}} = 32000 \times \alpha \times \text{C}_{1\text{-NP}}$$

C<sub>1-NP</sub> (M) : concentration initial du 1-naphtol

$\alpha$  : coefficient stœchiométrique de O<sub>2</sub>

Pour notre cas, avec une concentration initiale de 10<sup>-4</sup> M, on a une DCO<sub>th</sub> égale à 36,8 mg<sub>O<sub>2</sub></sub> L<sup>-1</sup> qui se rapproche de celle obtenue expérimentalement (36,6 mg<sub>O<sub>2</sub></sub> L<sup>-1</sup>). Suite au traitement photochimique, nous avons obtenu les DCO suivantes à différents temps de traitement.



**Figure IV.14** : Evolution de la DCO en fonction du temps dans le système 1-NP/D-P25 ( $10^{-4}$  M,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) à 365 nm.

D'après la figure IV.14, on constate que la minéralisation totale nécessite une durée d'irradiation beaucoup plus longue que celle observée lors de la disparition du 1-NP où on a obtenu un taux de 100% de la DCO au bout de 10 heures d'irradiation. Ce résultat est dû aux intermédiaires formés au cours de la réaction qui se dégradent plus lentement que le réactif initialement introduit.

#### IV.1.6. Conclusion

- La photocatalyse est un procédé d'oxydation très efficace d'élimination du 1-NP.
- Les capacités photocatalytiques des tiona PC sont moins bonnes que celles de TiO<sub>2</sub> DP-25, malgré qu'ils présentent des surfaces spécifiques plus élevées.
- La concentration optimale en TiO<sub>2</sub> DP-25 pour notre réacteur est de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , au-delà de cette concentration l'agrégation des particules de TiO<sub>2</sub> est favorisée ainsi que le phénomène de dispersion de la lumière.
- L'alcalinisation du milieu réactionnelle accélère la dégradation du 1-NP.
- Le processus photocatalytique s'améliore lors de l'ajout d'un accepteur d'électrons (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour empêcher la recombinaison électron-trou limitante du processus.
- Des essais en irradiation naturelle ont montré une dégradation plus rapide de ce polluant sous excitation solaire.

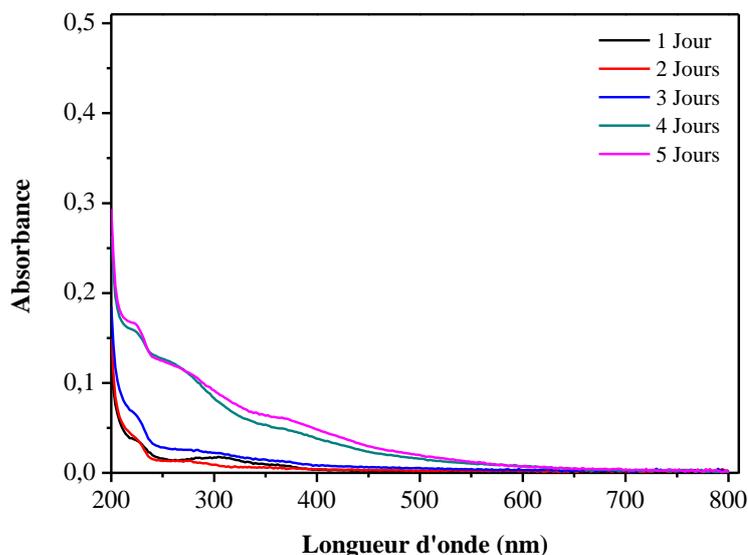
## IV.2. Comportement du minerai naturel en suspensions en solution aqueuse

En général, la solubilité des oxydes de fer(III) est faible et celle des oxydes de fer(II) est modérée, sauf aux acidités extrêmes, ces composés maintiennent un niveau très faible de fer dans la solution [44].

Afin de connaître le comportement du minerai d'oxyde de fer(III) en solution aqueuse nous avons entrepris plusieurs expériences. Nous avons suivi les spectres UV-Vis des différents filtrats recueillis du minerai naturel dans de l'eau ultra pure à pH naturel et en fonction du pH.

### IV.2.1. Stabilité du minerai naturel à pH naturel

Nous avons suivi l'évolution thermique (à l'obscurité) du MN ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) en maintenant la solution d'eau ultra pure sous agitation et à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ) pendant 5 jours. Le pH naturel est de 8,8. Une filtration de l'échantillon a été réalisée, à l'aide d'un filtre millipore  $0,45 \mu\text{m}$ , après chaque prélèvement. Les spectres obtenus à différents temps ne présentent aucune absorbance appréciable. Ceci montre la stabilité de la suspension du MN en solution aqueuse (figure IV.15).



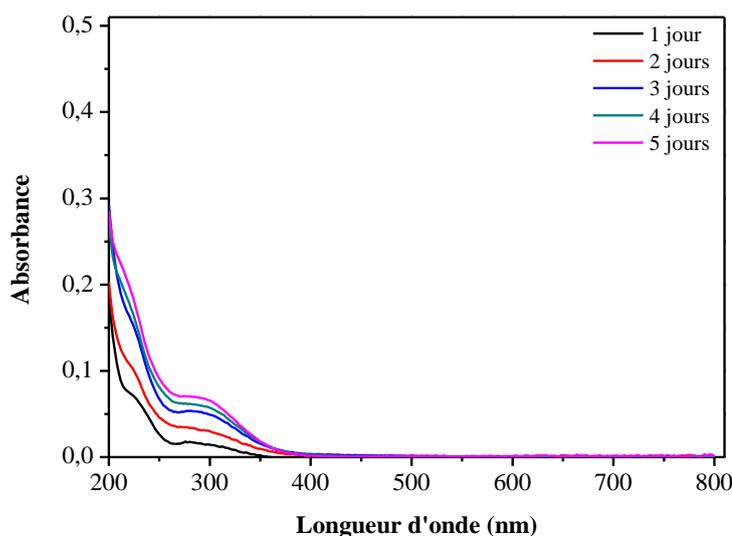
**Figure IV.15 :** Evolution spectrale d'eau ultra pure contenant du MN ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) en suspension à libre (pH = 8,8), maintenue à l'obscurité et à température ambiante ( $T=20\pm 2^\circ\text{C}$ ) pendant 5 jours.

Nous avons également suivi la formation de Fe(II) lors de l'évolution thermique du MN en suspension pendant 5 jours. Les résultats ne montrent aucune formation de Fe(II) par complexation avec 1,10-phénantroline dans la solution, ce qui confirme bien l'absence de dissolution du MN à pH naturel. Dans la gamme de pH de 4-10 et en absence d'agents complexant ou réducteur la

concentration du fer est  $< 10^{-6}$  M [44], les oxydes de fer se dissolvent lentement dans cette gamme de pH.

#### IV.2.2. Stabilité du minerai naturel en fonction du pH du milieu

Pour mettre en évidence l'implication du pH dans la dissolution du MN, nous avons travaillé en milieu acide (pH=2) et basique (pH=12) en ajustant le milieu aux valeurs désirées avec NaOH ou HCl. Il ressort à travers les spectres présentant l'évolution de la solution au cours du temps qu'une petite modification à pH acide est apparue au fur et à mesure que la solution vieillit (figure IV.16). Ceci pourrait être attribué à une dissolution du MN en milieu acide. Comme on a pu le voir dans la partie bibliographique, la dissolution des oxydes de fer dans ce cas peut se produire par protonation causée par l'acidité du milieu. La faible augmentation observée sur le spectre est attribuée aux espèces de Fe(III) dissous qui absorbent dans ce domaine. En 1981 **Sidhu et al.** [45] ont observé la dissolution des oxydes de fer en présence d'acide chlorhydrique (HCl) et de l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>).

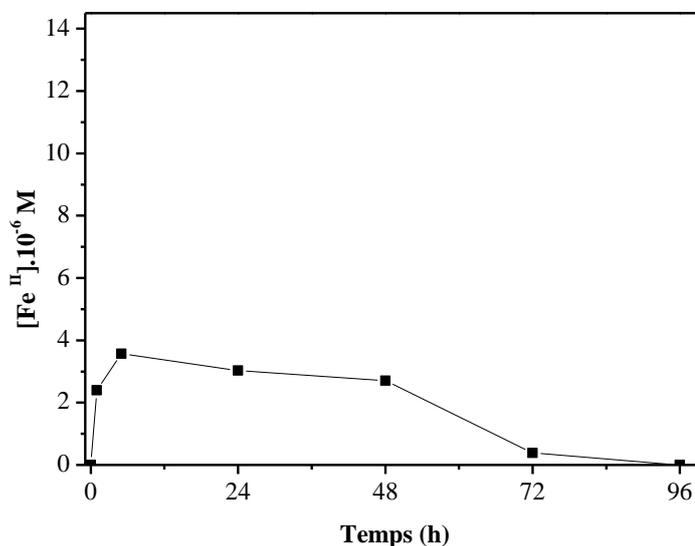


**Figure IV.16** : Evolution spectrale d'une eau contenant du MN ( $1\text{ g L}^{-1}$ ) en suspension à  $\text{pH} = 2$ , maintenue à l'obscurité et à température ambiante ( $T=20\pm 2^\circ\text{C}$ ) pendant 5 jours.

Les ions ferreux peuvent être produits de la dissolution réductrice des oxydes de fer(III) montrée comme ci-dessous [46], [47].

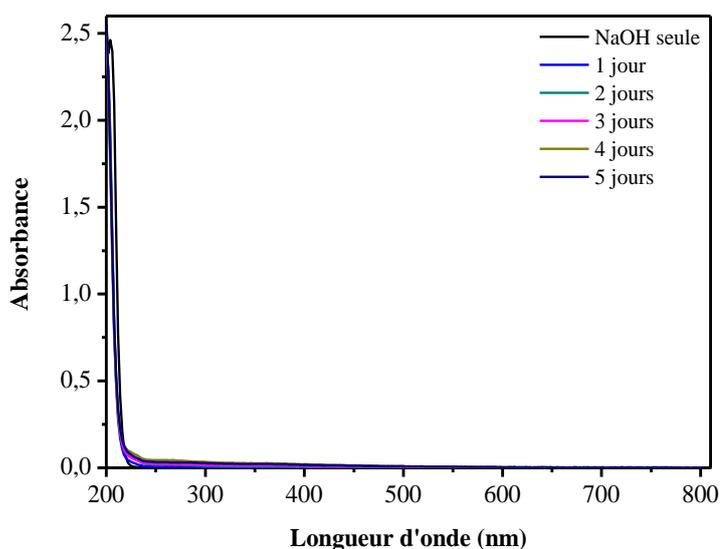


Pour mettre en évidence la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  dans la solution, nous l'avons dosé par complexométrie à l'orthophénanthroline à différents temps de vieillissement de la solution. Les valeurs trouvées sont très faibles (figure IV.17), cela est probablement dû au fait que le  $\text{Fe}^{2+}$  se réoxyde rapidement en  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Figure IV.17** : Formation de Fe(II) lors de l'évolution thermique d'une eau contenant du MN ( $1\text{ g L}^{-1}$ ) en suspension à  $\text{pH} = 2$ .

A  $\text{pH} 12$ , les spectres obtenus ont des allures similaires et ne montrent aucune évolution décelable au cours du temps (figure IV.18).



**Figure IV.18** : Evolution spectrale d'une eau contenant du MN ( $1\text{ g L}^{-1}$ ) en suspension à  $\text{pH} = 12$ , maintenue à l'obscurité et à température ambiante ( $T=20\pm 2^\circ\text{C}$ ) pendant 5 jours.

### **IV.2.3. Conclusion**

A travers cette étude préliminaire, nous pouvons conclure que le pH a un effet sur le comportement du MN en solution aqueuse en phase hétérogène. L'étude concernant le mélange 1-naphtol /MN a donc été réalisée en tenant compte de ce paramètre.

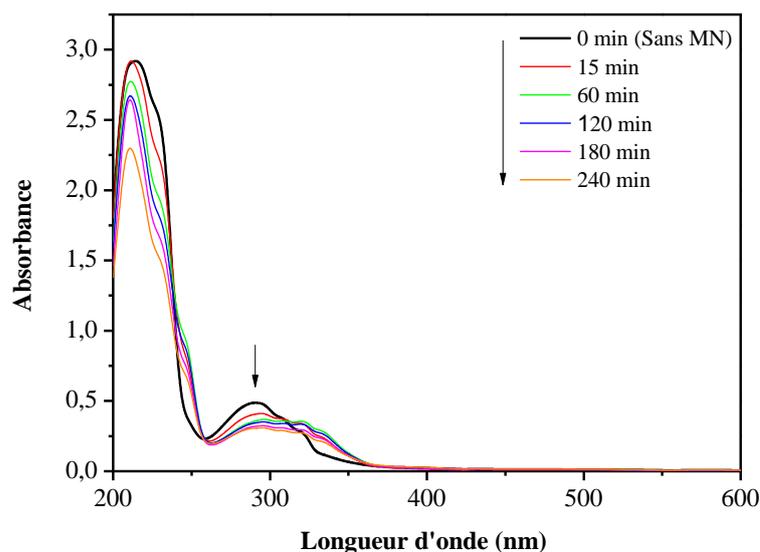
### **IV.3. Etude du système 1-NP – minéral naturel en suspension aqueuse**

#### **IV.3.1. Etude thermique du système 1-NP – minéral naturel**

Cette étude a pour but de vérifier l'étape de l'adsorption du polluant organique à la surface du catalyseur dans différentes conditions. Pour mettre en évidence l'existence d'une éventuelle interaction entre le MN et le polluant organique, nous avons suivi l'évolution des mélanges 1-NP/ MN maintenus sous agitation à température ambiante de l'ordre de 20°C et à l'obscurité pendant 4 heures. Deux techniques analytiques ont été utilisées pour suivre cette évolution : HPLC, Spectrophotométrie UV-Visible. L'influence sur le cours de la réaction de quelques paramètres importants tant sur le plan fondamental que sur le plan environnemental, sera abordée. Ces paramètres sont essentiellement : le pH et la concentration en polluant organique. Dans une seconde partie, nous avons déterminé le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption et étudié les isothermes d'adsorption afin de définir le type d'adsorption. Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été appliqués.

##### **IV.3.1.1. Etude par spectrophotométrie UV-Visible**

Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche contenant un mélange 1-NP – MN ( $10^{-4}$  M,  $1\text{ g L}^{-1}$ ), maintenue à l'obscurité et à différents temps de vieillissement. En examinant les spectres obtenus, il ressort qu'une diminution progressive est obtenue quand le mélange vieillit (figure IV.19) à 292 nm caractéristique du 1-NP. Par ailleurs l'absence d'une nouvelle bande est révélatrice d'une simple adsorption du 1-NP sur le MN.

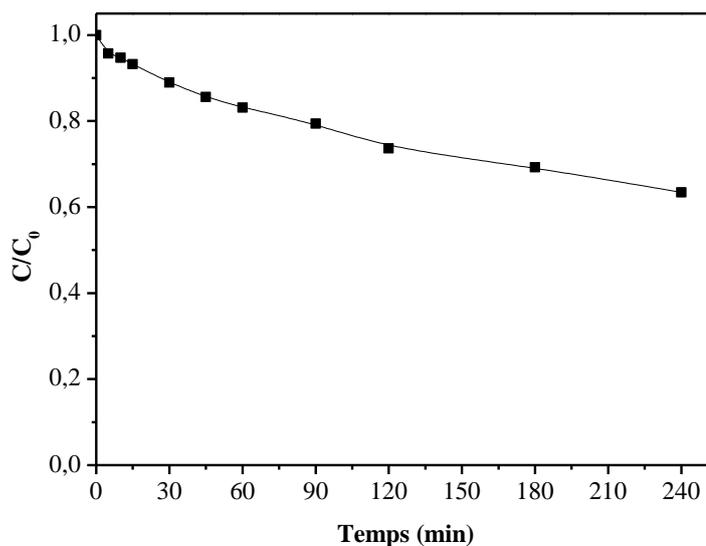


**Figure IV.19** : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible lors du vieillissement du mélange 1-NP – MN ( $10^{-4}$  M,  $1\text{ g L}^{-1}$ ) sous agitation à l'obscurité, pH = 8,5, T = 20°C.

Le spectre UV-Visible relevé montre également un déplacement de la bande principale, cela est dû au changement du pH de la solution lors de l'ajout du MN (majoritairement  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) qui impose son pH à 8,5 grâce à la présence des groupes de surface chargés de ce dernier.

#### IV.3.1.2. Etude par chromatographie liquide

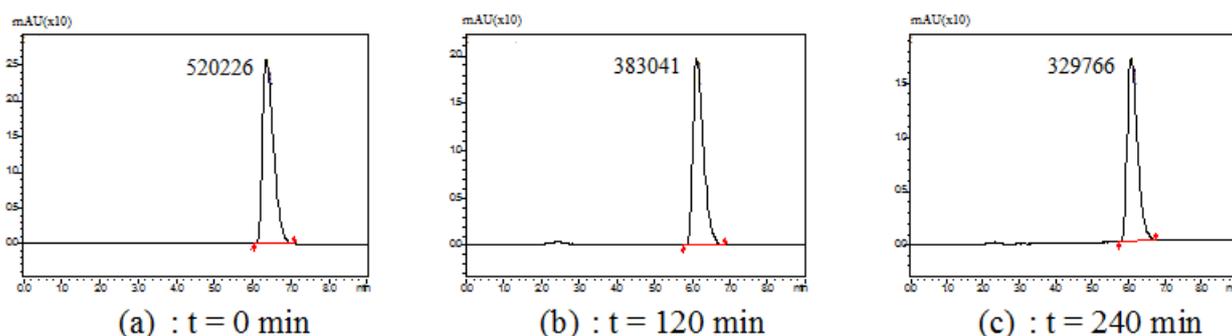
L'étude par spectroscopie UV-Visible a été complétée par une étude analytique. En effet, la disparition du 1-NP lors du vieillissement du mélange, dans les mêmes conditions, a été suivie par HPLC.



**Figure IV.20** : Cinétique de disparition du 1-NP dans le mélange 1-NP – MN ( $10^{-4}$  M,  $1\text{ g L}^{-1}$ ) obtenue par HPLC lors de la réaction thermique, pH = 8,5, T =  $20 \pm 1$  °C.

Les résultats obtenus par HPLC confirment ceux obtenus par spectrophotométrie. En effet une légère diminution est observée au bout de 15 minutes et qui devient de plus en plus importante quand la solution vieillit. La cinétique de disparition obtenue par HPLC reportée sur la figure IV.20 montre une disparition purement physique du substrat.

Par ailleurs l'examen des chromatogrammes obtenus au cours de cette réaction ne montre aucune formation de produit intermédiaire (figure IV.21). Ces résultats concordant sont en faveur d'une adsorption à la surface du MN.



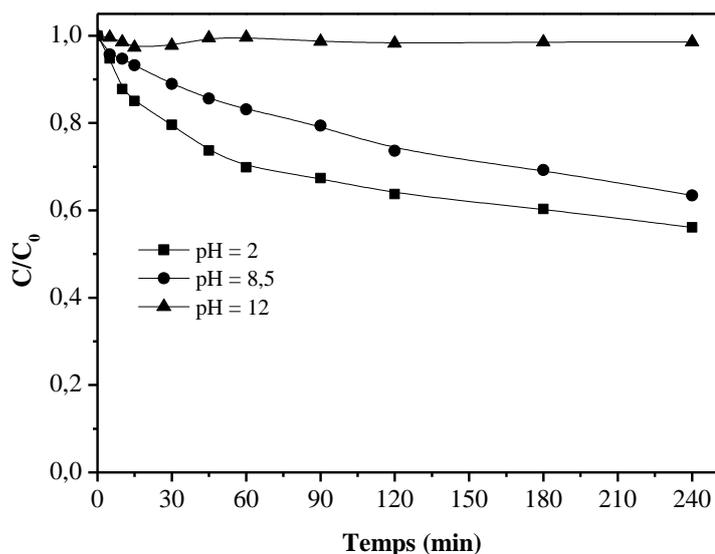
**Figure IV.21** : Chromatogrammes du 1-NP dans le mélange 1-NP – MN ( $10^{-4}$  M,  $1\text{ g L}^{-1}$ ) lors de la réaction thermique à différents temps, pH = 8,5, T=20°C

#### IV.3.1.3. Formation du Fe(II)

La formation de Fe(II) a été également suivie dans la même période, par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline lors de l'évolution thermique, et montre l'absence totale de cet élément en solution. Ceci confirme l'absence d'un processus d'oxydoréduction thermique significatif entre le substrat et le fer dans le mélange étudié.

#### IV.3.1.4. Influence du pH sur la réaction thermique

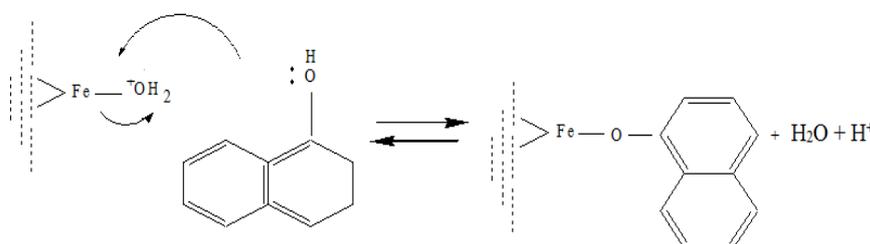
Le pH est un paramètre très important parce qu'il influe d'une part sur la charge du catalyseur (oxyde de fer naturel) et d'autre part sur la structure du composé à adsorber (forme dissociée ou forme moléculaire). Pour mettre en évidence l'effet du pH, nous avons donc entrepris une étude sur l'influence de ce paramètre sur le déroulement de la réaction thermique. Les mélanges 1-NP – MN ( $10^{-4}$  M,  $1\text{ g L}^{-1}$ ) à pH = 2, pH = 8,5 et pH = 12 ont été suivis à différents temps de vieillissement.



**Figure IV.22** : Cinétique de disparition du 1-NP lors de l'évolution thermique du système 1-NP – MN ( $10^{-4}$  M,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) à différents pH et  $20^\circ\text{C}$ .

Les cinétiques de disparition thermique du 1-NP à pH acide et pH libre ont des allures similaires montrant une amélioration de la réaction quand le pH devient acide figure IV.22. Cependant la disparition est négligeable à pH basique (1,5% après 4 h de réaction).

Les valeurs rapportées dans la littérature pour le point de charge zéro (pzc) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est de l'ordre de  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 8,5 - 9,48$  [44]. La valeur du point de charge zéro (pzc) de notre MN ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) déterminée expérimentalement est de 8,3 (cf partie caractérisation). En effet, pour des pH inférieurs au pzc, les espèces  $\text{FeOH}_2^+$  sont prédominantes par rapport aux espèces  $\text{FeO}^-$ , c.à.d. la surface est globalement chargée positivement. L'adsorption du 1-NP sur le catalyseur est le résultat de la formation d'un complexe de surface monodentate (P lié à un seul groupement fonctionnel), due à une chélation du groupe donneur d'électrons (-OH) avec le site actif de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (figure IV.23).



**Figure IV.23** : Voie d'adsorption du 1-NP à la surface de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Pour des valeurs de pH supérieures au  $\text{pK}_a$  du 1-NP ( $\text{pK}_a = 9,3$ ), l'adsorption du 1-NP dans les milieux basique est réduite par les forces de répulsion qui existent entre la forme anionique du

substrat, prédominant dans cette gamme de pH, et la surface chargée négativement de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{FeO}^-$ ). Ce qui explique la diminution de la quantité absorbée.

Les pourcentages de disparition du 1-NP à différents pH (tableau IV.6) montrent que l'efficacité d'adsorption est plus élevée en milieu acide.

**Tableau IV.6** : Pourcentages de disparition du 1-NP dans le mélange 1-NP – MN ( $10^{-4}$  M,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) à différents pH après 4 heures d'agitation à l'obscurité.

pH	2	8,5	12
% de disparition (4 h)	43,8	36,6	1,50

#### IV.3.1.5. Détermination du temps de contact d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité du substrat (masse ou volume) adsorbée par unité du poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc.). La quantité adsorbée est déterminée à l'aide d'un bilan de matière :

$$q_e = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (\text{IV.13})$$

où  $q_e$  : quantité adsorbée au temps t ( $\text{mol g}^{-1}$ ) ;

$C_o$  : concentration initiale du substrat ( $\text{mol L}^{-1}$ ) ;

$C_t$  : concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption ( $\text{mol L}^{-1}$ ) ;

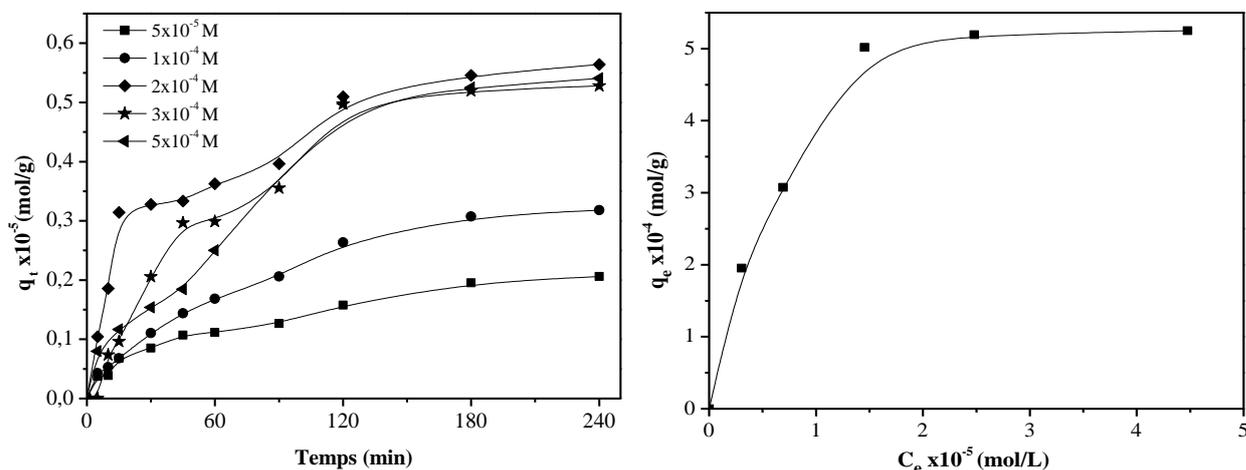
V : volume de la solution (L) ;

m : masse d'adsorbant (g).

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption/désorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

L'étude consiste à la mise en contact, dans un réacteur d'une capacité de 250 ml, un volume de 200 ml d'une solution du 1-NP à différentes concentrations ( $5 \times 10^{-5}$  -  $5 \times 10^{-4}$  M) et  $1 \text{ g L}^{-1}$  du MN. L'ensemble est mis sous une agitation de 250 tours/min à  $20^\circ\text{C}$ . Les résultats de l'évolution de la quantité adsorbée du 1-NP sur le MN au cours du temps de contact, sont représentés sur la figure IV.24.

La figure IV.24 (a) montre que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 180 minutes. La vitesse d'adsorption est rapide au début du processus, au bout de 120 minutes devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 180 minutes. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.



**Figure IV.24 :** (a) Cinétique d'adsorption du 1-NP sur le MN (1g L<sup>-1</sup>) ; T° = 20°C ; pH libre.  
(b) Isotherme d'adsorption du 1-NP sur le MN (1g L<sup>-1</sup>).

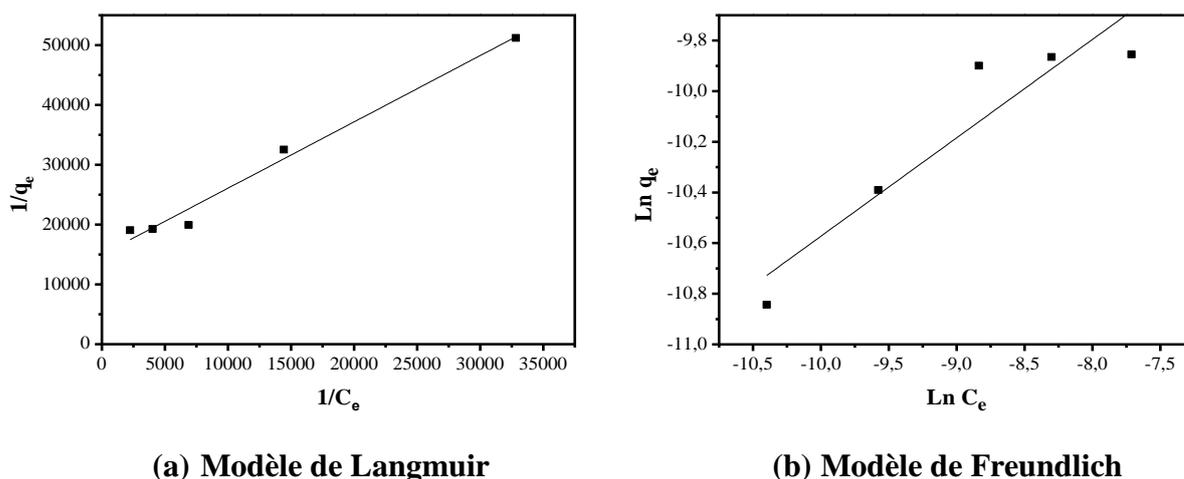
La figure IV.24 (b) indique qu'au fur et à mesure que la concentration initiale en 1-NP augmente, la quantité adsorbée augmente. Compte tenu de son allure, on peut considérer l'isotherme d'adsorption comme du type I : l'isotherme est de forme concave vers le haut.

#### IV.3.1.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable, dans notre étude, de les déterminer. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous sommes intéressés seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus. Le tableau VI.7 rappelle les équations de ces derniers.

La linéarisation de ces équations a été appliquée pour déterminer les paramètres des modèles :

- Tracé de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  pour le modèle de Langmuir (la pente de la droite de régression correspondant à  $1/(q_m K_L)$  et l'ordonnée à l'origine à  $1/q_m$ ),
- Tracé de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  pour le modèle de Freundlich (la pente de la droite de régression correspondant à  $1/n$  et l'ordonnée à l'origine à  $\ln K_F$ ).



**Figure IV.25** : Modèle linéaire pour le 1-NP, (a) Langmuir, (b) Freundlich

Conditions :  $T = 20 \pm 1$  °C; MN = 1g/l ; pH libre ;  $V_{ag} = 250$  tours/min.

Les résultats des paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7** : Modèles de Langmuir et Freundlich.

Modèle	Equation	Paramètre	MN
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m}$	$K_L$ (L mol <sup>-1</sup> )	13524,531
		$q_m$ (mol g <sup>-1</sup> )	$6,67 \cdot 10^{-5}$
		$R^2$	0,9844
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$ $\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$	$K_f$	$12,4764 \cdot 10^{-4}$
		$1/n$	0,3886
		$R^2$	0,8775

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorption du 1-NP sur le MN est mieux décrite par le modèle de Langmuir comparativement à celui de Freundlich.

#### IV.3.1.7. Conclusion

L'étude du comportement thermique du système 1-NP – MN a montré une interaction mise en évidence par spectrophotométrie et par HPLC. Cette interaction a pour conséquence une perte du substrat.

L'effet du pH a été également étudié et montre que cette réaction est plus marquée à pH acide ou nous avons observé une élimination significative du polluant. Par ailleurs à pH basique où le

rendement d'élimination est le plus faible, est expliqué par répulsion électrostatique à la surface du MN.

Sur la base de ces résultats, nous déduisons que le pH joue un rôle très important sur le cours de la réaction thermique, dès lors qu'il influence la spéciation du Fe(III) et sur la charge du MN et par conséquent sur le processus thermique.

L'isotherme d'adsorption du 1-NP pour le MN est convenablement décrite par l'équation de Langmuir comparativement à celle de Freundlich.

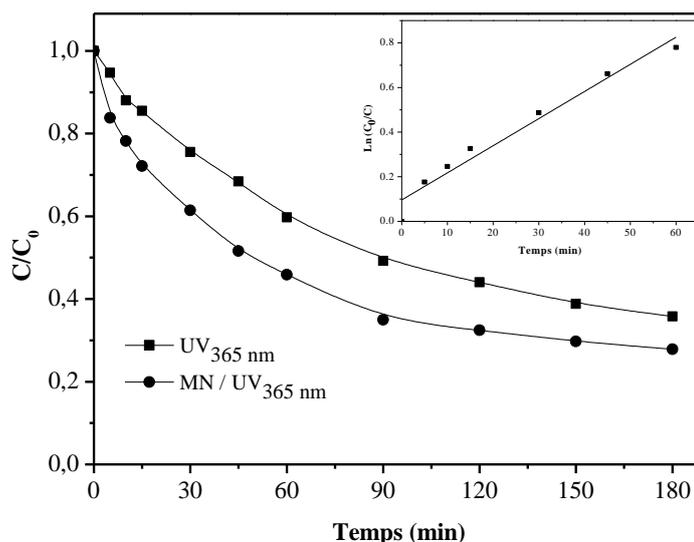
### **IV.3.2. Etude photochimique du système 1-NP – MN**

Dans cette partie, nous détaillons l'étude de la dégradation du 1-NP photoinduite par un minéral naturel (MN) en solution aqueuse dans le but de mieux comprendre le comportement du système 1-NP – MN sous irradiation. Dans un premier temps, nous exposerons l'ensemble des résultats obtenus sous irradiation à 365 nm, longueur d'onde présente dans le spectre solaire qui atteint le sol, elle est assez énergétique pour provoquer les réactions redox conduisant à la dégradation du polluant, et notamment l'influence de quelques paramètres sur le cours de la réaction photochimique tels que la concentration de l'oxyde de fer, la concentration en substrat, l'oxygène, le pH et l'effet du tertiobutanol. Nous présenterons ensuite les résultats concernant les irradiations solaires pour montrer l'efficacité du système étudié.

#### **VI.3.2.1. Cinétique de dégradation photocatalytique du 1-NP**

Comme nous avons pu le constater dans le titre précédent (IV.4.1), une réaction en absence de lumière a eu lieu lors de l'addition du 1-NP à une solution aqueuse contenant du MN en suspension. Celle-ci est caractérisée par une diminution lente de la concentration du 1-NP. Pour mener les expériences photochimiques, on s'est placé dans les conditions où la contribution du processus thermique est la plus faible possible. Ainsi ces irradiations ont été réalisées juste après mélange des réactifs.

Une solution de 1-NP ( $10^{-4}$  M) en présence de  $1\text{ g L}^{-1}$  MN a été irradiée avec une lampe monochromatique à différents temps dans les conditions naturelles de  $\text{pH} = 8,5$  et à  $20^{\circ}\text{C}$ . L'émission de cette lampe est filtrée par un globe noir qui laisse principalement passer la raie à 365 nm (environ 85% de l'énergie) et de façon mineure les raies situées à 334 nm et à 313 nm. Une solution-témoin exempte de MN a été irradiée dans les mêmes conditions.



**Figure IV.26 :** Cinétique de disparition du 1-NP dans le système MN/1-NP ( $1\text{g L}^{-1}$ ,  $10^{-4}\text{ M}$ ) à  $365\text{ nm}$ ,  $\text{pH}_{\text{exp}} = 8,5$  et  $T = 20 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Les résultats illustrés par la figure IV.26 indiquent que la photodégradation du 1-NP a été légèrement améliorée par la présence du MN où l'on observe après 3 heures d'irradiation, 64,2% du 1-NP est transformé en absence de catalyseur et 72,12% en présence de  $1\text{g L}^{-1}$  de MN. Le pH est resté presque constant pendant la durée de l'expérience ( $\text{pH} \approx 8,5$ ), ce qui montre que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a une capacité de tampon du fait de la présence des groupes de surface chargés ( $\equiv \text{FeOH}_2^+$ ,  $\equiv \text{FeOH}$ ,  $\equiv \text{FeO}^-$ ). La cinétique de dégradation est rapide en début d'irradiation puis elle ralentit à cause de la faible concentration du 1-NP, mais à cause aussi des intermédiaires réactionnels formés au cours de l'oxydation photocatalytique, qui s'adsorbent à leur tour sur le catalyseur. Les effets des intermédiaires réactionnels adsorbés ont été rapportés au cours de la photodégradation du chlorophénol par  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [48]. Les intermédiaires réactionnels sont en concurrence avec le 1-NP pour se fixer sur les sites catalytiques actifs. Dans ces conditions, la transformation suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante apparente  $k = 12,16 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,982$ ). Le temps de demi-vie expérimental est environ de 57 minutes.

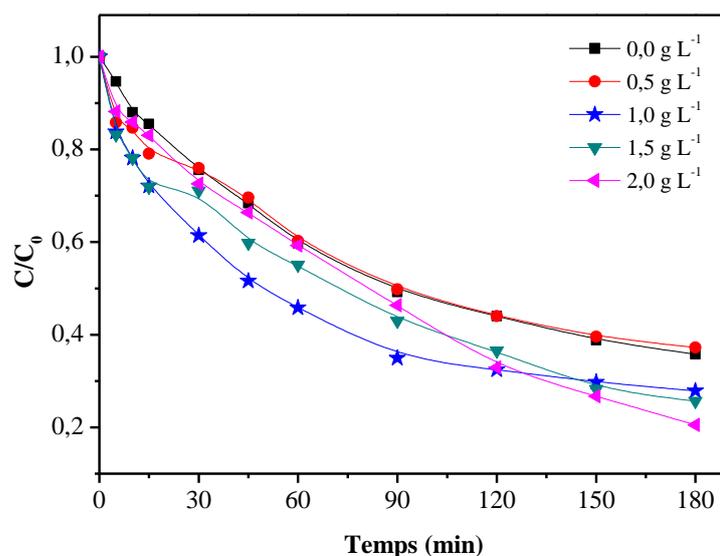
Le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est considéré comme un photocatalyseur actif. Une paire électron-trou ( $h_{\text{vb}}^+/e_{\text{cb}}^-$ ) est formée quand on irradie le minerai naturel ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) avec une énergie supérieure à sa bande interdite, qui est de 2,2 eV. Le trou de la bande de valence ( $h_{\text{vb}}^+$ ) [ $E_{\text{H}} = 2.2\text{ eV}$ ] est un oxydant puissant et l'électron de la bande de conduction ( $e_{\text{cb}}^-$ ) [ $E_{\text{H}} = 0.0\text{ eV}$ ] est un réducteur relativement faible. Le pouvoir catalytique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est généralement moins efficace par rapport au  $\text{TiO}_2$ , en raison de la recombinaison rapide des ( $h_{\text{vb}}^+/e_{\text{cb}}^-$ ). Cela peut être dû à une forte densité d'états électroniques

intrinsèque de la largeur de la bande interdite, défauts internes induits par les états pièges, et les défauts de surface [49], [50].

Pour mettre en évidence le processus photochimique mis en jeu lors de la photodégradation du 1-NP en présence de l'oxyde de fer(III) utilisé, nous avons suivi la formation du  $\text{Fe}^{2+}$  pendant la réaction. Les résultats obtenus montrent l'absence totale de cet élément dans la solution, cela permet donc d'exclure le phénomène de photodissolution réductrice de l'oxyde de fer(III) (Transfert de charge du ligand vers le métal), et d'envisager un effet photocatalytique.

#### IV.3.2.2. Influence de la masse du minerai naturel

L'effet de la quantité du MN sur la cinétique de photodégradation du 1-NP a été étudié pour une concentration initiale de 1-NP égale à  $10^{-4}$  M et des concentrations en MN comprises entre  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  et  $2 \text{ g L}^{-1}$ . La température des solutions a été maintenue fixe à  $20 \pm 1$  °C. Les cinétiques pour les différentes concentrations de MN sont représentées en fonction du temps d'irradiation dans la figure IV.27.



**Figure IV.27** : Effet de la concentration du MN sur la cinétique de disparition du 1-NP ( $10^{-4}$  M) à 365 nm,  $\text{pH}_{\text{exp}} \approx 9$  et  $T = 20 \pm 1$  °C.

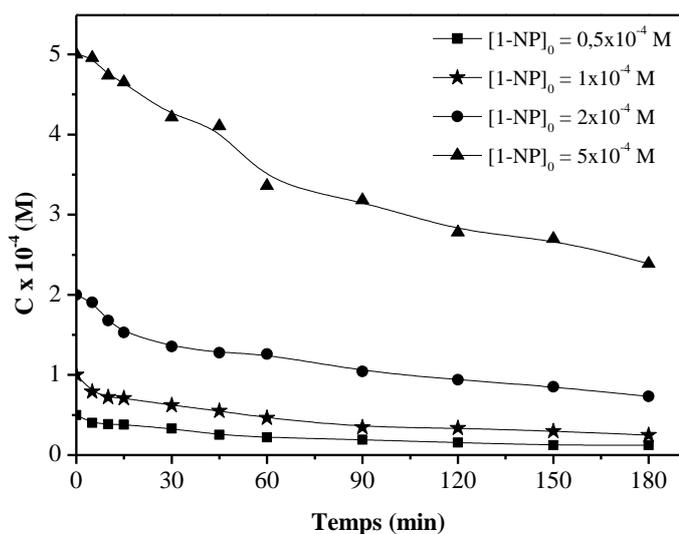
Il est intéressant de noter qu'en augmentant la concentration initiale du MN, la vitesse de dégradation du 1-NP augmente jusqu'à atteindre une valeur limite au-delà de laquelle on observe un ralentissement voire une inhibition du processus de dégradation. D'une manière générale, lorsque la quantité du catalyseur augmente, la production de paires électron/trous augmente. Cela devrait conduire à une meilleure efficacité de la dégradation. Cependant, l'expérience a montré un résultat inverse. En effet, pour notre réacteur la concentration optimale déterminée est d'environ

1 g L<sup>-1</sup> et cette dose a été retenue dans les essais ultérieurs de transformation photocatalytique du 1-NP. Dans les suspensions avec des concentrations plus élevées, les particules empêchent la lumière de pénétrer au cœur du réacteur et la dégradation se passe seulement sur les bords du réacteur, d'autre part l'agglomération des particules diminuent l'aire interfaciale offerte à la réaction.

#### IV.3.2.3. Influence de la concentration initiale du 1-NP

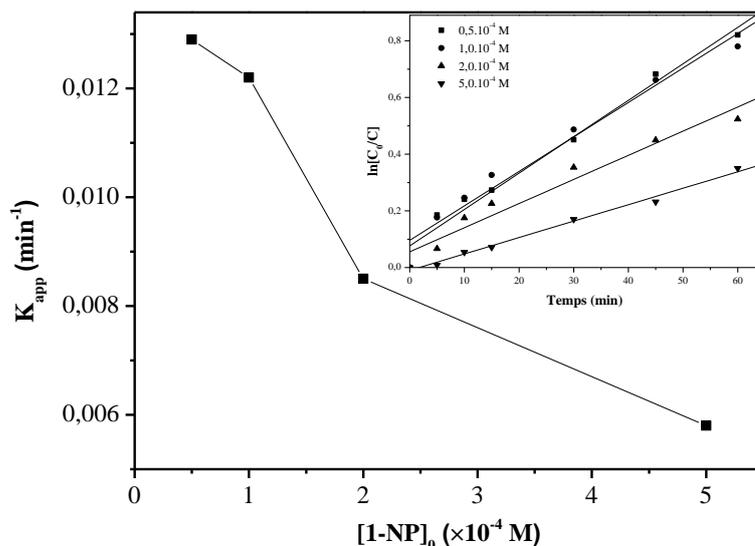
Pour vérifier l'influence de la concentration initiale du 1-NP sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier sa concentration de  $0,5 \times 10^{-4}$  M à  $5 \times 10^{-4}$  M en gardant la concentration du MN constante (1 g L<sup>-1</sup>). Le pH de départ de nos solutions est autour de 8,5.

Comme le montre les résultats de la figure IV.28, l'allure reste globalement inchangée en passant de la plus faible à la forte concentration du substrat, c'est-à-dire qu'on observe une décroissance exponentielle avec une cinétique d'ordre apparent égal à 1 dans tous les cas pendant les 60 premières minutes d'irradiation.



**Figure IV.28** : Effet de la concentration initiale du 1-NP sur la cinétique de disparition du 1-NP à 365 nm, MN (1 g.L<sup>-1</sup>), pH<sub>exp</sub> ≈ 8,5 et T = 20 ± 1 °C.

Les courbes font apparaître clairement que la disparition du 1-NP prend un temps d'autant plus long que la concentration initiale du 1-NP est élevée. Ceci est illustré par les constantes de vitesses déduites pour les différentes concentrations (figure IV.29, tableau IV.8).



**Figure IV.29** : Variation de la constante cinétique apparente de la disparition du 1-NP en fonction de la concentration initiale du 1-NP, Figure en insert: Variation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps.

**Tableau IV.8** : Constantes de vitesses apparentes à différentes concentrations du 1-NP

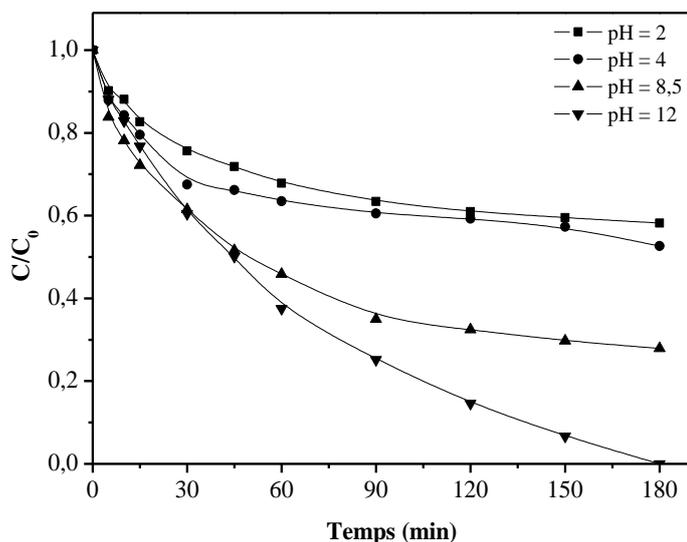
$C_0$ (M)	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
$0,5 \times 10^{-4}$	0,0129	0,9893
$1 \times 10^{-4}$	0,0122	0,9825
$2 \times 10^{-4}$	0,0085	0,9759
$5 \times 10^{-4}$	0,0058	0,9959

D'après le tableau IV.8, on voit bien que les valeurs des constantes apparentes de disparition du 1-NP diminuent lorsque la concentration initiale du 1-NP augmente. Ceci s'explique simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles est naturellement plus faible.

#### IV.3.2.4. Influence du pH

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie thermique, le pH influe directement sur la charge de l'oxyde de fer naturel et donc sur son comportement vis à vis du substrat. Pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre, nous avons donc entrepris une étude pour voir si une modification est parvenue sur le déroulement de la réaction photochimique. Les mélanges 1-NP – MN ( $10^{-4}$  M,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) à différents pH (2, 4 et 12) ont été irradiés à 365nm. L'ajustement des solutions se fait par l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de la soude (NaOH).

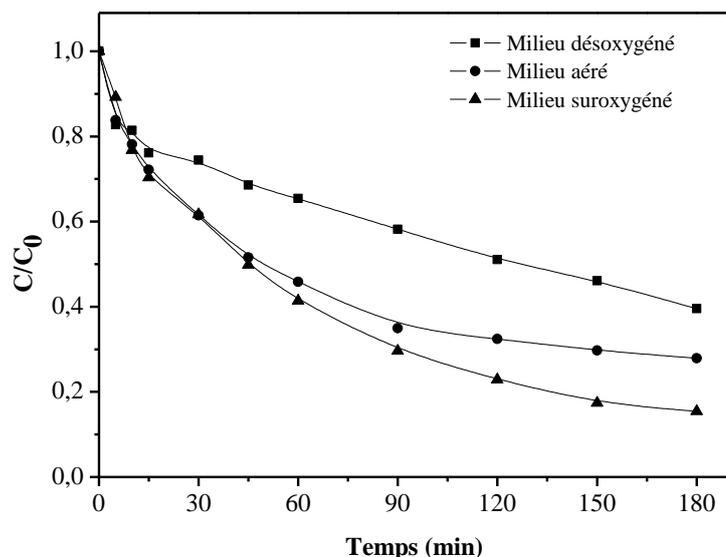
En comparant les cinétiques de disparition en photolyse directe (figure III.6 page 96) et photocatalyse aux mêmes valeurs de pH, il s'avère que les différences observées sont semblables. Il n'y aurait donc pas d'effet de pH. L'effet stimulant observé de l'augmentation du pH (figure IV.30) est due à une oxydabilité élevée de la forme anionique de 1-NP en comparaison avec la forme moléculaire.



**Figure IV.30** : Effet du pH sur la cinétique de disparition du 1-NP lors d'irradiation du mélange MN/1-NP ( $1\text{ g L}^{-1}$ ,  $10^{-4}\text{ M}$ ) à  $365\text{ nm}$ ,  $T = 20 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### IV.3.2.5. Influence de l'oxygène

La photodégradation du 1-NP a été également suivie en milieu désoxygéné (barbotage d'azote) et suroxygéné dans la suspension de  $1\text{ g L}^{-1}$  MN à  $365\text{ nm}$ . Les résultats obtenus en comparaison au milieu aéré sont présentés dans la figure IV.31. En absence d'oxygène nous avons trouvé une inhibition partielle. Dans ce système la recombinaison électron-trou devient prépondérante et gêne la formation des espèces réactives. En solution saturée par l'oxygène on remarque une augmentation de la vitesse de disparition du 1-NP. Dans ce cas, la plus forte concentration en oxygène diminue la recombinaison électron-trou entraînant une dégradation plus rapide du 1-NP. L'oxygène joue donc un rôle extrêmement important pour la dégradation du 1-NP photoinduite par le minerai naturel.



**Figure IV.31:** Influence de l'oxygène sur la vitesse de photodégradation du 1-NP ( $10^{-4}$  M) dans des suspensions de  $1 \text{ g L}^{-1}$  en MN,  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}_{\text{exp}} \approx 9$  et  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

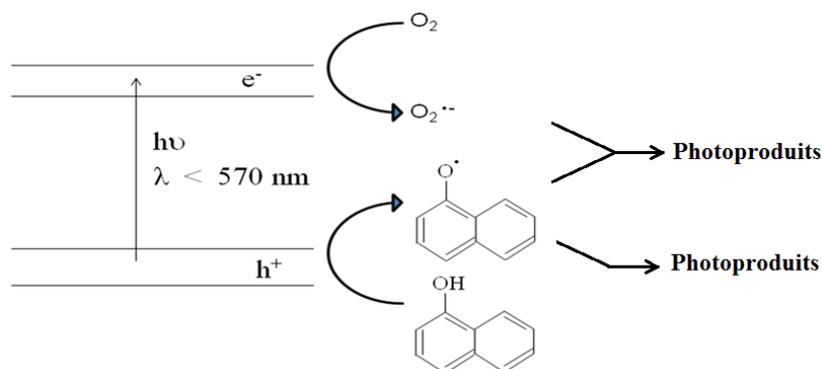
#### IV.3.2.6. Mise en évidence de la contribution des radicaux $\text{HO}^\bullet$ : Influence du tertiobutanol

Le fait que la dégradation de 1-NP soit induite par la formation de radicaux  $\text{HO}^\bullet$ , a pu être exclu grâce aux expériences d'irradiation réalisées en présence du tertiobutanol. En effet, lorsqu'on irradie des suspensions MN – 1-NP ( $1 \text{ g L}^{-1}, 10^{-4} \text{ M}$ ) à  $365 \text{ nm}$  en présence de 2% v/v de tertiobutanol, la dégradation de 1-NP n'est pas inhibée. Les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  ne sont pas responsables de la dégradation de 1-NP photoinduite par le MN.

En ce qui concerne le mécanisme de dégradation du 1-NP photocatalysé par le MN, nous pouvons exclure un phénomène de photodissolution réductrice du MN (le dosage du  $\text{Fe}^{2+}$  lors de la réaction est inférieur à la limite de détection), de même les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  ne sont pas aussi responsables de la dégradation, Il y'aurait donc possibilité de formation de paires électron-trou positif.

Les trous positifs sont des espèces actives formés par passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction sous irradiation. Il est de plus en plus communément admis que les trous positifs peuvent posséder leur propre réactivité vis-à-vis de certains substrats [51]. Nous pouvons donc envisager leur réaction avec le 1-NP. Un résultat similaire a été observé par Mazelier et al. lors de la dégradation du 2,6-diméthylphénol photoinduite par la goethite [52].

En tenant compte de tous ces résultats, le schéma réactionnel suivant peut être proposé (Figure IV.32).



**Figure IV.32:** Schéma de dégradation du 1-NP à la surface de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

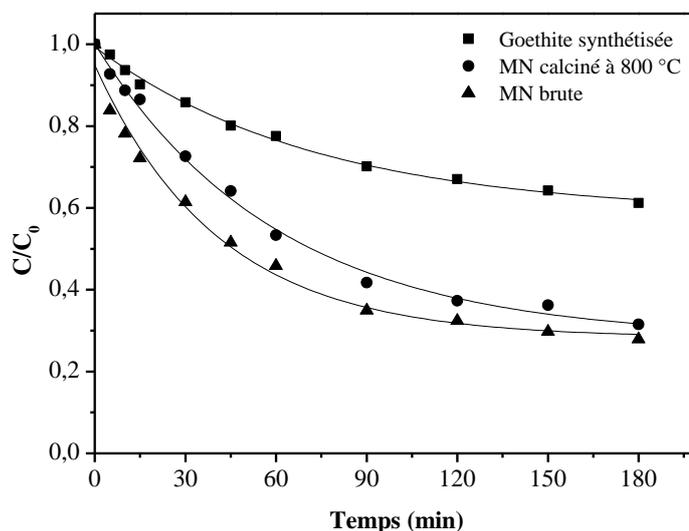
#### IV.3.2.7. Dégradation de 1-NP photoinduite par d'autres oxy(hydroxy)des de fer(III)

Nous avons étudié la dégradation du 1-NP photoinduite par deux autres oxy(hydroxy)des de fer(III). Le minerai naturel calciné à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (MN/800 $^\circ\text{C}$ ) et la goethite synthétisée. Les cinétiques de disparition de 1-NP obtenues lors de l'irradiation à  $365\text{ nm}$  de suspensions oxy(hydroxy)des de fer(III)/1-NP ( $1\text{ g L}^{-1}$ ,  $10^{-4}\text{ M}$ ) sont représentées figure IV.33.

En termes d'efficacité à photoinduire la dégradation du 1-NP, les trois oxy(hydroxy)des de fer(III) se classent dans l'ordre suivant :



Le minerai naturel est l'oxyde de fer le plus efficace pour photoinduire la dégradation du 1-NP.



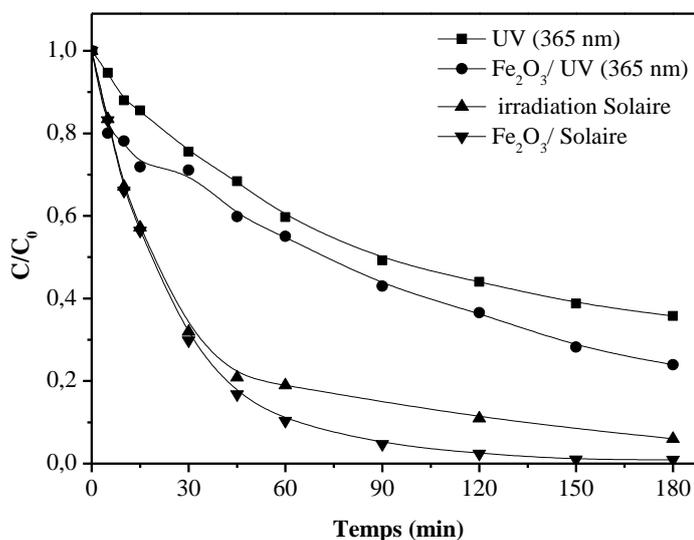
**Figure IV.33 :** Cinétiques de photodégradation de  $[1\text{-NP}] = 10^{-4}\text{ M}$  à  $365\text{ nm}$  par différents oxy(hydroxy)des de fer(III), pH libre,  $T = 20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ .

Parallèlement, la formation du Fe(II) a été également suivie pendant la réaction, aucune formation n'a été observée pour tous les systèmes. Donc l'activité photocatalytique des différents types d'oxyde de fer étudiés peut être attribuée à la différence de leurs propriétés physico-chimiques, de leurs degrés de cristallinité ainsi que de leurs propriétés de surface différentes.

#### IV.3.2.8. Exposition en lumière naturelle

Pour se rapprocher des conditions naturelles, une étape importante de notre étude a porté sur la dégradation du 1-NP sous irradiation solaire. Pour cela notre mélange MN – 1-NP ( $1 \text{ g L}^{-1}, 10^{-4} \text{ M}$ ) a été exposé à la lumière solaire en été au mois de juin 2013 à Constantine à une altitude de 600 m. L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée à 365 nm avec un radiomètre VLX-3W, la valeur moyenne avoisine  $0,840 \text{ mw.cm}^{-2}$ .

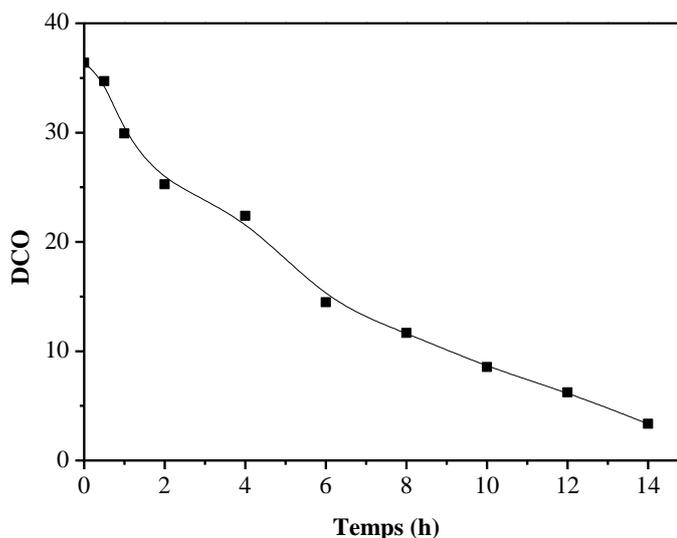
En comparant les cinétiques de disparition en lumière naturelle et artificielle, il s'avère que malgré la faible différence, le taux de dégradation est plus important sous irradiation solaire (figure IV.34). De ce fait le spectre d'émission solaire qui est constitué des rayons UV, visibles et infrarouges donne naissance à des photons susceptibles d'exciter le MN qui absorbe à de grandes longueurs d'onde. L'excitation de ce dernier peut entraîner la dégradation du 1-NP.



**Figure IV.34** : Cinétique de disparition du 1-NP ( $10^{-4} \text{ M}$ ) en présence d'une suspension de MN ( $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ) lors de l'exposition en lumière solaire,  $\text{pH}_{\text{exp}} \approx 9$ .

#### IV.3.2.9. Minéralisation de 1-NP

La minéralisation signifie que le polluant s'est totalement transformé en carbone minérale. Pour valider la minéralisation totale du 1-NP, nous avons mesuré la DCO en fonction du temps d'irradiation artificielle pendant 14 heures, les résultats sont présentés sur la figure IV.35.



**Figure IV.35** : Evolution de la DCO en fonction du temps dans le système MN/1-NP ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $10^{-4} \text{ M}$ ) à 365 nm.

Il est important de remarquer que la demande chimique en oxygène décroît d'une façon plus lente figure IV.35. Le pourcentage d'abattement de la DCO est de l'ordre de 91% au bout de 14 heures d'irradiation. Ceci implique donc la nécessité de temps plus long pour l'accomplissement de la minéralisation totale.

#### IV.3.2.10. Conclusion

Lors de cette étude, la dégradation du 1-NP photo induite par un MN ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en solution aqueuse a été mise en évidence. Sous irradiation monochromatique à 365 nm, une disparition lente du 1-NP a été observée dans le système 1-NP - MN.

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

Pour un domaine de pH compris entre 2 et 12, la cinétique de photodégradation de 1-NP en présence du MN est faiblement affectée.

Les radicaux  $\cdot\text{OH}$  ne sont pas impliqués dans le processus de dégradation du 1-NP en présence du MN. Par ailleurs l'analyse de Fe(II) ne montre aucune formation de cet élément, ce qui confirme la non dissolution du MN lors de la réaction photochimique.

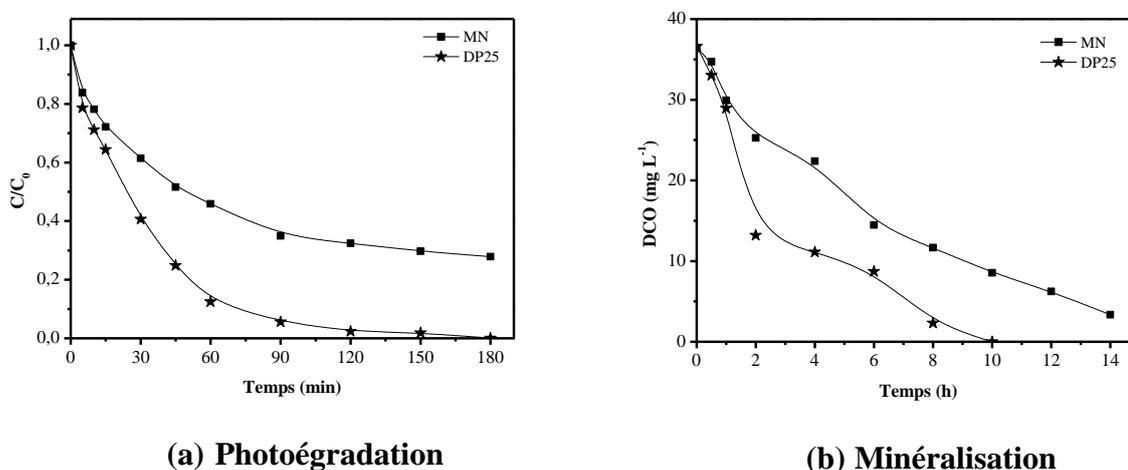
Des essais en irradiation naturelle ont montré une dégradation plus rapide de ce polluant. Ces résultats permettent de montrer l'efficacité du système MN/Irradiation solaire à dégrader ce genre de polluant, ceci sans autre ajout de réactifs à l'environnement.

#### IV.4. Comparaison entre l'efficacité du TiO<sub>2</sub> et du MN

Nous avons étudié la photodégradation du 1-NP en solution aqueuse par deux semi-conducteurs différents. Le premier est un minerai naturel contenant majoritairement le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le deuxième est un produit commercial de structure TiO<sub>2</sub>. Comme nous l'avons vu dans la synthèse bibliographique ces catalyseurs quand ils sont soumis à une irradiation lumineuse, peuvent induire la dégradation du polluant. La comparaison des cinétiques de dégradation du 1-NP en présence de ces deux catalyseurs sous irradiation artificielle et naturelle a été étudiée.

##### IV.4.1. Sous irradiation UV<sub>365 nm</sub>

La figure IV.36 montre que le taux d'abattement du 1-NP obtenu en utilisant le TiO<sub>2</sub> est plus important que celui obtenu avec l'oxyde de fer naturel.



**Figure IV.36** : Cinétiques de photodégradation (a) et de minéralisation (b) du 1-NP ( $10^{-4}$  M) à 365 nm par différents catalyseurs ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ), pH libre,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

L'effet photoinducteur en présence des oxydes de fer (III) est loin d'être aussi efficace en termes de dégradation des molécules organiques que celui observé avec TiO<sub>2</sub> ou ZnO, l'écart d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est pourtant du même ordre ( $2,2 - 3 \text{ eV}$ ) pour les oxydes de fer cristallins [53]. Cependant **Frank et Bard** ont étudié l'oxydation photocatalytique de quelques polluants à la surface de TiO<sub>2</sub> et de l'hématite, ils ont observé que le TiO<sub>2</sub> est efficace pour l'oxydation des cyanides, ce qui n'est pas le cas avec l'hématite [54]. **Chatterjje et al.** ont observé la dégradation du phenol photoinduite par l'hématite [55] alors que **kormann et al.** n'ont observé aucune dégradation de l'acide chloroacétique avec le même oxyde [56].

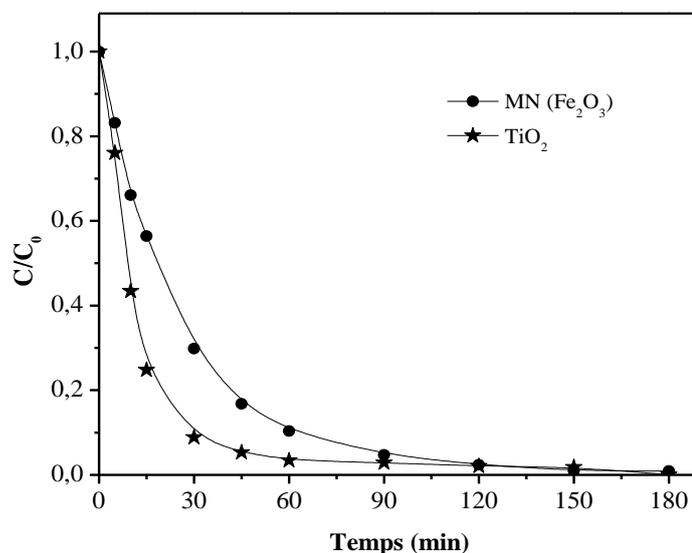
Certains auteurs ont lié l'activité photocatalytique aux propriétés des oxydes de fer(III) principalement à la taille des particules, la surface spécifique [57] et à la structure cristalline [58–60] par ailleurs d'autres auteurs trouvent que la dégradation d'un polluant par effet photocatalytique avec un oxyde de fer(III) dépend fortement de la structure chimique de ce polluant [53].

#### IV.4.2. Sous irradiation solaire

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

L'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) utilise une grande partie du spectre solaire par rapport à l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Cette caractéristique favorise son application pour le traitement des eaux usées utilisant l'énergie solaire comme source d'irradiation en diminuant ainsi les coûts, ce qui les rend plus attrayant pour les applications industrielles.

La figure IV.37 montre que les taux d'abattement du 1-NP obtenus en utilisant le  $\text{TiO}_2$  et l'oxyde de fer naturel sont les mêmes au bout de 3 heures d'irradiation. Ce résultat montre l'efficacité du système utilisant directement des matières naturelles, l'oxyde de fer, ainsi que l'énergie solaire pour décomposer les polluants organiques.



**Figure IV.37** : Cinétiques de photodégradation du  $[1\text{-NP}] = 10^{-4}$  M sous irradiation solaire par différents catalyseurs ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ), pH libre.

#### IV.5. Conclusion

Lors de cette étude, la dégradation de 1-NP photo induite par un minéral naturel en solution aqueuse a été mise en évidence.

- Sous irradiation monochromatique à 365 nm, la dégradation du 1-NP photoinduite par le MN est lente. Cependant elle s'accélère sous excitation solaire.
- Le taux de disparition du 1-NP augmente lorsque la concentration du MN augmente jusqu'à atteindre une valeur limite au-delà de laquelle le processus est inhibé (concentration optimale du MN est égale  $1 \text{ g L}^{-1}$ ).
- Pour un domaine de pH compris entre 2 et 12, la cinétique de photodégradation du 1-NP en présence du MN est faiblement affectée par rapport à la photolyse directe.
- Les radicaux  $\text{HO}^{\bullet}$  ne sont pas impliqués dans le processus de dégradation de 1-NP en présence du MN.
- Par ailleurs l'analyse de Fe(II) ne montre aucune formation de cet élément, ce qui confirme la non dissolution du MN lors de la réaction photochimique.
- Le procédé  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  est plus performant que le procédé MN/UV en terme de dégradation et de minéralisation. Cependant sous excitation solaire, les deux catalyseurs ont la même efficacité.

**Références bibliographiques**

- [1] D. Chen et A. K. Ray, « Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub> », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 23, n° 2-3, p. 143-157, nov. 1999.
- [2] A. R. Khataee, M. N. Pons, et O. Zahraa, « Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure », *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, n° 1, p. 451-457, août 2009.
- [3] R. Bacsa et J. Kiwi, « Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, n° 1, p. 19-29, mars 1998.
- [4] D. S. Muggli et L. Ding, « Photocatalytic performance of sulfated TiO<sub>2</sub> and Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> during oxidation of organics », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 32, n° 3, p. 181-194, août 2001.
- [5] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, et M. Matsumura, « Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases », *J. Catal.*, vol. 203, n° 1, p. 82-86, oct. 2001.
- [6] I. T. Peternel, N. Koprivanac, A. M. L. Božić, et H. M. Kušić, « Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution », *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, n° 1-2, p. 477-484, sept. 2007.
- [7] C. Bauer, P. Jacques, et A. Kalt, « Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub> », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 140, n° 1, p. 87-92, avr. 2001.
- [8] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, et Y. A. Ichou, « Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-coated non-woven fibres », *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, n° 3, p. 1054-1059, avr. 2008.
- [9] C. S. Turchi et D. F. Ollis, « Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack », *J. Catal.*, vol. 122, n° 1, p. 178-192, mars 1990.
- [10] A. Rachel, M. Sarakha, M. Subrahmanyam, et P. Boule, « Comparison of several titanium dioxides for the photocatalytic degradation of benzenesulfonic acids », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, n° 4, p. 293-300, juill. 2002.
- [11] W. Bahnemann, M. Muneer, et M. M. Haque, « Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions », *Adv. Catal. Oxid. Process.*, vol. 124, n° 3-4, p. 133-148, juin 2007.
- [12] H. K. Singh, M. Saquib, M. M. Haque, M. Muneer, et D. W. Bahnemann, « Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 264, n° 1-2, p. 66-72, mars 2007.
- [13] M. A. Rahman et M. Muneer, « Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Picloram, Dicamba, and Floumeturon in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide », *J. Environ. Sci. Health*, vol. 40, n° 2, p. 247-267, 2005.
- [14] M. Muneer et D. Bahnemann, « Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of two selected pesticide derivatives, terbacil and 2,4,5-tribromoimidazole, in aqueous suspension », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 36, n° 2, p. 95-111, févr. 2002.
- [15] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, et M. C. Thurnauer, « Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 19, p. 4545-4549, mai 2003.

- [16] D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh, et M. C. Thurnauer, « Recombination Pathways in the Degussa P25 Formulation of TiO<sub>2</sub>: Surface versus Lattice Mechanisms », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 2, p. 977-980, janv. 2005.
- [17] D. C. Hurum, A. G. Agrios, S. E. Crist, K. A. Gray, T. Rajh, et M. C. Thurnauer, « Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO<sub>2</sub> by EPR », *Sci. Spectrosc. Environ. Important Interfaces*, vol. 150, n° 2-3, p. 155-163, févr. 2006.
- [18] A. Zertal, D. Molnár-Gábor, M. A. Malouki, T. Sehili, et P. Boule, « Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) on several kinds of TiO<sub>2</sub> », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, n° 2, p. 83-89, mai 2004.
- [19] A. Amine-Khodja, A. Boulkamh, et C. Richard, « Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO<sub>2</sub> », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 59, n° 3-4, p. 147-154, août 2005.
- [20] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, D. Curcó, et J. Gimenez, « Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: Comparison with a medium concentrating solar collector », *Oxid. Technol. Water Wastewater Treat. Proc. Int. Conf. Oxid. Technol. Water Wastewater Treat.*, vol. 35, n° 4, p. 157-164, 1997.
- [21] A. Piscopo, « Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemple d'utilisation de catalyseurs supportés », Metz, 2002.
- [22] E. Pramauro, M. Vincenti, V. Augugliaro, et L. Palmisano, « Photocatalytic degradation of Monuron in aqueous titanium dioxide dispersions », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, n° 9, p. 1790-1795, sept. 1993.
- [23] R. Terzian et N. Serpone, « Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO<sub>2</sub> in oxygenated aqueous media », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 89, n° 2, p. 163-175, juill. 1995.
- [24] A. P. Toor, A. Verma, C. K. Jotshi, P. K. Bajpai, et V. Singh, « Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor », *Dyes Pigments*, vol. 68, n° 1, p. 53-60, janv. 2006.
- [25] M. Muruganandham et M. Swaminathan, « Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process », *Dyes Pigments*, vol. 68, n° 2-3, p. 133-142, 2006.
- [26] H. Al-Ekabi, N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. A. Fox, et R. B. Draper, « Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. Titania-mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media », *Langmuir*, vol. 5, n° 1, p. 250-255, janv. 1989.
- [27] D-A. Cazoir, « Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales », Lyon 1, 2011.
- [28] R. Terzian et N. Serpone, « Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO<sub>2</sub> in oxygenated aqueous media », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 89, n° 2, p. 163-175, juill. 1995.
- [29] J-C. D'Oliveira, C. Guillard, C. Maillard, et P. Pichat, « Photocatalytic destruction of hazardous chlorine- or nitrogen-containing aromatics in water », *J. Environ. Sci. Health Part Environ. Sci. Eng. Toxicol.*, vol. 28, n° 4, p. 941-962, mai 1993.
- [30] J. C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed, et P. Pichat, « Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, n° 7, p. 990-996, juill. 1990.
- [31] M. Muneer, J. Theurich, et D. Bahnemann, « Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 1,2-diethyl phthalate », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 143, n° 2-3, p. 213-219, oct. 2001.

- [32] N. San, A. Hatipoğlu, G. Koçtürk, et Z. Çınar, « Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 139, n° 2-3, p. 225-232, mars 2001.
- [33] M. Qamar, M. Saquib, et M. Muneer, « Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoïdine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions », *Desalination*, vol. 186, n° 1-3, p. 255-271, déc. 2005.
- [34] S. Chen et Y. Liu, « Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO<sub>2</sub> photocatalyst », *Chemosphere*, vol. 67, n° 5, p. 1010-1017, mars 2007.
- [35] D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, E. Bekou, I. Baudin, et J.-M. Lâiné, « Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 26, n° 3, p. 153-171, mai 2000.
- [36] N. Daneshvar, D. Salari, et A. R. Khataee, « Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 157, n° 1, p. 111-116, avr. 2003.
- [37] W. Chu et C. C. Wong, « The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations », *Water Res.*, vol. 38, n° 4, p. 1037-1043, févr. 2004.
- [38] C. Berberidou, S. Avlonitis, et I. Poullos, « Dyestuff effluent treatment by integrated sequential photocatalytic oxidation and membrane filtration », *Desalination*, vol. 249, n° 3, p. 1099-1106, déc. 2009.
- [39] O. Legrini, E. Oliveros, et A. M. Braun, « Photochemical processes for water treatment », *Chem. Rev.*, vol. 93, n° 2, p. 671-698, mars 1993.
- [40] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, et M. I. Maldonado, « Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 17, n° 4, p. 347-356, août 1998.
- [41] M. Muruganandham et M. Swaminathan, « Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process », *Dyes Pigments*, vol. 68, n° 2-3, p. 133-142, 2006.
- [42] C. Derradji, « Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2012.
- [43] M. N. Ghazzal, « Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO<sub>2</sub> », Metz, 2008.
- [44] R. M. Cornell et U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd, Completely Revised and Extended Edition edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [45] P. S. Sidhu, R. J. Gilkes, R. M. Cornell, A. M. Posner, et J. P. Quirk, « Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids », *Clays Clay Miner.*, vol. 29, n° 6, p. 269-276, janv. 1981.
- [46] D. Beydoun, « Development of a Novel Magnetic Photocatalyst: Preparation, Characterisation and Implication for Organic Degradation in Aqueous Systems », University of New South Wales, 2000.
- [47] M-C. Lu, « Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite », *Chemosphere*, vol. 40, n° 2, p. 125-130, janv. 2000.
- [48] J. Bandara, J. Mielczarski, A. Lopez, et J. Kiwi, « 2. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light: Comparison with titanium oxide », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 34, n° 4, p. 321-333, nov. 2001.

- [49] R. Stramel et J. Thomas, « Photochemistry of iron oxide colloids », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 110, n° 1, p. 121-129, mars 1986.
- [50] N. J. Cherepy, D. B. Liston, J. A. Lovejoy, H. Deng, et J. Z. Zhang, « Ultrafast Studies of Photoexcited Electron Dynamics in  $\gamma$ - and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Semiconductor Nanoparticles », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 5, p. 770-776, janv. 1998.
- [51] C. Richard, F. Bosquet, et J.-F. Pilichowski, « Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 108, n° 1, p. 45-49, juill. 1997.
- [52] P. Mazellier et M. Bolte, « Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 132, n° 1-2, p. 129-135, mars 2000.
- [53] P. Mazellier, « Dégradation de polluants organiques photoinduite par le fer(III) en solution aqueuse », BLAISE PASCAL, 1997.
- [54] S. N. Frank et A. J. Bard, « Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders », *J. Phys. Chem.*, vol. 81, n° 15, p. 1484-1488, juill. 1977.
- [55] S. Chatterjee, S. Sarkar, et S. N. Bhattacharyya, « Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 81, n° 3, p. 199-203, août 1994.
- [56] C. Kormann, D. W. Bahnemann, et M. R. Hoffmann, « Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 48, n° 1, p. 161-169, juill. 1989.
- [57] R. Valentine et H. Wang, « Iron Oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide », *J. Environ. Eng.*, vol. 124, n° 1, p. 31-38, janv. 1998.
- [58] J. X. Ravikumar et M. D. Gurol, « Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, n° 3, p. 394-400, mars 1994.
- [59] S.-H. Kong, R. J. Watts, et J.-H. Choi, « Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide », *Chemosphere*, vol. 37, n° 8, p. 1473-1482, oct. 1998.
- [60] H.-H. Huang, M.-C. Lu, et J.-N. Chen, « Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides », *Water Res.*, vol. 35, n° 9, p. 2291-2299, juin 2001.

# Chapitre V

## Activation du minerai naturel par le $\text{H}_2\text{O}_2$ et par l'acide oxalique

En termes d'efficacité à photoinduire la dégradation du 1-NP, nous avons constaté que le rendement de MN est faible par rapport à celui de  $\text{TiO}_2$ . En effet une disparition d'environ 72,12% du substrat est obtenue au bout de 180 minutes avec  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}_2\text{O}_3$  par contre une disparition de 99,94% est obtenu avec  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ . Cette disparition représente en réalité une combinaison d'un ensemble de phénomènes concomitants et qui se passent dans des intervalles de temps bien différents. Pour améliorer la cinétique de disparition du 1-NP par le MN, nous avons introduit un activateur tel que le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), les acides carboxyliques. Il s'est avéré que l'acide oxalique est meilleur que tous les acides carboxyliques testés.

Ces derniers permettent de générer des radicaux hydroxyle, par un mécanisme de dissolution réductrice du MN en libérant des ions ferreux dans la solution. La coexistence de ces ions avec le peroxyde d'hydrogène dans la solution va donner la réaction de Fenton. Par ailleurs, en plus de la génération d'ions ferreux, le MN pourrait oxyder des substances organiques en raison de son effet catalytique à sa surface [1], [2]. Le couplage du rayonnement ultra-violet et l'oxyde de Fe(III) avec le peroxyde d'hydrogène ou l'acide oxalique donnera le like-photo-Fenton qui améliore nettement l'efficacité du système.

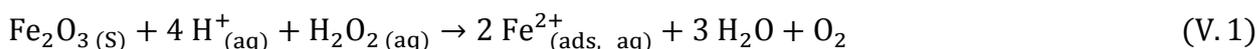
Il y a lieu de mentionner que le choix de ces activateurs est justifié par le fait que ces derniers peuvent se trouver naturellement dans l'environnement.

## V.1. Activation du minerai naturel par le peroxyde d'hydrogène

### V.1.1. Etude du système MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en absence de lumière

L'utilisation des oxy(hydroxy)des de fer(III) avec le peroxyde d'hydrogène a été prouvée efficace pour oxyder des composés organiques en raison de la catalyse à la surface des oxy(hydroxy)des de fer et la génération d'ion ferreux [3].

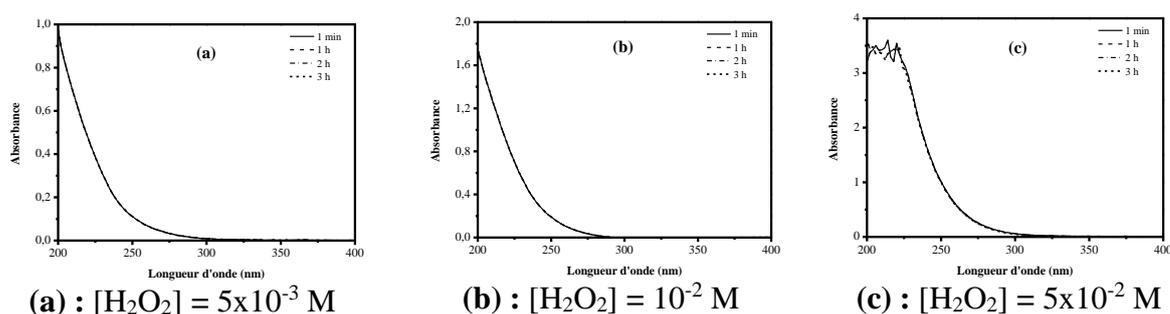
Dans le système oxyde de fer / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le Fe(II) est généré par dissolution réductrice de l'oxyde de fer [4].



Pour mettre en évidence la dissolution du minerai naturel en présence du peroxyde d'hydrogène, nous avons suivi l'évolution spectrale du mélange par spectrophotométrie UV- visible à l'obscurité et à 20°C. Durant ce travail, nous avons maintenu la concentration du MN constante (1 g L<sup>-1</sup>) et nous avons fait varier la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 5×10<sup>-3</sup> M – 5×10<sup>-2</sup> M. L'influence du pH a été similairement étudiée. La formation du Fe(II) a été également suivie dans le système MN/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline.

#### V.1.1.1. Dissolution du MN en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH libre (8,3)

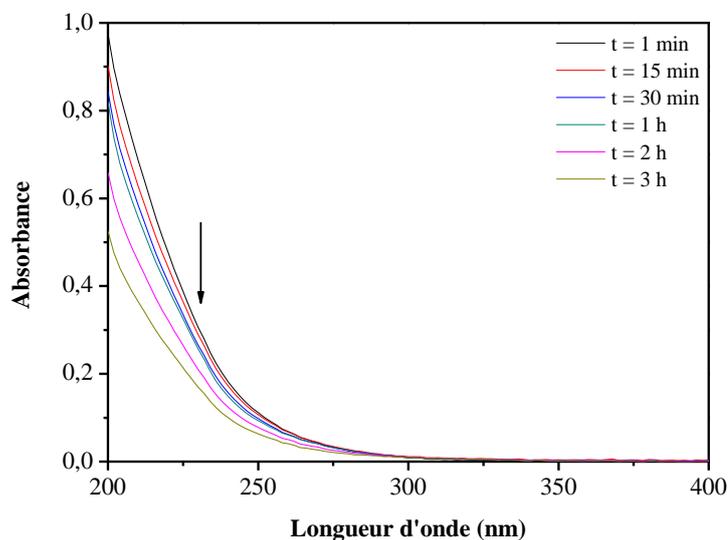
Le suivi de la dissolution du MN en présence du peroxyde d'hydrogène par spectrophotométrie UV-Visible à l'obscurité et à pH libre ≈ 8,3 (figure V.1) ne montrent aucune évolution décelable dans l'intervalle de temps étudié ce qui révèle l'absence de Fe(III) dissous pour la gamme de concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilisée.



**Figure V.1** : Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'évolution du spectre UV-Visible du mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – MN à l'obscurité et à pH libre ≈ 8,3.

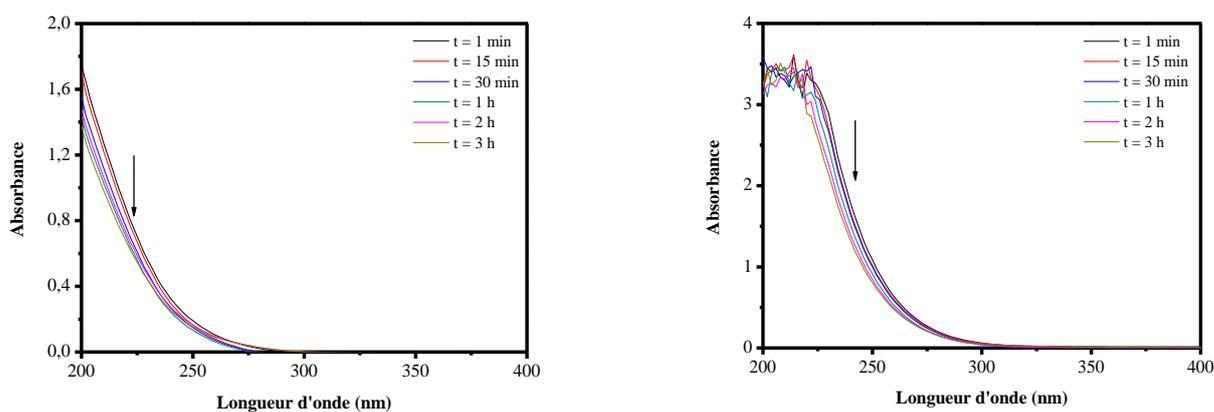
### V.1.1.2. Dissolution du MN en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH acide (pH = 2,5)

Nous avons acidifié le milieu à pH = 2,5, une faible diminution du spectre durant 3 heures est observée (figure V.2), ce qui confirme une faible décomposition du peroxyde d'hydrogène par le MN pour former un complexe de surface établi par de nombreux auteurs [5].



**Figure V.2** : Evolution du spectre UV-Visible du mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – MN ( $5 \times 10^{-3}$  M,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) à l'obscurité et à pH = 2,5.

L'effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été également étudié et montre que le phénomène est similaire au cas précédent figure V.3.



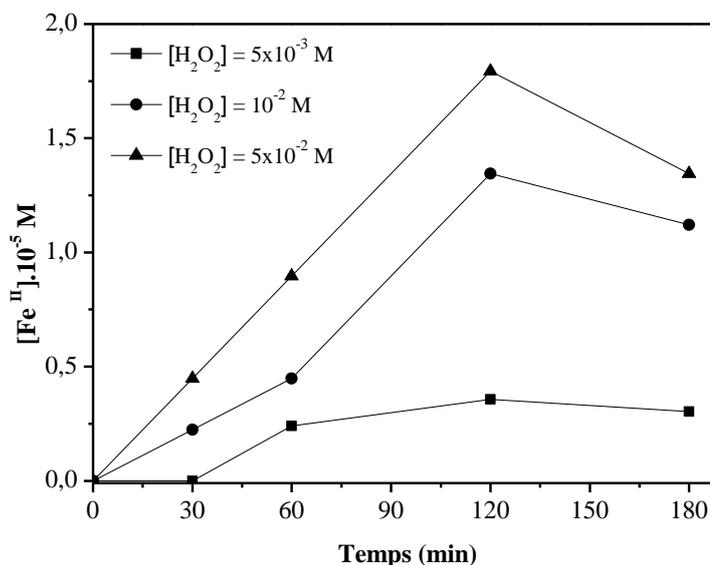
**(a)** :  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$

**(b)** :  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$

**Figure V.3** : Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'évolution du spectre UV-Visible du mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – MN à l'obscurité et à pH = 2,5.

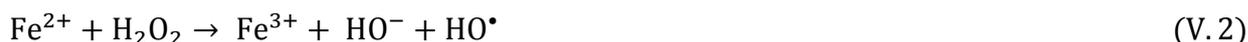
### V.1.1.3. Le dosage de Fe(II)

Nous avons également suivi la formation de Fe(II) lors de l'évolution thermique du mélange (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – MN) pendant 3 heures à pH 2,5, les concentrations obtenues sont très faibles (figure V.4). Les concentrations de Fe(II) même si elles restent faible, dépendent de la concentration du peroxyde. Ceci peut être attribué à la réoxydation du Fe(II) en présence du peroxyde d'hydrogène.



**Figure V.4** : Formation de Fe(II) dans le mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – MN à différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH = 2,5.

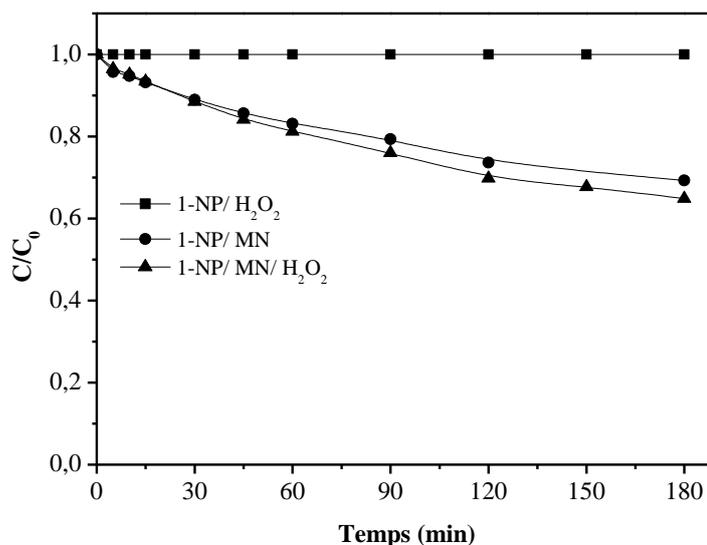
En effet, il est connu que le peroxyde d'hydrogène peut éventuellement oxyder le Fe(II) en Fe(III) selon la réaction



La présence de Fe(II) dans les solutions avec des concentrations très faibles (0,2 x 10<sup>-5</sup> M – 1,8 x 10<sup>-5</sup> M) signifie que le MN se dissout en milieu acide. On peut donc en présence du peroxyde d'hydrogène envisager le fenton dans ces conditions.

### V.1.2. Etude thermique du système 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Pour faire apparaître l'efficacité du processus thermique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure l'oxydation directe par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contribue à la dégradation du 1-NP dans nos conditions expérimentales. Pour cela nous avons suivi l'évolution du mélange 1-NP – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 10<sup>-2</sup> M) à l'obscurité et à température ambiante à pH=6 (figure V.5).



**Figure V.5 :** Cinétique de disparition du 1-NP lors de la réaction thermique dans les mélanges  
 1-NP – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 10<sup>-2</sup> M),  
 1-NP – MN (10<sup>-4</sup> M, 1 g L<sup>-1</sup>),  
 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1 g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M).

Les résultats obtenus montrent que le 1-NP ne subit aucune oxydation en présence du peroxyde d'hydrogène. La réaction thermique du peroxyde d'hydrogène sur le 1-NP sera donc négligée devant la réaction photochimique. Par ailleurs le suivi de la réaction thermique du système 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> montre que l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accélère légèrement la réaction de dégradation du 1-NP, ce qui conduit à la réaction de Fenton.

Au cours de la réaction thermique, les taux de disparition du 1-NP obtenus après 3 heures dans les trois systèmes : 1-NP – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1-NP – MN, 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sont consignés dans le tableau V.1.

**Tableau V.1 :** Taux de disparition du 1-NP après 3 heures de réaction dans les différents systèmes étudiés.

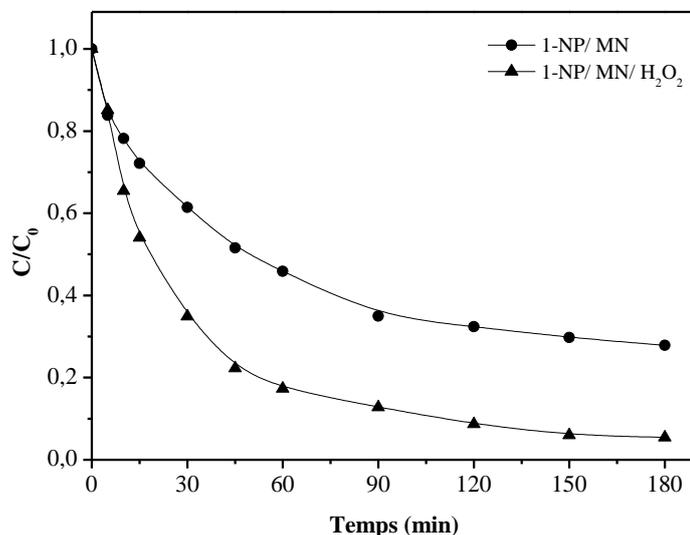
Système	1-NP – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1-NP – MN	1-NP – MN – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Taux de disparition (%)	0	30,7	35,1

Les résultats obtenus dans les différents systèmes étudiés montrent que :

- La présence du peroxyde d'hydrogène améliore légèrement la réaction de dégradation.
- La dégradation du substrat en absence de lumière reste faible.

### V.1.3. Etude photochimique du système 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nous avons suivi la disparition du 1-NP dans le système 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M) sous excitation directe à 365 nm en lumière monochromatique.



**Figure V.6 :** Disparition du 1-NP lors de l'irradiation à 365 nm des systèmes 1-NP – MN et 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M) à pH libre, T = 20±1 °C.

Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout du peroxyde d'hydrogène en présence de la lumière améliore nettement la cinétique de la réaction photochimique. En effet une disparition de 94,6% du 1-NP est atteinte au bout de 3 heures alors qu'en son absence elle ne dépasse pas 72,1% (figure V.6). Cela est dû à la décomposition du peroxyde d'hydrogène sur la surface du MN pour générer des radicaux hydroxyle. Le taux de dégradation du 1-NP le plus élevé a été observé au cours des premières 60 minutes de la réaction, ce qui signifie que la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène se fait avec une grande vitesse.

Un mécanisme pour expliquer la formation des radicaux  $\cdot\text{OH}$  à la surface des oxydes de fer a été proposé par **W. P. Kwan** (équations V.3 à V.5) [5]. L'étape cinétiquement limitante est l'adsorption du peroxyde d'hydrogène à la surface des oxydes de fer ainsi que la formation du complexe  $\equiv\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. V.3). Dans ce cas la vitesse de production des  $\cdot\text{OH}$  est proportionnelle à la concentration du peroxyde d'hydrogène adsorbé à la surface.

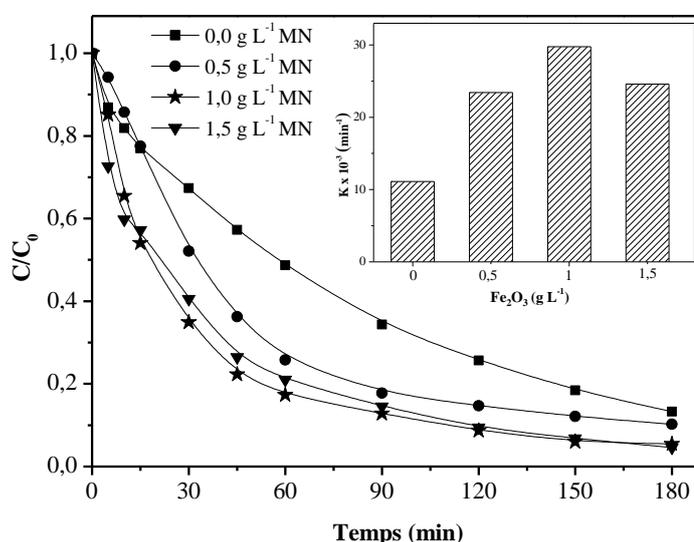


### V.1.3.1. Influence de la concentration initiale du MN

L'influence de la concentration initiale du MN sur la cinétique de photodégradation du 1-NP ( $10^{-4}$  M) en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $10^{-2}$  M) a été étudiée en utilisant différentes concentrations allant de 0,5 à 1,5 g L<sup>-1</sup>. Les cinétiques de disparition du 1-NP sont représentées sur la figure V.7.

Il est intéressant de noter qu'en augmentant la concentration initiale du MN, la vitesse initiale décroît jusqu'à atteindre une valeur limite au-delà de laquelle on observe un ralentissement voire une inhibition du processus de dégradation comme le montre la figure V.7.

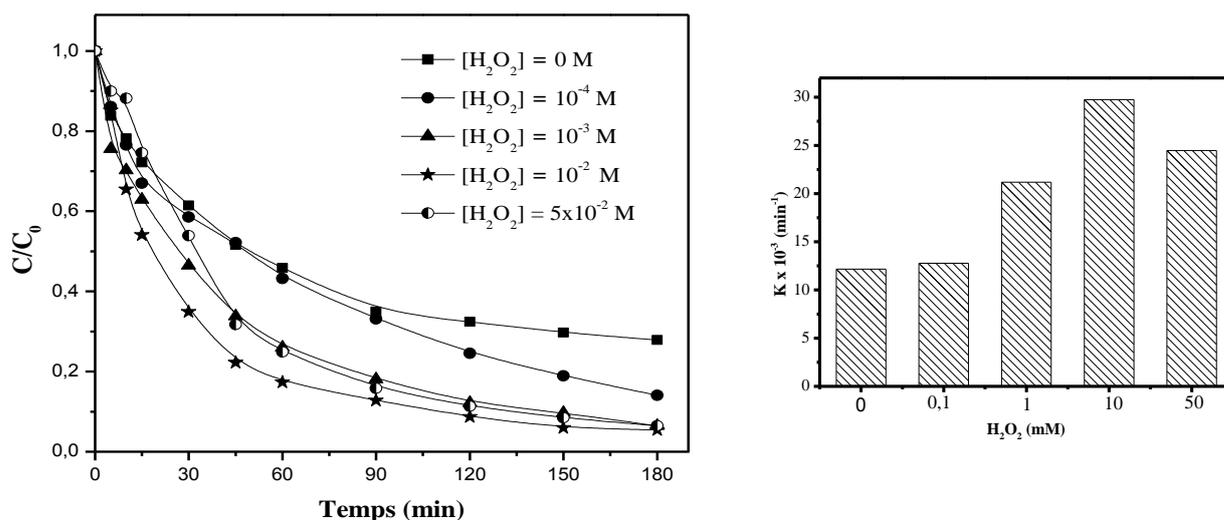
On peut noter que la masse optimale est égale à 1 g L<sup>-1</sup>. En photocatalyse, au-dessus de cette valeur, la masse du catalyseur peut avantager l'agrégation des particules et inhiber la transmission des photons.



**Figure V.7 :** Influence de la concentration initiale du MN sur la cinétique de photodégradation du 1-NP dans le système 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $10^{-4}$  M,  $1\text{ g L}^{-1}$ ,  $10^{-2}$  M) à pH libre,  $T = 20 \pm 1$  °C.

### V.1.3.2. Influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène

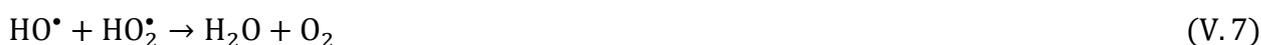
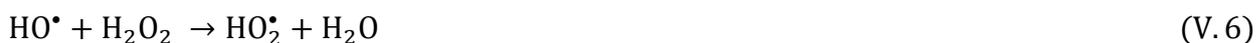
La figure V.8 montre l'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations sur la cinétique de disparition du 1-NP lors de l'irradiation à 365 nm.



**Figure V.8** : Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la photodégradation du 1-NP dans le système 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 0 < [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] < 5x10<sup>-2</sup> M) à pH libre, T = 20±1 °C.

La vitesse de dégradation du 1-NP s'amplifie en augmentant la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à atteindre une certaine valeur limite obtenue pour une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Au-delà de cette concentration on observe un ralentissement du processus de dégradation. **Wu et al** ont également trouvé que la dégradation de DMSO en présence de la goethite a été considérablement améliorée en augmentant le dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à 2,9 x10<sup>-1</sup> M [6].

Pour la concentration la plus élevée en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5x10<sup>-2</sup> M), on a constaté un phénomène d'inhibition qui peut être expliqué, par l'effet piègeur de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vis-à-vis des radicaux <sup>•</sup>OH en formant les radicaux hydroperoxyde selon les réactions (V.6) et (V.7) [7]. Ces derniers sont connus comme des espèces présentant une plus faible réactivité comparativement aux radicaux <sup>•</sup>OH.

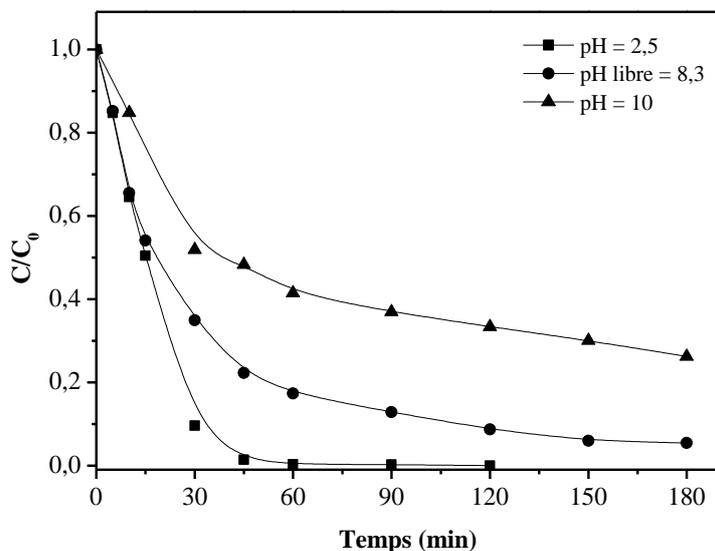


### V.1.3.3. Influence du pH initial

En général la solubilité des oxydes de Fe(III) dans l'eau pure est extrêmement faible, mais leur dissolution est accélérée par les acides forts [8]. Pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre, nous avons donc entrepris une étude pour voir si une modification est parvenue sur le déroulement de la réaction photochimique.

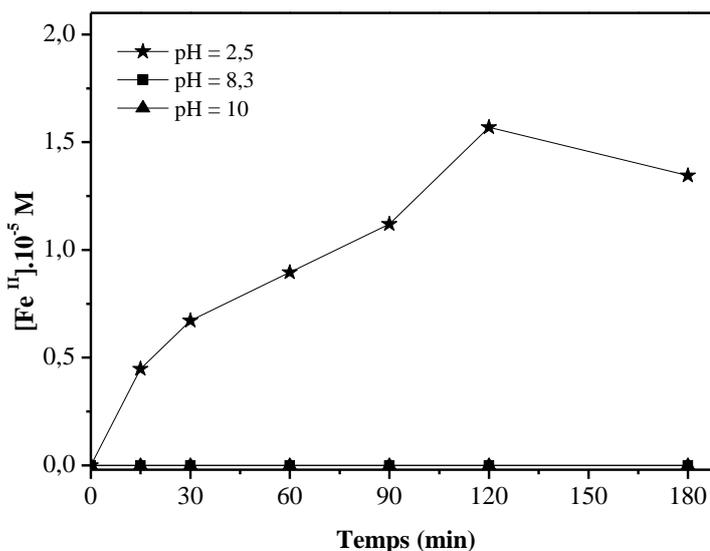
Les mélanges 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M) à pH = 2,5, pH = 8,3 et pH = 10 ont été irradié à 365 nm. Les résultats expérimentaux obtenus reportés dans la figure V.9 montrent que le pH acide semble avoir un effet positif sur la dégradation du 1-NP. En effet à pH 2,5, 100% de

dégradation est obtenue au bout de 2 heures d'irradiation alors que cette dégradation n'est plus que d'environ 91% à pH libre du mélange (8,3) pour le même temps d'irradiation.



**Figure V.9** : Effet du pH sur la disparition du 1-NP dans le système 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M), λ<sub>irr</sub> = 365 nm, T = 20±1 °C.

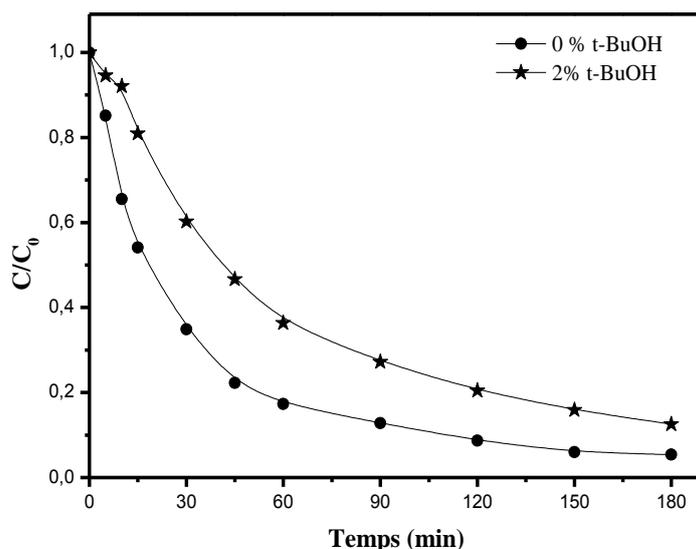
A pH acide les ions ferreux en solution, espèces formés à partir de la photodissolution de l'oxyde de fer naturel, sont à l'origine de cette amélioration. Donc à cette valeur de pH on assiste à une dégradation du 1-NP à la surface du MN et en solution d'où une source supplémentaire des radicaux hydroxyle. Ce résultat est confirmé par le suivi de la formation du Fe(II) au cours de l'irradiation des mélanges, par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline, qui montre la formation de cet élément qu'à pH acide (2,5) figure V.10.



**Figure V.10** : Formation du Fe(II) lors de l'irradiation à 365nm dans le mélange 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M) à différents pH.

#### V.1.3.4. Mise en évidence de la contribution des radicaux HO<sup>•</sup> : Influence du tertibutanol

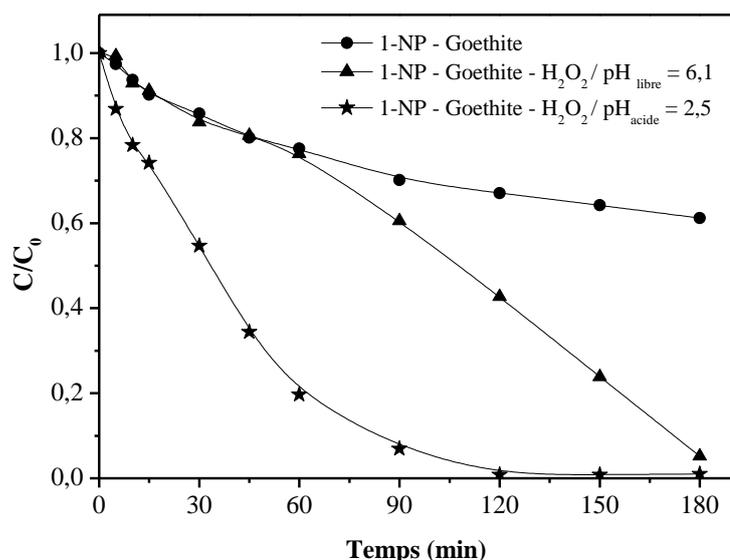
Dans le but d'étudier la participation de l'espèce <sup>•</sup>OH dans le processus de photodégradation, une solution contenant un mélange 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M) a été irradiée en présence du tertibutanol (t-BuOH) pris à 2% (v/v). L'addition du tertibutanol, utilisé comme piège à radicaux hydroxyle inhibe la réaction photochimique (figure V.11), Cette inhibition bien qu'elle ne soit pas totale permet de mettre en évidence l'implication d'espèces radicalaires intervenant dans le processus.



**Figure V.11** : Cinétique de photodégradation du 1-NP dans le mélange 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M) en présence et en absence du tertibutanol, T = 20±1 °C.

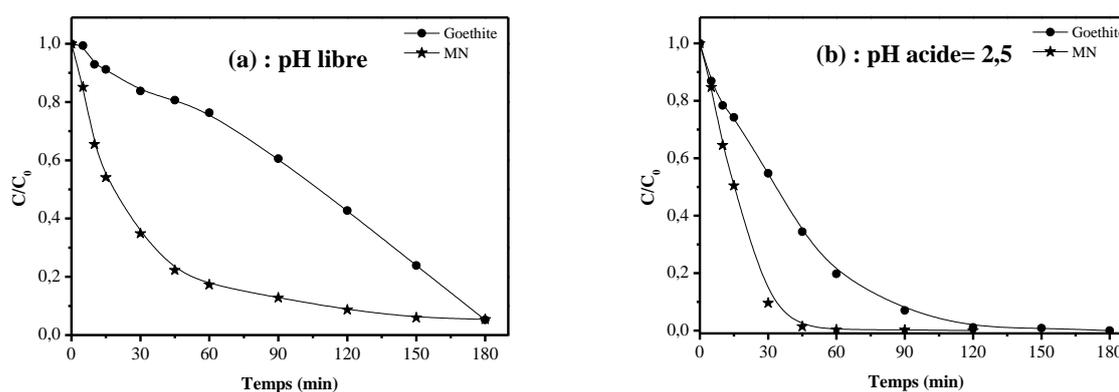
#### V.1.3.5. Influence de la nature de l'oxy(hydroxy)de de fer(III)

Pour faire une étude comparative avec le système précédent, nous avons suivi dans les mêmes conditions la dégradation du 1-NP dans le mélange 1-NP–Goethite–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M). Il ressort des cinétiques de disparition que la présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> améliore nettement le rendement de la réaction photochimique. Par ailleurs en travaillant en milieu acide la cinétique de la réaction est plus rapide (figure V.12) et le polluant est disparu complètement au bout de 180 min. Ce résultat est en accord avec la théorie qui stipule que le photo-Fenton est optimal à pH acide voisin de 3.



**Figure V.12** : Disparition du 1-NP lors de l'irradiation à 365 nm de mélanges 1-NP – Goethite ( $10^{-4}$  M,  $1\text{ g L}^{-1}$ ) en absence et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $10^{-2}$  M), T =  $20\pm 1$  °C.

La comparaison de ce résultat avec celui obtenu en présence du MN (hématite minérale), montre que les deux oxy(hydroxy)des de fer sont efficaces. Cependant, la dégradation du 1-NP est moins rapide en présence de la goethite à pH libre (figure V.13 a). **Huang et al.** [9] ont également trouvé que l'efficacité de l'oxydation du 2-chlorophenol en présence du peroxyde d'hydrogène avec les trois oxydes de fer utilisés se classent dans l'ordre suivant : Hematite > Goethite > Ferrihydrite. Ces chercheurs ont indiqué que l'efficacité catalytique pour la décomposition du polluant organique dépend des caractéristiques spécifiques des oxydes de fer (surface spécifique et  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ).



**Figure V.13** : Cinétiques de disparition du 1-NP lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges :  
 1-NP – Goethite – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $10^{-4}$  M,  $1\text{ g L}^{-1}$ ,  $10^{-2}$  M) à  $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,1$  et à  $\text{pH} = 2,5$ .  
 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $10^{-4}$  M,  $1\text{ g L}^{-1}$ ,  $10^{-2}$  M),  $\text{pH}_{\text{libre}} = 8,3$  et à  $\text{pH} = 2,5$ .

En travaillant à pH acide, le même phénomène a été observé (figure V.13 b), le MN reste la phase la plus rapide. Il convient également de signaler que la réaction est améliorée par l'abaissement du pH avec les deux oxy(hydroxy)des de fer.

L'accélération de la disparition du 1-NP par le procédé oxyde de fer / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV en milieu acide est attribuée à la production d'une source supplémentaire des radicaux <sup>•</sup>OH, en effet il a été rapporté que la vitesse de formation des radicaux <sup>•</sup>OH dépend de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de la nature d'oxyde de fer [10] et du pH [11].

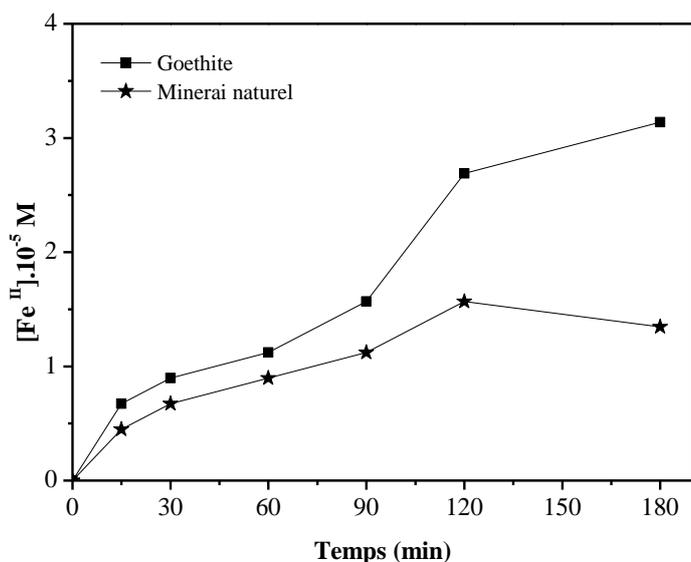
Parallèlement, La formation du Fe(II) a été également suivie au cours de l'irradiation des mélanges. Le tableau V.2 montre la quantité soluble formé de cet élément après 2 heures de traitement.

**Tableau V.2** : Formation de Fe<sup>2+</sup> soluble du MN et de la goethite traité avec 10<sup>-2</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> après 2 heures.

Oxy(hydroxy)de de Fe(III)	MN		Goethite	
	pH = 2,5	pH <sub>libre</sub> = 8,3	pH = 2,5	pH <sub>libre</sub> = 6,1
La concentration du Fe <sup>2+</sup> soluble (M)	1,6 x 10 <sup>-5</sup>	N'est pas détecté	2,7 x 10 <sup>-5</sup>	N'est pas détecté

Les courbes illustrant les cinétiques de formation de cet élément (figure V.14) ont des valeurs plus élevées en présence de la goethite pourtant la photodégradation du 1-NP est plus rapide en présence d'hématite naturelle. Ce résultat indique que la quantité de Fe<sup>2+</sup> dissoute n'est pas un facteur limitant par rapport à l'activité des oxydes de fer de différentes structures cristallines dans le système oxyde de fer/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Le groupe de Zhao a également signalé que dans le système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/oxyde de fer, différents oxydes de fer, avec presque la même concentration de fer total dissoute, ont montré différentes photoactivité vers la dégradation du mordant jaune 10 [12].

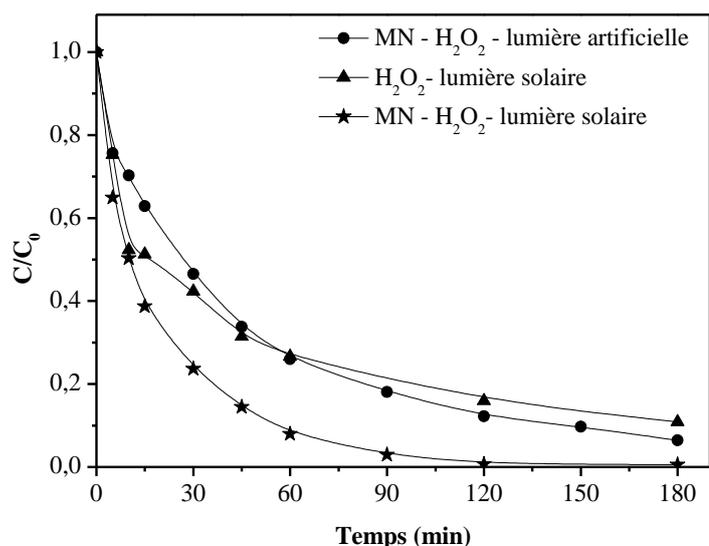
Les mécanismes exacts qui déterminent l'activité de différents oxydes de fer peuvent comporter des caractères de leurs surfaces spécifiques et des propriétés spécifiques des polluants qui doivent être explorées dans des recherches ultérieures.



**Figure V.14** : Formation du Fe(II) soluble du MN et de la goéthite traité avec 10<sup>-2</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> après 2 heures à pH = 2,5.

#### V.1.3.6. Exposition en lumière naturelle

Après avoir étudié la transformation du 1-NP en présence du MN et du peroxyde d'hydrogène sous irradiation artificielle monochromatique (365 nm), nous avons procédé à la même étude dans des conditions naturelles d'irradiation. Pour se faire nous avons exposé le mélange 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-3</sup> M) à la lumière solaire au mois de juin 2013. La température était de l'ordre de 34 °C et le flux photonique est égal à 1,692 mW.cm<sup>-2</sup>. Les cinétiques de disparition du 1-NP dans ces conditions sont représentées sur la figure V.15.

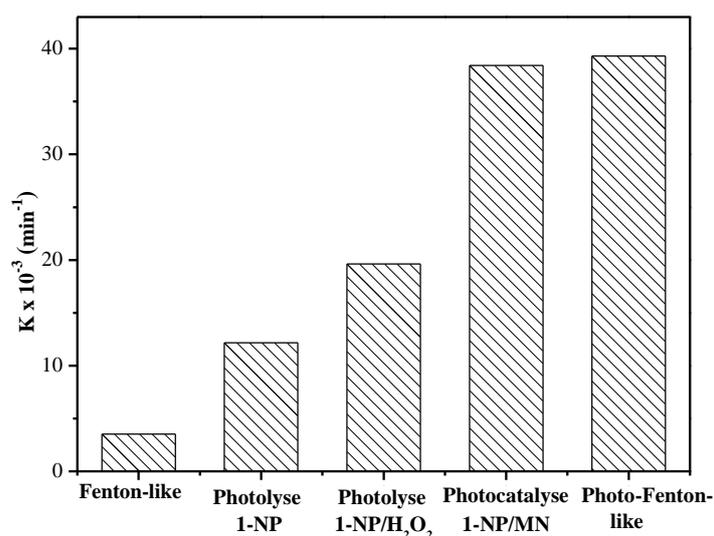


**Figure V.15** : Cinétiques de dégradation du 1-NP dans le mélange 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-3</sup> M) sous irradiation naturelle et artificielle, pH ≈ 8,3.

L'examen de la figure V.15 montre que le taux d'abattement du 1-NP est de 89,1% en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul et environ 99,4% dans le système MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au bout de 3 heures d'irradiation. Sous irradiation artificielle le taux d'abattement est de 93,6% pour le même temps d'irradiation. L'application du rayonnement solaire a permis un taux de dégradation du 1-NP plus élevé que la lumière artificielle aux conditions étudiées. Donc, à partir de cette analyse, il est évident que les deux systèmes MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – UV et MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – lumière solaire ont la capacité d'éliminer le 1-NP. Cependant, l'emploi de la lumière solaire bénéficie la dégradation du 1-NP par rapport à la lampe UV. Bien que du point de vue économique, l'utilisation de la lumière solaire pourrait être une bonne alternative à la dégradation des polluants organiques.

### V.1.3.7. Comparaison de l'efficacité des procédés sous irradiation solaire

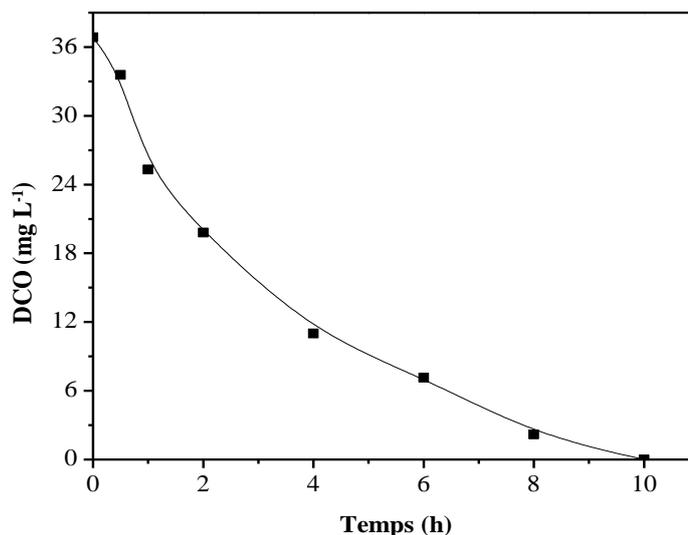
Afin de confirmer encore l'effet positif du peroxyde d'hydrogène sur le processus de photo-Fenton-like hétérogène et l'efficacité du MN comme photocatalyseur, une comparaison entre différents procédés a été menée pour la dégradation du 1-NP sous irradiation solaire. Nous avons pris les conditions suivantes, la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est de 10<sup>-3</sup> M, celle du MN est de 1,5 g L<sup>-1</sup> et les constantes de vitesse sont prises après 3 heures de réaction. D'après les résultats présentés sur la figure V.16, la meilleure dégradation du 1-NP a été réalisée dans le système MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – lumière solaire. Ce résultat montre l'efficacité du système utilisant directement des matières naturelles, l'oxyde de fer et le peroxyde d'hydrogène ainsi que l'énergie solaire pour décomposer les polluants organiques.



**Figure V.16** : Cinétiques de dégradation du 1-NP sous différents processus lors de l'irradiation naturelle. [1-NP]<sub>0</sub> = 10<sup>-4</sup> M; [MN] = 1,5 g L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10<sup>-3</sup> M; T = 40±4 °C.

### V.1.3.8. Minéralisation du 1-NP

La minéralisation du 1-NP dans le mélange 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M) est étudiée par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). La figure V.17 révèle des taux de minéralisation satisfaisant. Suite à l'irradiation, le taux d'abattement de la DCO augmente significativement pour atteindre 100% après 10 heures de traitement.



**Figure V.17** : Evolution de la DCO en fonction du temps dans le système 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> M) à 365 nm, T = 20±1 °C.

### V.1.3.9. Conclusion

La photodégradation du 1-NP induite par le minerai naturel peut être améliorée par addition du peroxyde d'hydrogène à une concentration optimisée à 10<sup>-2</sup> M. Ceci est lié à la production des radicaux <sup>•</sup>OH responsables de l'oxydation plus rapide de la matière organique. Par ailleurs l'augmentation progressive de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au-delà de la valeur optimale inhibe la dégradation.

Le système étudié à différent pH montre que la réaction présente un optimum obtenu pour une valeur du pH = 2,5. Cependant le processus reste efficace et réalisable à pH = 8,3 comme à pH = 2,5. Ceci suggère que la photocatalyse en milieu hétérogène en présence des oxydes de fer peut surmonter l'inconvénient d'une gamme étroite de pH de la réaction de photo-Fenton classique.

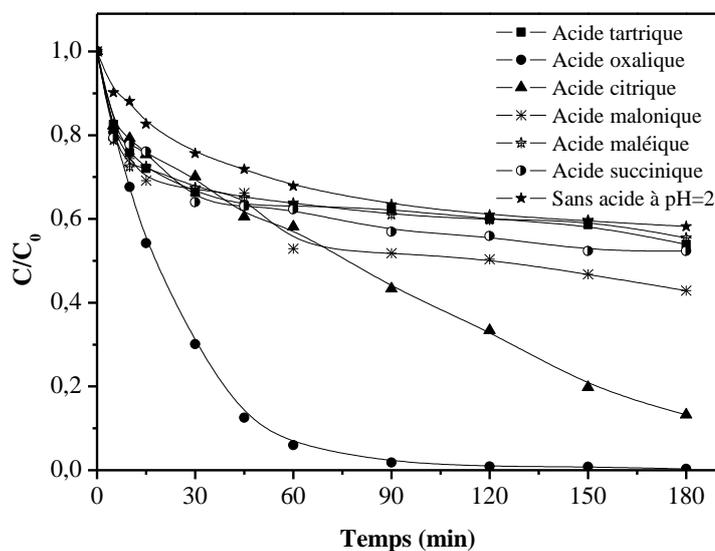
Les résultats ont également montré que l'utilisation de la lumière solaire dans le processus 1-NP – MN – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est bénéfique, un taux de dégradation de 99,4% a été obtenu face à un taux de 93,6% en lumière artificiel.

## V.2. Activation du MN par les acides carboxyliques

La littérature mentionne plusieurs travaux sur l'élimination des contaminants dans les systèmes rayonnement UV – fer – carboxylate. Ainsi, l'acide oxalique, citrique et tartrique ont été utilisés dans le système UV – Fe(III) afin d'améliorer l'élimination de divers polluants organiques tels que les colorants, les herbicides, le benzène, etc..., à travers la formation et la photodécomposition des complexes de fer – carboxylate qui améliorent la génération des radicaux libres oxydants [13–16]. Ces processus sont d'un grand intérêt car les acides carboxyliques, tel que l'acide oxalique, sont généralement des produits intermédiaires issus de l'oxydation des polluants organiques en solution aqueuse par les radicaux hydroxyle [17]. En outre, l'utilisation des oxydes de fer comme photocatalyseurs est recommandé en raison de leur abondance sur la terre.

### V.2.1. Photodégradation du 1-NP dans le système MN – carboxylate

Pour mettre en évidence l'implication des acides carboxyliques dans la phototransformation réductrice du 1-NP en présence du MN, nous avons irradié à 365nm les mélanges 1-NP – MN ( $10^{-4}$  M,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) contenant différents acides carboxyliques (1 mM), y compris l'acide oxalique, citrique, tartrique, succinique, malonique et maléique séparément (figure V.18).



**Figure V.18** : Effet des acides carboxyliques en présence du MN ( $1 \text{ mM}$ ,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) sur la dégradation du 1-NP ( $10^{-4}$  M) à 365 nm et à pH libre,  $T = 20 \pm 1$  °C.

En comparant les cinétiques de photodégradation du 1-NP dans le mélange 1-NP – MN en présence et en absence des acides carboxyliques, il s'avère que la vitesse de dégradation est plus rapide en présence de ces derniers et croît dans le sens acide maléique < tartrique < succinique < malonique < citrique << oxalique avec des taux de dégradation de 44,6%, 46,1%, 47,7%, 57,1%,

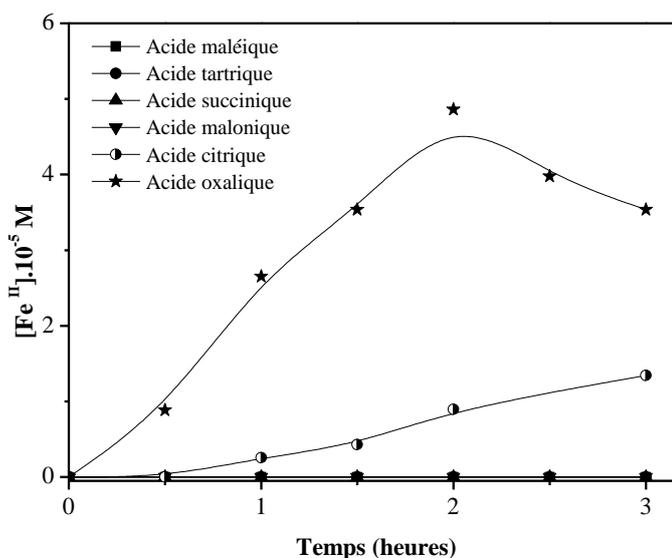
86,8% 99,7 respectivement. L'effet des différents acides carboxyliques s'explique en tenant compte de leur acidité et de leur capacité de former des complexes de Fe(III).

Selon la littérature, l'agent idéal pour former des complexes avec les oxydes de fer(III), favorisant la dissolution de ces derniers, devrait être un acide fort ayant un anion qui est un bon ligand pour le Fe(III). Le composé qui se rapproche de ces exigences est l'acide oxalique qui présente une acidité modérée ( $pK_{a1} = 1,25$ ;  $pK_{a2} = 4,27$ ) et forme des complexes de Fe(III) de grande stabilité (ayant des constantes de stabilité  $\beta_1 = 7,53$ ;  $\beta_2 = 13,64$  et  $\beta_3 = 18,49$ ) [18], [19].

La formation et la photodécomposition des complexes de fer(III) – carboxylate mènent à la génération des espèces radicalaires oxydantes qui améliorent la dégradation du 1-NP.

### V.2.2. Formation du fer(II)

Le Fe(II) provenant de la photoréduction des complexes de Fe(III) a été également suivi lors de l'irradiation des mélanges par dosage complexométrique à l'ortho-phénanthroline.



**Figure V.19** : formation de Fe(II) dans le mélange 1-NP – MN – acides carboxyliques ( $10^{-4}$  M,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mM}$ ) lors d'irradiation à  $365 \text{ nm}$  et à pH libre,  $T = 20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

D'après la figure V.19 on peut observer que la concentration du Fe<sup>2+</sup> dissout dépend fortement de la nature des acides utilisés. La photodissolution du MN a été provoquée surtout en utilisant l'acide oxalique où la concentration du Fe<sup>2+</sup> augmente au fur et à mesure que la réaction évolue jusqu'à atteindre un maximum de  $4,9 \times 10^{-5} \text{ M}$  au bout de 2 heures puis diminue avec l'acide oxalique, le maximum avec l'acide citrique ( $1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) est atteint au bout de 3 heures et continu d'augmenter. Par contre avec les autres acides carboxyliques, les résultats de la formation du Fe(II)

obtenus montrent des valeurs inférieures à la limite de détection. Donc, nous concluons que le Fe(II) dissout est le facteur principal de l'augmentation du taux de phototransformation du 1-NP en présence du MN.

Nous avons observés que l'acide oxalique est le plus efficace parmi les acides étudiés, ce qui nous a amené à réaliser une étude complète sur la dégradation photocatalytique du 1-NP en présence du MN et de cet acide.

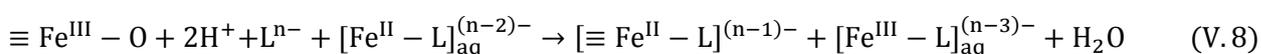
### V.3. Activation du MN par l'acide oxalique

Dans cette partie, Nous avons étudié la dégradation du 1-NP photoinduite par des suspensions d'oxy(hydroxy)des de fer(III) en présence d'acide oxalique. Ce composé est en effet présent en quantité relativement importante dans le compartiment aquatique [20]. Il s'adsorbe facilement à la surface des oxy(hydroxy)des de fer(III) et peut provoquer leur dissolution avec l'intervention de la lumière ou à son absence [20].

Nous avons aussi suivi la dissolution de l'oxyde de fer naturel dans l'acide oxalique en absence et en présence de la lumière ainsi que l'étude de quelques paramètres influençant la dissolution. Cette évaluation a été effectuée à travers le dosage du Fe(II) dans les différents filtrats recueillis après l'attaque par l'acide oxalique.

#### V.3.1. Dissolution du minerai naturel par l'acide oxalique

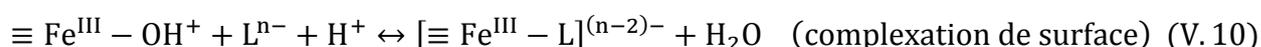
L'acide oxalique est produit dans les sols et les sédiments en grandes quantités par action microbienne [21] et peut aider à la dissolution des oxydes de fer du sol. Les études de la dissolution des oxydes de fer dans les solutions d'acide oxalique ont montré qu'il existe une forte relation entre le taux de dissolution et la production des ions ferreux dans la solution [22]–[25]. Le mécanisme de dissolution a été décrit ailleurs [26] et résumé ci-dessous:



L'équation ci-dessus peut être analysée selon les réactions principales suivantes:

- Génération des centres actifs

La première étape comprend le transfert électrochimique de protons à l'interface oxyde-solution et la formation des complexes de surface.



- Dissolution réductrice des centres actifs

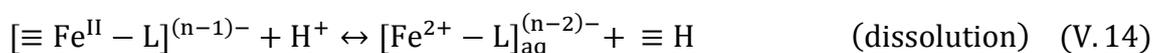
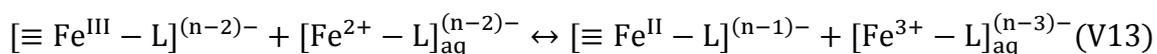
L'adsorption est suivie par dissolution dans un procédé qui est caractérisé par une période d'induction relativement bien définie. Les espèces impliquées dans l'auto-accélération de la réaction de dissolution est l'ion Fe(II), qui, dans le cas où le treillis de Fe(II) existe, est transférée de l'état solide à la solution. En absence d'ions de treillis de Fe(II), la génération des ions Fe(II) en solution est décrite par les réactions suivantes:



La réaction (V.11) est accélérée en présence de la lumière visible en raison du transfert d'électrons photochimique sur la surface des complexes  $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$ -oxalate. La photolyse de  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  a lieu sur une large gamme de longueurs d'onde (région visible et ultraviolet) [23], [24], [27], [28].

- Dissolution autocatalytique des centres actifs

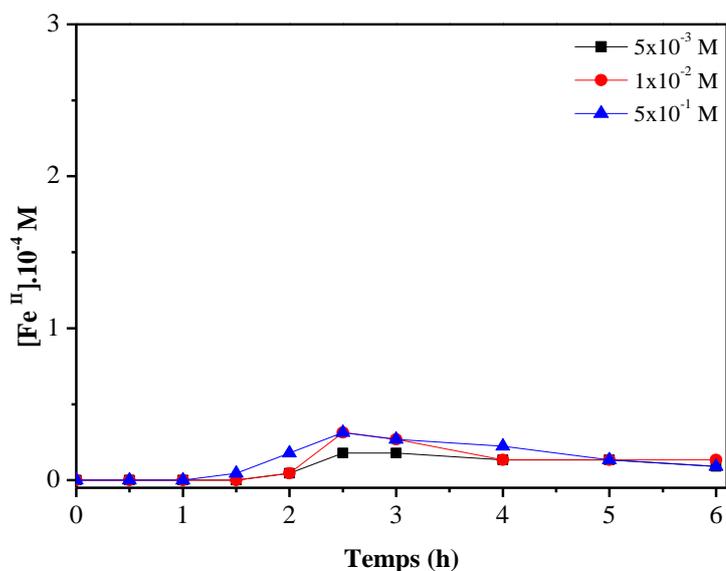
Lorsque l'oxalate ferreux (complexe) formé est suffisant, l'étape de dissolution réductrice secondaire devient active et l'ensemble du processus est accéléré:



On résume que le mécanisme de dissolution est caractérisé par deux étapes distinctes. La première est la période d'induction pendant laquelle les ions ferreux sont générés dans la solution, tandis que la seconde correspond à la période pendant laquelle la dissolution est accélérée par les ions ferreux ayant été produits au cours de la période d'induction [25], [26].

### V.3.1.1. Effet de la concentration de l'acide oxalique

Pour mettre en évidence l'effet de la concentration de l'acide oxalique sur la dissolution du MN en absence de la lumière, une série de solutions contenant 1g L<sup>-1</sup> du minerai d'oxyde de fer et différentes concentrations de l'acide oxalique variant de 5×10<sup>-3</sup> M – 5×10<sup>-1</sup> M sont maintenues sous agitation continue pendant 6 heures en absence de la lumière et à 20 °C (figure V.20).

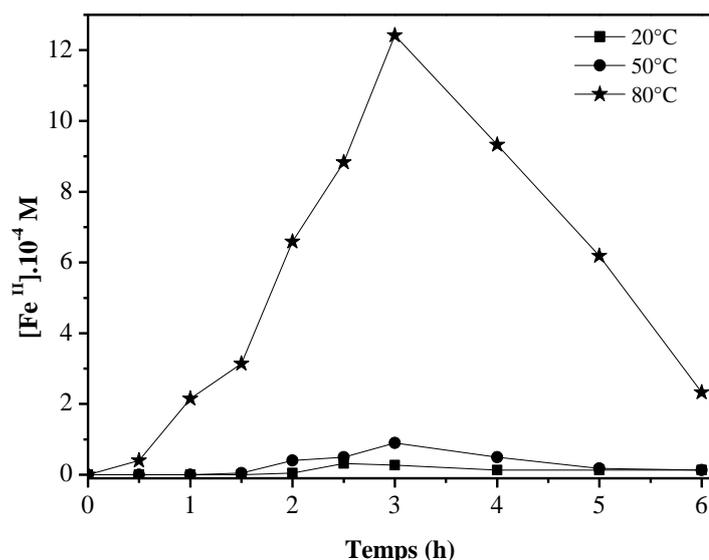


**Figure V.20** : Effet de la concentration de l'acide oxalique sur la dissolution du MN en absence de la lumière et à 20±1 °C.

La présence de Fe(II) dans la solution avec une faible concentration de l'ordre de  $3 \times 10^{-5}$  M même en utilisant une concentration élevée de l'acide oxalique ( $5 \times 10^{-1}$  M, pH = 0,4) signifie que le MN se dissout dans ce milieu en absence de lumière mais en quantités très faibles à 20 °C dans la gamme de concentration d'acide oxalique utilisée. La dissolution du MN est pratiquement indépendante de la concentration en oxalate, ce qui signifie que la concentration en oxalate n'est pas un paramètre significatif pour la dissolution de l'oxyde de fer naturel en absence de lumière. Des résultats similaires ont été obtenus par **Taxiarchou et al** [25] qui ont étudié la dissolution de l'hématite pour des concentrations en acide oxalique variant de 0,1 M – 0,5 M à 80 °C pendant 24 heures.

### V.3.1.2. Effet de la température

Dans le but de voir l'influence de la température sur la dissolution du MN en absence de la lumière, des expériences ont été effectuées à 20°C, 50°C et 80°C avec un pH initial de 2, une concentration initiale en oxalate de  $10^{-2}$  M et avec l'addition de  $1 \text{ g L}^{-1}$  du MN. Les résultats sont présentés sur la figure V.21.



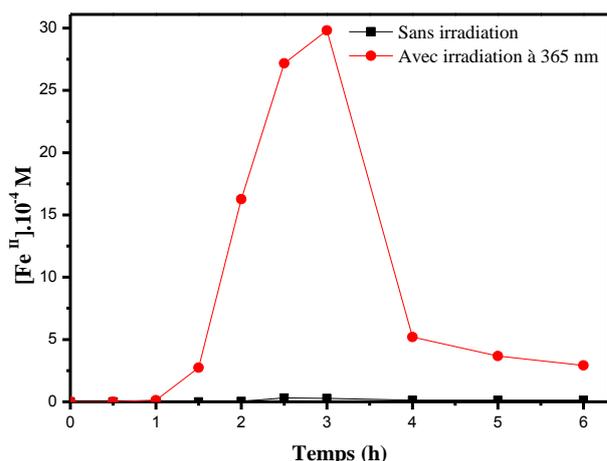
**Figure V.21** : Effet de la température sur la dissolution du MN en absence de la lumière (10<sup>-2</sup> M acide oxalique, pH 2).

A partir de ces résultats, on peut voir que la dissolution du MN est très dépendante de la température. Lors de la première étape du procédé de dissolution, une période d'induction est observée. La durée de cette période diminue lorsque la température augmente et éliminée à 80°C.

Comme la forme de fer existante initialement dans la solution était le fer trivalent (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), on déduit que les ions ferreux sont générés par un mécanisme réductrice. La génération d'ions ferreux au cours des premières 3 heures peut être décrite par les équations V.9 – V.12, qui ont lieu en même temps. La concentration en ions ferreux dans la solution varie entre 0,3×10<sup>-4</sup> M et 1,2×10<sup>-3</sup> M, comme le montre la figure V.21. La diminution de la concentration en Fe<sup>2+</sup> dans la solution après la première étape de dissolution peut être attribuée à la variation dans le mécanisme de réaction. La dissolution autocatalytique prend effet, selon les équations V.13 et V.14, et la génération de Fe<sup>2+</sup> dans la solution cesse graduellement. L'oxygène dissous oxyde les ions Fe<sup>2+</sup>, en abaissant progressivement leur concentration dans la solution. Les résultats de la figure V.21 montrent également que la dissolution du fer est très sensible aux variations de la température, ce qui signifie que la génération d'ions ferreux est un processus hautement consommateur d'énergie.

### V.3.1.3. Effet de la lumière UV

Afin d'étudier l'effet de la lumière UV sur la dissolution du MN, deux tests ont été réalisés à 20 °C, pH = 2, la concentration d'oxalate est de 10<sup>-2</sup> M, en présence de la lumière UV et à l'obscurité (figure V.22).



**Figure V.22** : Dissolution du MN à l'obscurité et en présence de la lumière UV<sub>365nm</sub> (10<sup>-2</sup> M acide oxalique, pH 2 et à 20±1 °C).



**Figure V.23** : Photodissolution du MN (Fe<sup>2+</sup>) à 365nm (10<sup>-2</sup> M acide oxalique, pH 2 et à 20±1 °C).

Les résultats obtenus en absence d'irradiation, montrent que la dissolution du MN est très faible (de l'ordre de 3×10<sup>-5</sup> M) ce qui reste négligeable devant la photodissolution (3×10<sup>-3</sup> M). Ce processus implique la réduction photochimique du fer trivalent en fer bivalent. Donc la lumière UV est responsable de la production de l'agent de dissolution active. Outre cela, en présence de la lumière UV, la période d'induction est d'environ 1 heure suivie d'une période accélérée, tandis qu'à l'obscurité la période d'induction est de 2 heures. Cette observation confirme que la réaction qui a lieu au cours de la période d'induction est un processus très consommateur d'énergie.

### V.3.2. Photodissolution du minerai naturel par l'acide oxalique

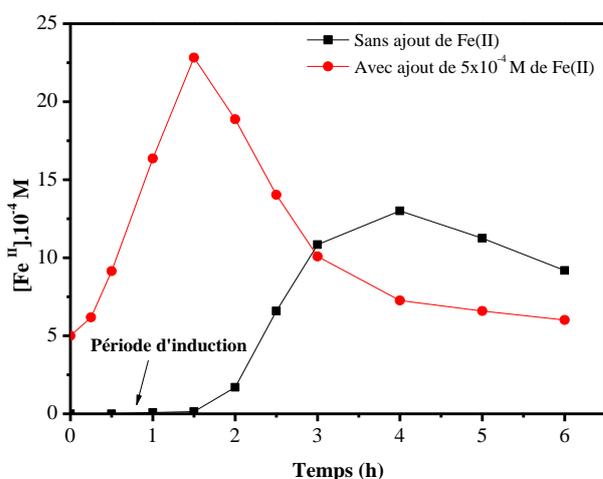
La solubilité du fer dans les eaux de surface est partiellement contrôlée par des processus photochimiques à travers la dissolution induite par la lumière d'oxy(hydroxy)des de fer(III) en présence de complexants métastables par rapport au Fe(III) [29]. Ces réactions peuvent notamment être très importantes pour les organismes vivants car elles libèrent du fer dissous qui leur est nécessaire.

La dissolution induite par la lumière des oxydes de fer a fait l'objet de nombreuses études [27], [28], [30–36]. Cependant, lors de l'utilisation des oxy(hydroxy)des de fer(III) et l'acide oxalique pour l'élimination des contaminants de l'eau par voie photocatalytique, des études sur la dissolution du fer sont également nécessaires en raison de l'importance des complexes fer-oxalate sur la performance du procédé. Dans le cas de la dissolution des minerais de fer induite par la lumière, l'oxalate agit à la fois comme un donneur d'électron et comme un complexant de surface qui favorise le détachement des centres métalliques de la surface.

Cette dissolution a été évaluée en fonction des concentrations de l'acide oxalique, du pH et de la température pour des suspensions contenant 1 g L<sup>-1</sup> du MN et sous irradiation UV.

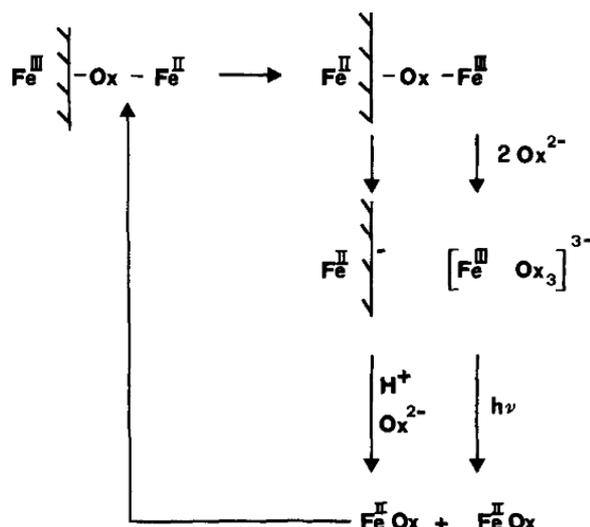
### V.3.2.1. Effet de l'addition d'ions ferreux

Pour mettre en évidence l'implication du rôle des ions Fe(II) sur la dissolution du minerai de fer induite par la lumière, deux essais ont été effectués sans et avec addition de 5×10<sup>-4</sup> M d'ions ferreux (sous forme de sel de Mohr) dans la solution à 20 °C, à pH 2,4 et une concentration totale d'oxalate de 5×10<sup>-3</sup> M. La concentration de fer bivalent dans la solution en fonction du temps pour ces tests est présentée dans la figure V.24.



**Figure V.24** : Effet de l'addition d'ions ferreux (5×10<sup>-4</sup> M) sur la photodissolution du MN à 365 nm (5×10<sup>-3</sup> M acide oxalique, pH 2,4 et à 20±1 °C).

A partir de ces résultats, on peut voir que l'addition d'ions ferreux dans la solution initiale d'oxalate élimine le temps que prend la période d'induction et augmente la dissolution du MN. Ce qui indique que les espèces impliquées dans l'auto-accélération de la réaction de dissolution est l'ion Fe(II). Un résultat similaire a été trouvé par **Cornell et Schindler** [23] dans l'étude de la dissolution photochimique de la goethite en solution d'oxalate où ils ont proposé un mécanisme de dissolution réductive (figure V.25).



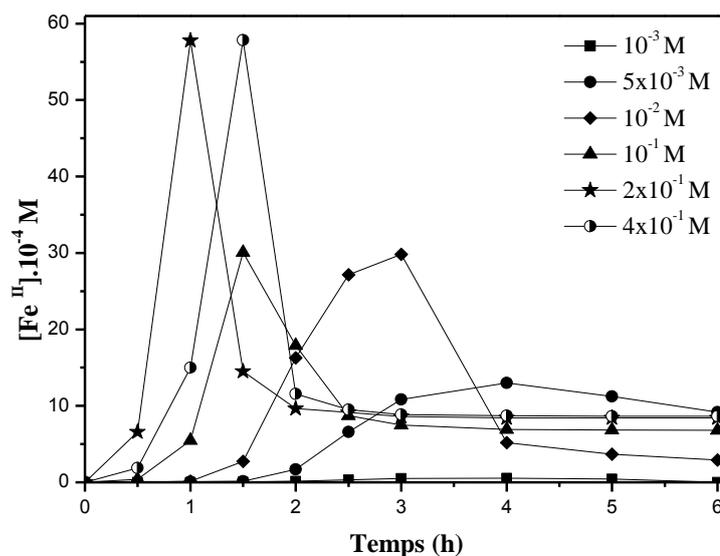
**Figure V.25** : Aperçu schématique du mécanisme de l'étape de dissolution réductrice rapide. Chiffres romains indiquent généralement les espèces de surface; chiffres arabes indiquent les espèces de solution.  $\text{Fe}^{\text{II}} \downarrow = \text{surface}$ .

Selon ce mécanisme, Une partie du Fe(II) produit photochimiquement après une période d'induction (par photoréduction du Fe(III) de la surface en Fe(II) suivi du détachement de ces derniers) est réadsorbé sur la surface par l'intermédiaire de l'oxalate qui se comporte comme un pont entre la surface et le Fe(II). Ce pont oxalique permet aussi le transfert d'électron du Fe(II) vers le Fe(III) de surface. La désorption des ions métalliques réduits de la surface, l'étape cinétiquement déterminante est facilitée par l'adsorption des H<sup>+</sup> et des espèces d'oxalates, parce que la liaison Fe<sup>2+</sup>-O est plus longue que la liaison Fe<sup>3+</sup>-O, les ions ferreux quittent la surface plus facilement que les ions ferriques. Donc les ions ferreux représentent la plus grande vitesse de dissolution réductrice.

Puisque la dissolution du minerai de fer induite par la lumière dépend pour une part de la concentration en Fe(II) réadsorbé, la réaction qui en résulte peut être considérée comme une dissolution autocatalytique.

### V.3.2.2. Effet de la concentration de l'acide oxalique

Pour vérifier l'effet de la concentration initiale de l'acide oxalique sur l'efficacité de la photodissolution (dissolution photochimique à 365 nm) du MN, nous avons fait varier sa concentration de 10<sup>-3</sup> M à 4×10<sup>-1</sup> M avec 1 g L<sup>-1</sup> du MN à 20 °C.



**Figure V.26** : Photodissolution du MN dans différentes concentrations d'acide oxalique à 365 nm et à 20±1 °C.

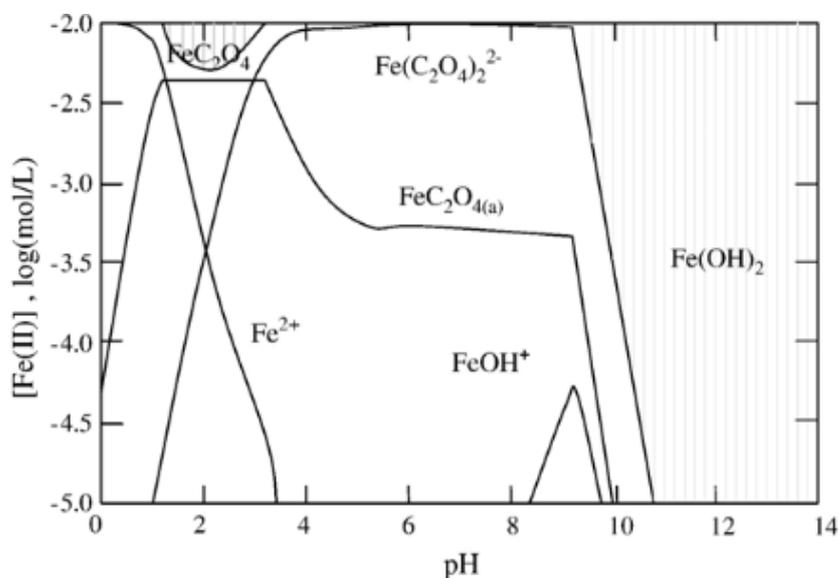
Les résultats montrent que la concentration du Fe<sup>2+</sup> dissous augmente avec l'augmentation de la concentration en acide oxalique jusqu'à atteindre une certaine valeur limite obtenue pour une concentration de 2×10<sup>-1</sup> M d'acide oxalique. Au-delà de cette concentration, la quantité du Fe<sup>2+</sup> dissous est restée constante (figure V.26, tableau V.3). Ce phénomène est relié à l'adsorption de l'oxalate qui est plus importante quand sa concentration dans le milieu est plus élevée. La vitesse de dissolution maximale correspond à la saturation de la surface par l'oxalate. **Cornell et Schindler** [23] ont également trouvé que la vitesse de dissolution de la goéthite augmente de façon linéaire dans la gamme de concentration d'oxalate de 2,5 x 10<sup>-3</sup> - 2,5 x 10<sup>-2</sup> M et ensuite restée constante.

**Tableau V.3** : Valeurs du pH et concentrations maximales du Fe<sup>2+</sup> à différentes concentrations de l'acide oxalique.

[acide oxalique] M	pH	Période d'induction	[Fe <sup>2+</sup> ] <sub>max</sub> M	[Fe <sup>2+</sup> ] <sub>max</sub> atteinte après
10 <sup>-3</sup>	3,5	2 h	0,05×10 <sup>-3</sup>	4 h
5×10 <sup>-3</sup>	2,4	1 h 30	1,3×10 <sup>-3</sup>	4 h
10 <sup>-2</sup>	2,0	1 h	2,9×10 <sup>-3</sup>	3 h
10 <sup>-1</sup>	1,3	30 min	3,0×10 <sup>-3</sup>	1 h 30
2×10 <sup>-1</sup>	0,8	/	5,8×10 <sup>-3</sup>	1 h
4×10 <sup>-1</sup>	0,7	/	5,8×10 <sup>-3</sup>	1 h 30

Le tableau V.3 montre que la période d'induction est plus grande quand la concentration d'oxalate est plus faible sauf avec la concentration la plus élevée (4×10<sup>-1</sup>). Une concentration en

oxalate élevée pourrait favoriser la précipitation des oxalates ferreux, qui doit finalement être dissous par oxydation de l'air comme illustré sur la figure V.27 [37]. Cette période d'induction est suivie d'une période accélérée. La diminution de la concentration des ions ferreux après la première étape de dissolution est due à leur oxydation en ions ferrique.



**Figure V.27** : Diagramme de stabilité pour les espèces Fe-oxalate ([Fe] = 0,01 M, [oxalate] = 0,2 M) ; la zone ombrée est pour les espèces solides [37].

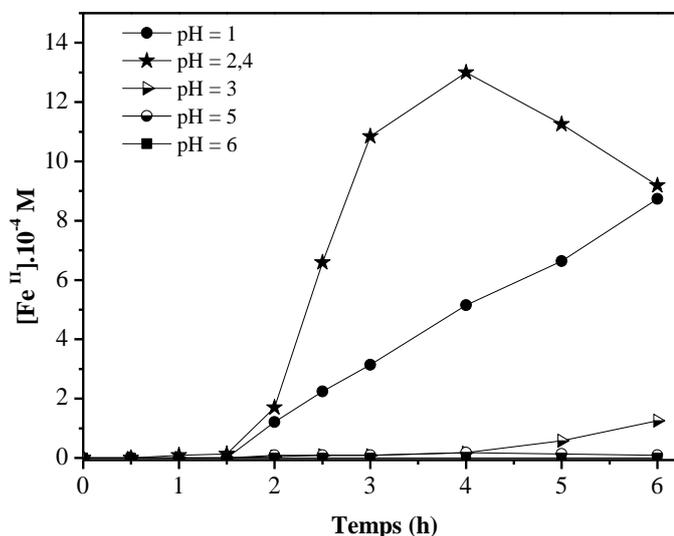
Le tableau V.3 montre également que la dose  $2 \times 10^{-1}$  M d'oxalate suffit pour dissoudre tout le fer du MN. Cela est confirmé par la disparition de la couleur naturel du minerai de fer (figure V.28) après 3 h de réaction, dû à la dissolution complète de ce dernier.



**Figure V.28** : Photodissolution du MN (Fe<sup>2+</sup>) à 365nm ( $2 \times 10^{-1}$  M acide oxalique, pH 0,8 et à  $20 \pm 1$  °C).

### V.3.2.3. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié grâce à une série de tests effectués à 20 °C, dans une solution d'oxalate de  $5 \times 10^{-3}$  M contenant  $1 \text{ g L}^{-1}$  du minerai naturel et avec des valeurs de pH variant entre 1 et 6. Les résultats sont présentés sur la figure V.29.

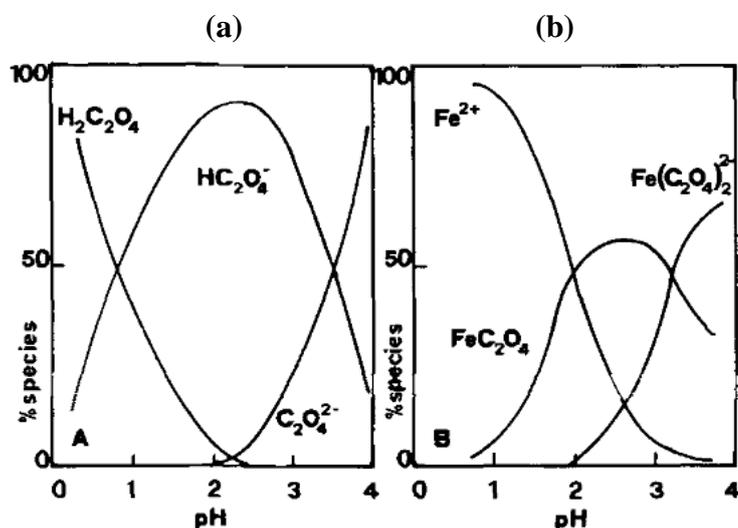


**Figure V.29** : Effet du pH sur la photodissolution du MN pour une concentration de l'acide oxalique de  $5 \times 10^{-3}$  M à 365 nm et à  $20 \pm 1$  °C.

La réaction de photodissolution est fortement dépendante du pH car ce dernier peut influencer la spéciation d'oxalate en solution, la quantité de ligand adsorbé et la concentration des sites de réaction sur la surface de l'oxyde de fer. La dissolution du minerai de fer est accélérée quand la solution devienne plus acide à l'exception de la courbe à un pH de 1. On peut également observer que l'augmentation de l'acidité de la solution diminue le temps nécessaire pour la période d'induction, c'est à dire plus le pH est faible, plus la période d'induction est courte. Par exemple à pH 2,4, la période d'induction observée au cours de laquelle sont générés les ions ferreux dans la solution est d'environ 1 h 30, alors qu'à pH 3 elle est de 4 h. La vitesse de dissolution optimale est observée à un pH = 2,4, tandis que dans des solutions acides plus et moins élevées, la vitesse de dissolution diminue fortement lorsque le pH est supérieur ou inférieur à 2,4 (figure V.29).

Les protons et les ions d'oxalate semblent avoir été impliqués dans le processus de dissolution. Étant donné que la concentration des H<sup>+</sup> augmente avec la diminution du pH, alors que la concentration en ions oxalate augmente avec l'augmentation du pH, la dissolution maximale reflète probablement une combinaison de deux facteurs opposés. La figure V.30.A montre la spéciation dans une solution en vrac pour l'acide oxalique en fonction du pH. L'espèce prédominante à un pH

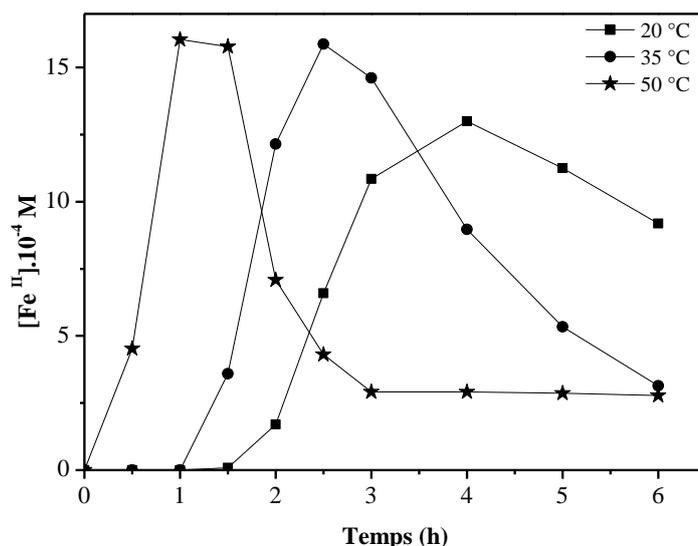
de 2,4 est HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (espèce réactive en présence de la lumière), ce qui suggère que la concentration en protons est égale à la concentration d'oxalate à ce pH. On remarque aussi que la dissolution du MN est très faible en solution faiblement acide (pH > 3), à partir duquel les espèces C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont de plus en plus prédominantes et les seuls complexes ioniques du fer bivalent et trivalent thermodynamiquement stables sont [Fe<sup>2+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> et [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-3</sup>. Les ions Fe<sup>2+</sup> non complexés ne peuvent être identifiés qu'en solution fortement acides (figure V.30.B), tandis que la présence d'ions Fe<sup>3+</sup> non complexés reste peu probable en solution d'acide oxalique [23]. A pH initial < 1, la dissolution du MN par H<sup>+</sup> est excessif causée par l'acidité du milieu et le complexe Fe(III)-oxalate est entravé (moins formé sur la surface du MN) de manière à diminuer la génération de Fe(II).



**Figure V.30** : Spéciation dans une solution en vrac en fonction du pH pour  
(a) acide oxalique, (b) Fe<sup>2+</sup>/acide oxalique

#### V.3.2.4. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la photodissolution du minerai naturel, des expériences ont été effectuées à 20 °C, 35 °C et 50 °C avec un pH initial de 2,4, une concentration initiale en oxalate de 5×10<sup>-3</sup> M et avec l'addition de 1g L<sup>-1</sup> du minerai naturel. Les résultats sont présentés sur la figure V.31.



**Figure V.31** : Effet de la température sur la photodissolution du MN à 365 nm pour une concentration d'acide oxalique de  $5 \times 10^{-3} M$  et à  $20 \pm 1$  °C.

On peut voir que la photodissolution du MN dépend fortement de la température, plus la température augmente plus la vitesse de formation du fer(II) augmente. A des températures plus basses, les courbes sont caractérisées par une période d'induction, qui diminue au fur et à mesure que la température augmente et est éliminée à 50 °C. La concentration maximale en  $Fe^{2+}$  dissous également augmente avec l'augmentation de la température (tableau V.4).

**Tableau V.4** : Valeurs de période d'induction et concentrations maximales du  $Fe^{2+}$  dissous à différentes températures.

Température (°C)	Période d'induction	$[Fe^{2+}]_{max} M$	$[Fe^{2+}]_{max}$ atteinte après
20	1 h30	$1,30 \times 10^{-3}$	4 h
35	1 h	$1,58 \times 10^{-3}$	2 h 30
50	/	$1,60 \times 10^{-3}$	1 h

Les résultats montrent donc que la photodissolution du MN est très sensible aux variations de la température, ce qui signifie que la génération d'ions ferreux est un processus hautement consommateur d'énergie. Nos résultats sont en accord avec des travaux antérieurs [25], [38].

### V.3.2.5. Conclusion

L'acide oxalique a été utilisé pour dissoudre un minerai de fer naturel (phase cristalline contenant d'hématite et de la goéthite). Dans cette étude, les paramètres les plus importants qui affectent la dissolution de ce minerai dans les solutions oxalate ont été étudiés. Les paramètres

examinés étaient la concentration de l'oxalate (La concentration en oxalate est ajustée avec l'acide oxalique, ce qui affecte le pH), la température et la présence de la lumière UV.

La dissolution du fer est fortement dépendante de la température et de la présence de la lumière UV, cependant elle est pratiquement indépendante de la concentration en oxalate. Donc, en absence de la lumière la réaction se déroule lentement, ce qui complique davantage la réaction.

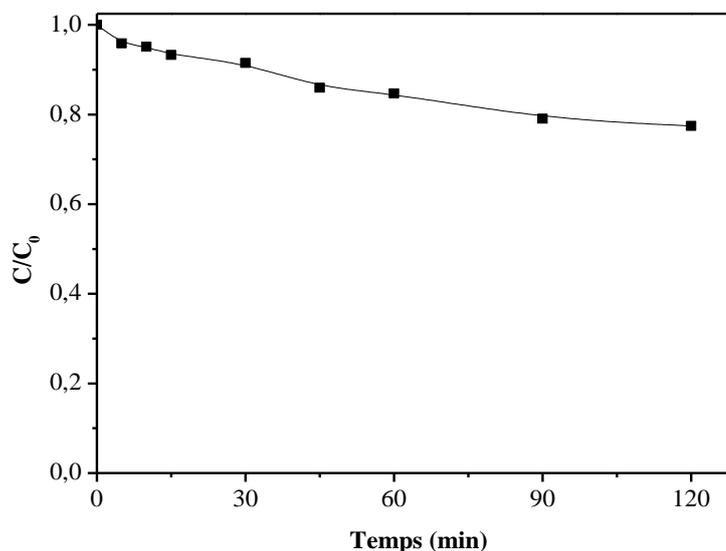
En présence de la lumière, les mesures de la concentration en ions ferreux dans la solution ont montré que la réaction de dissolution du minerai de fer est catalysée par l'ion ferreux en solution générée par un mécanisme de dissolution réductive. Dans les solutions d'oxalate, le fer bivalent est facilement oxydé en trivalent. La raison de cette oxydation est la présence d'oxygène de l'air dissous dans la solution. La dissolution du minerai de fer est caractérisée par une période d'induction, le résultat du faible taux de génération d'ions ferreux dans la solution. La réaction ayant lieu au cours de la période d'induction est un processus hautement consommateur d'énergie accéléré en présence de lumière UV.

La photodissolution du minerai naturel est très dépendante de l'ajout des ions ferreux, de la concentration de l'acide oxalique, du pH et de la température, nous avons noté :

- L'ajout des ions ferreux élimine la période d'induction et augmente la dissolution du MN qui procède par la voie autocatalytique.
- La concentration du Fe<sup>2+</sup> dissous augmente avec l'augmentation de la concentration en acide oxalique et une diminution de la période d'induction aux concentrations élevées de ce dernier;
- Le pH est un paramètre déterminant pour la spéciation dans les solutions oxalate contenant les ions ferreux, un pH optimal de 2,4 a été obtenu pour la dissolution du MN.
- La photodissolution du minerai naturel est très sensible aux variations de la température.

### V.3.3. Etude thermique du system 1-NP – MN – oxalate

Dans la perspective de montrer l'efficacité du processus thermique, nous avons suivi l'évolution du mélange 1-NP – MN – oxalate ( $10^{-4}$  M,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mM}$ ) à l'obscurité et à  $\text{pH}_{\text{libre}} = 3$ . Il apparait sur la figure V.32 une faible dégradation du substrat au bout de 2 heures de réaction (22,5%), cette dégradation est due à l'adsorption du 1-NP sur la surface du MN.



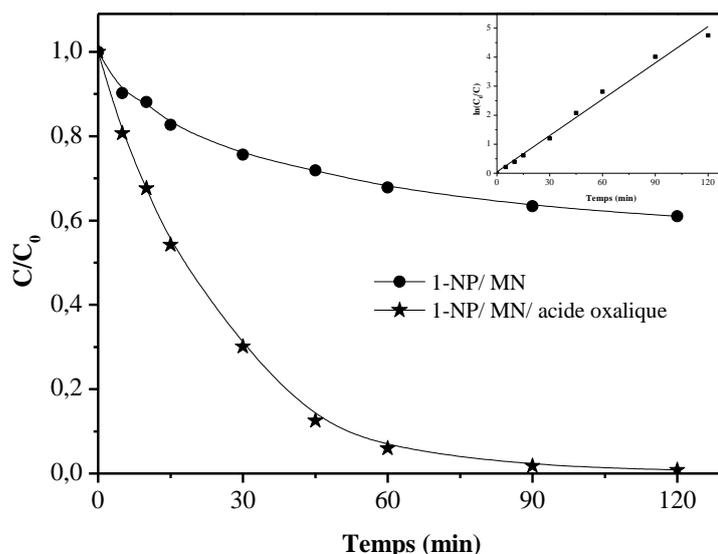
**Figure V.32** : Evolution du mélange 1-NP – MN – oxalate ( $10^{-4}$  M,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mM}$ ) à l'obscurité,  $\text{pH}_{\text{exp}} = 3$  et  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$

Nous avons également suivi la formation du Fe(II) lors de l'évolution thermique du mélange pendant 2 heures. Les résultats obtenus montrent des valeurs inférieures à la limite de détection.

### V.3.4. Etude photochimique du système 1-NP – MN – oxalate

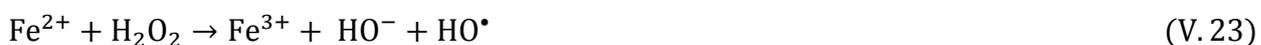
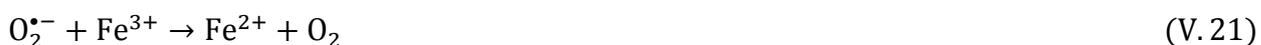
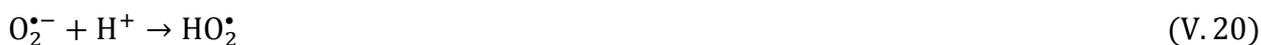
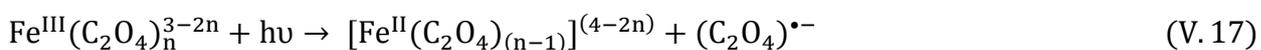
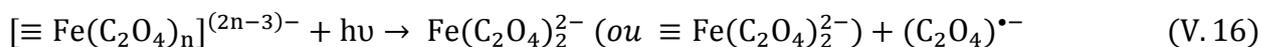
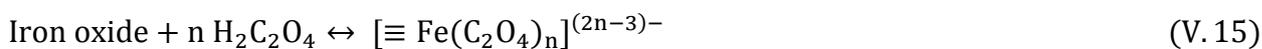
Afin d'étudier l'influence de l'acide oxalique sur la cinétique de disparition du 1-NP en présence du MN, Nous avons suivi l'évolution de la concentration du substrat dans le système 1-NP – MN – oxalate ( $10^{-4}$  M,  $1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mM}$ ) à  $365 \text{ nm}$  et à  $\text{pH libre} = 3$ .

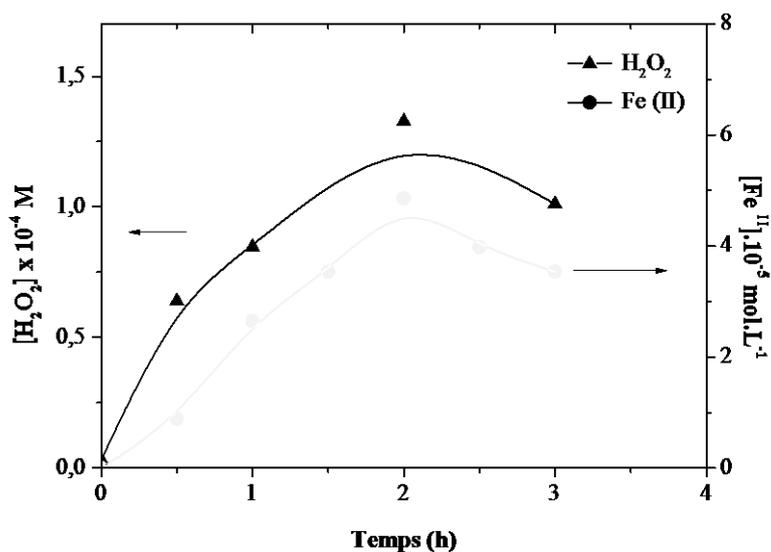
Il ressort des cinétiques de disparition (figure V.33) que la présence d'acide oxalique améliore nettement le rendement de la réaction comparativement à la photocatalyse par le MN seul. En effet une disparition de 99,1% de 1-NP est atteinte au bout de 2 heures alors qu'en son absence elle ne dépasse pas 39%. La cinétique de dégradation est de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse apparente de réaction de  $4,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,99$ ).



**Figure V.33** : Dégradation du 1-NP lors de l'irradiation du mélange 1-NP – MN – oxalate (10<sup>-4</sup> M, 1g L<sup>-1</sup>, 1mM) à 365 nm, pH libre = 3 et 20±1 °C.

Comme on l'a déjà signalé dans la synthèse bibliographique, l'utilisation combinée des oxydes de fer et de l'acide oxalique favorise la dissolution du fer et la formation des complexes Fe(III)-oxalate. Au cours de la réaction photochimique des complexes Fe(III)-oxalate, de nombreux intermédiaires clés sont formés par les réactions indiquées dans les Eqs. (V.15) – (V.20). Ces intermédiaires comprennent les espèces Fe(II) et Fe(III) dissous, les espèces Fe(II) et Fe(III) adsorbés, les superoxyde et les radicaux hydroperoxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>/•OOH). Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être obtenu par dismutation de O<sub>2</sub><sup>•-</sup>/•OOH, selon les Eqs. (V.21) et (V.22). Après la formation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la réaction de Fenton classique se passe avec les espèces Fe(II) (produits de la photo-réduction des espèces Fe(III)) pour former les •OH, comme indiquée dans Eq. (23). Ceci est la raison pour laquelle la photodégradation du 1-NP a été considérablement améliorée en présence d'oxalate.





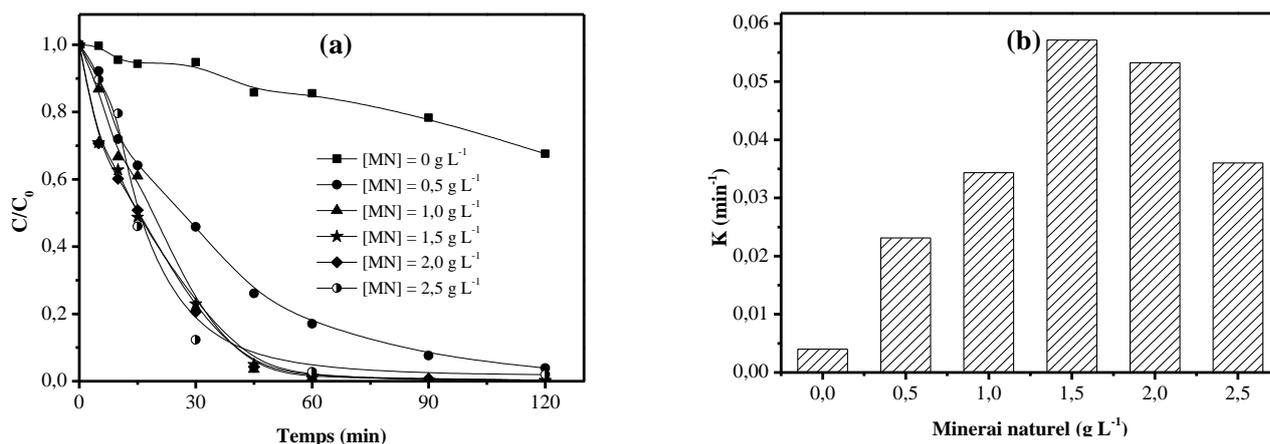
**Figure V.34** : Formation du Fe<sup>2+</sup> et du peroxyde d'hydrogène lors de l'irradiation du mélange 1-NP – MN – oxalate (10<sup>-4</sup> M – 1 g L<sup>-1</sup>, 1mM) à 365 nm, pH libre = 3 et 20°C.

Pour confirmer que la réaction de Fenton se passe, nous avons dosé la présence de ces réactifs de base (Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). En absence d'acide oxalique, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le Fe<sup>2+</sup> n'ont pas été détecté pendant 3 heures de réaction. D'autre part, en présence d'acide oxalique, de petites quantités de Fe<sup>2+</sup> dissous dans la gamme de 0,9x10<sup>-5</sup> à 3,5x10<sup>-5</sup> M ainsi le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à une concentration maximale de 1,3x10<sup>-4</sup> M sont détectés pour une concentration d'acide oxalique égale à 1 mM (figure V.34). Le Fe<sup>2+</sup> dissous réagit avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> généré pour former le réactif le plus oxydant (·OH) dans ce système.

Il est connu que la réaction photochimique des complexes oxyde de fer – oxalate implique à la fois les mécanismes de la réaction homogène en solution aqueuse en utilisant le fer dissout ainsi que la réaction hétérogène sur la surface de l'oxyde de fer en utilisant le fer solide. Dans notre cas c'est la réaction à la surface qui prédomine car la quantité du fer dissoute détectée est très faible et malgré ça le système est très efficace.

#### V.3.4.1. Influence de la masse du MN

Des solutions aqueuses de 1-NP – acide oxalique (10<sup>-4</sup> M, 1mM) contenant différentes concentrations de MN ont été irradiées à 365 nm avec des lampes monochromatiques. Une solution-témoin exempte de MN a été irradiée dans les mêmes conditions. L'effet photocatalytique apparaît très nettement sur figure V.35a.



**Figure V.35** : Effet de la concentration du MN sur la dégradation du 1-NP ( $10^{-4}$  M) à 365 nm en présence de 1 mM d'acide oxalique (a).

Variation de la constante cinétique apparente de la photodégradation du 1-NP en fonction de la concentration initiale du MN (b).

Pour mieux illustrer le phénomène observé, nous avons tracé la courbe de variation de l'efficacité de dégradation obtenue après 120 min de traitement en fonction de la concentration du MN (figure V.35b).

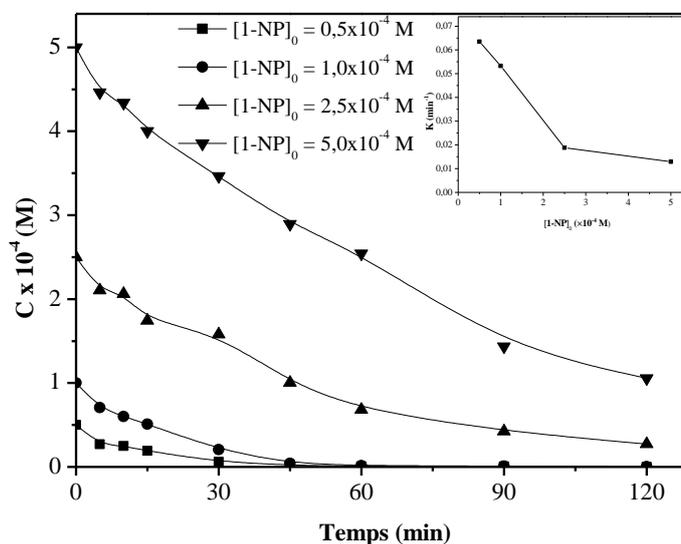
La figure V.35b montre que les constantes de vitesse de dégradation du 1-NP à 365 nm après 120 min de traitement par le système 1-NP – MN – acide oxalique, augmente de manière graduelle dans l'intervalle 0 à 1,5 g de MN. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration du photocatalyseur augmente la quantité du complexe Fe(III)-oxalate qui est nécessaire pour la formation du peroxyde d'hydrogène, ce qui augmente la quantité des radicaux hydroxyle formés.

En revanche, au-delà de 1,5 g de MN, l'efficacité de la disparition de 1-NP diminue. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une concentration élevée de MN augmente la dispersion de particules qui empêcheront la diffusion de la lumière dans la solution, d'où la diminution de l'efficacité de dégradation de 1-NP. La teneur massique optimale ainsi obtenue est de 1,5 g de MN pour un volume de solution traitée de 1 L. Cette teneur permet d'atteindre un taux de dégradation du 1-NP de l'ordre de 100% après 120 minutes d'irradiation.

#### V.3.4.2. Influence de la concentration initiale du 1-NP

L'effet de la concentration initiale du 1-NP a été également présenté pour étudier la dépendance de la concentration initiale du 1-NP à l'égard de sa dégradation. L'élimination du 1-NP en concentrations comprises entre  $0,5 \times 10^{-4}$  M et  $5 \times 10^{-4}$  M par irradiation dans le mélange

MN – acide oxalique (1,5 g L<sup>-1</sup>, 1 mM) en solution aqueuse et à pH libre est illustrée sur la figure V.36. Comme attendu, la dégradation est la plus rapide pour la concentration la plus faible. Cette observation se traduit par la diminution continue de la constante de vitesse k, et par l'augmentation continue du temps de demi-vie (t<sub>1/2</sub>) tableau V.5.



**Figure V.36 :** Influence de la concentration initiale du 1-NP sur la cinétique de dégradation du 1-NP dans le system MN – oxalate (1,5 g L<sup>-1</sup>, 1 mM) à 365 nm.

**Tableau V.5 :** Constantes de vitesses apparentes et temps de demi-vie à différentes concentrations du 1-NP dans le système MN – acide oxalique.

C <sub>0</sub> (M)	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)
0,5×10 <sup>-4</sup>	63,50 × 10 <sup>-3</sup>	0,9822	10,92
1×10 <sup>-4</sup>	53,26 × 10 <sup>-3</sup>	0,9796	13,01
2,5×10 <sup>-4</sup>	18,81 × 10 <sup>-3</sup>	0,9946	36,85
5×10 <sup>-4</sup>	12,91 × 10 <sup>-3</sup>	0,9952	53,69

La figure en insertion montre que les valeurs de k diminuent de manière significatives avec l'augmentation de la concentration initiale du 1-NP, ceci est dû à la compétition entre le 1-NP et les sous-produits de réaction, une telle compétition devient plus importante à des concentrations plus élevées.

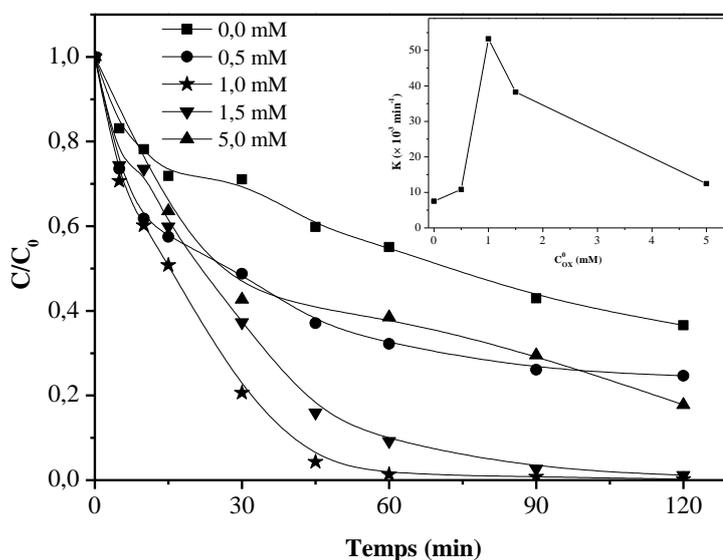
### V.3.4.3. Influence de la concentration initiale d'acide oxalique

La transformation du 1-NP par le système 1-NP – MN – acide oxalique a été réalisée avec une concentration initiale du mélange 1-NP – MN (10<sup>-4</sup> M, 1,5 g L<sup>-1</sup>) et des concentrations en acide oxalique allant de 0,5 mM à 5 mM sans ajustement du pH (figure V.37).

Les données expérimentales sont bien adaptées par une cinétique de pseudo-premier-ordre. Les constantes de vitesse apparentes ( $k_{app}$ ) et les valeurs du pH initial du milieu réactionnel pour chaque concentration en acide oxalique sont enregistrées dans le tableau V.6.

**Tableau V.6** : Constantes de vitesse apparentes, valeurs du pH initial et taux de disparition du 1-NP pour différentes concentrations en acide oxalique ( $C_{ox}^0$ ).

$C_{ox}^0$ (mM)	pH	$k_{app} \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$R^2$	Taux de disparition (%) après 2 h
0	8,50	7,53	0,9798	63,45
0,5	3,70	10,84	0,9353	75,35
1	3	53,26	0,9796	99,77
1,5	2,88	38,23	0,9968	98,80
5	2,35	12,48	0,9625	82,22



**Figure V.37** : Influence de la concentration de l'acide oxalique sur la cinétique de disparition du 1-NP ( $10^{-4}$  M) en présence d'une suspension de MN ( $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) à  $\lambda = 365 \text{ nm}$ .

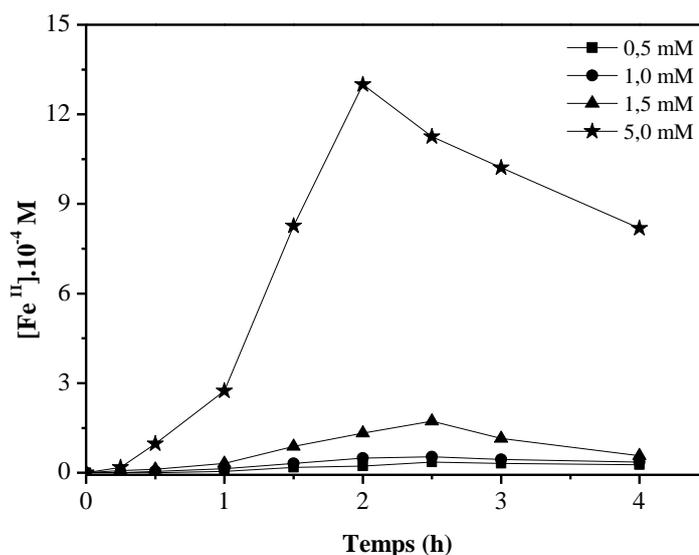
Les résultats reportés sur la figure V.37 montrent que la photodégradation du 1-NP est sensible à la concentration en oxalate. La meilleure efficacité est obtenue pour une concentration en acide oxalique égale à 1mM, au-delà de cette concentration on observe un ralentissement du processus de dégradation. En effet, l'acide oxalique excessif occuperait les sites adsorbés sur la surface de l'oxyde de fer et réagir de manière compétitive avec le 1-NP sur les radicaux hydroxyle générés. L'adsorption du 1-NP sur la surface serait également entravée et seulement une partie des radicaux hydroxyle serait utilisée par le 1-NP. D'autre part, une concentration plus élevée d'oxalate (5 mM) mène à une valeur de pH faible au début de la réaction, chose qui n'est pas favorable au système

photo-Fenton [39] ou le pH optimal est égal à 3. En troisième lieu, l'oxalate excessif mènerait à la formation d'une grande quantité de Fe<sup>3+</sup> qui inhibe la formation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme indiqué par l'équation (V.22). Par conséquent, l'oxalate excessif a conduit à l'inhibition de la dégradation du 1-NP dans le système.

#### V.3.4.3.1. Formation du fer(II)

Au cours du processus photochimique, la formation du Fe(II) provenant de la photodissolution du MN en présence d'oxalate a été suivie et montre que les cinétiques de formation ont la même allure: la formation de Fe(II) est rapide en début d'irradiation et atteint un maximum au bout d'un temps qui dépend de la concentration initiale en acide oxalique figure V.38.

Il convient de mentionner que la concentration maximale en Fe(II) formée est d'autant plus importante que la concentration en oxalate est forte. La photodécomposition des complexes Fe(III) – oxalate produisent les espèces Fe<sup>2+</sup> par la photoréduction des espèces Fe<sup>3+</sup> dissoutes. Il faut également signaler qu'un grand excès en Fe<sup>2+</sup> peut devenir un facteur limitant pour la dégradation du 1-NP.



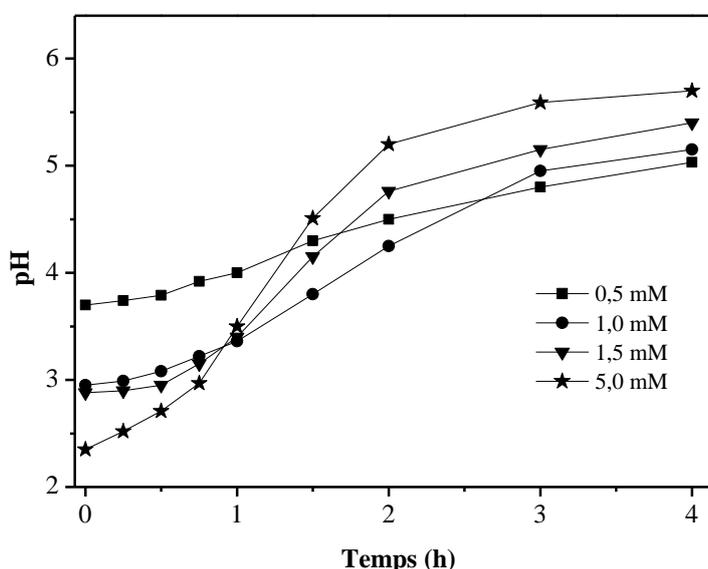
**Figure V.38** : Formation du Fe lors de l'irradiation du mélange 1-NP/MN (10<sup>-4</sup> M, 1,5 g.L<sup>-1</sup>) en présence de différentes concentrations en acide oxalique.

Au début du processus photochimique, la concentration de Fe<sup>2+</sup> augmente rapidement et atteint un maximum du fait que les complexes Fe(III)–oxalate peuvent être facilement photodissouts et réduits sous irradiation [30] et les espèces Fe<sup>2+</sup> pourraient être formés pendant cette période comme indiqué par les Eqs. (V.17) et (V.21). Vers la fin du processus photochimique, la formation des espèces Fe<sup>2+</sup> diminuent de manière significative avec la diminution de l'acide oxalique qui mènent

graduellement à l'augmentation du pH et à la précipitation des espèces Fe<sup>3+</sup> sous forme de Fe(OH)<sub>3</sub>. De plus, une partie du Fe<sup>2+</sup> serait consommée et le Fe<sup>3+</sup> se forme (afin de compenser le Fe<sup>3+</sup> en raison de sa précipitation) sur la base de la réaction de like-Fenton (Eqs. (V.22) et (V.23)).

### V.3.4.3.2. Evolution de la valeur du pH initial

La dépendance de la variation du pH en fonction du temps de réaction sur différentes concentration initiale d'acide oxalique  $C_{ox}^0$  en utilisant 1,5 g L<sup>-1</sup> MN a été montrée sur la figure V.39. On constate que la valeur du pH augmente avec le temps de réaction. Les valeurs initiales du pH augmente considérablement de 3,70 ; 3,00 ; 2,88 et 2,35 au début de la réaction à 5,03 ; 5,15 ; 5,40 et 5,70 après 4 heures de photoréaction pour des concentrations initiales en acide oxalique de 0,5 mM, 1 mM, 1,5 mM et 5 mM respectivement.



**Figure V.39** : Variation du pH lors de l'irradiation du mélange 1-NP/MN (10<sup>-4</sup> M, 1,5 g.L<sup>-1</sup>) en présence de différentes concentrations en acide oxalique.

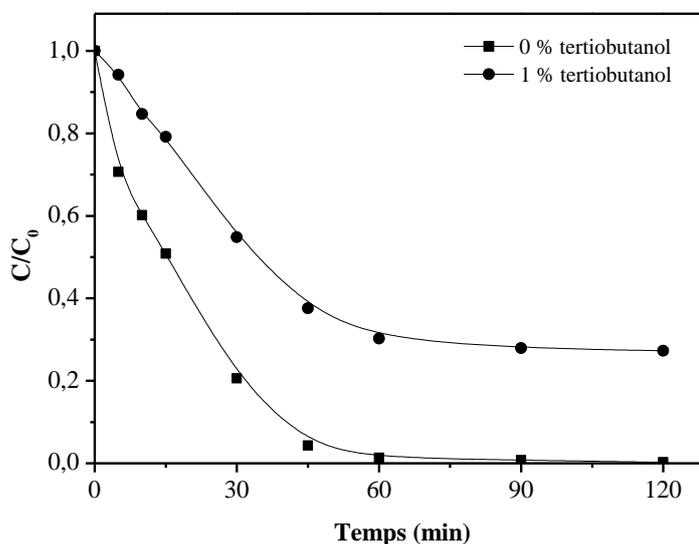
Au début de la réaction, une concentration initiale plus élevée d'acide oxalique mène à une valeur initiale plus faible de pH. Malgré cela, la valeur de pH dans la solution augmente beaucoup plus lentement quand la concentration initiale de l'acide oxalique est faible que dans le cas où la concentration est élevée. L'augmentation de la valeur du pH est principalement attribuée à la dissolution partielle du MN par l'adsorption de l'acide oxalique sur la surface d'oxyde de fer(III) pour former le complexe Fe(III)-oxalate. Une concentration plus élevée d'acide oxalique mène à plus de  $[\equiv\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(2n-3)-}$  formé. L'excitation de ce dernier génère les radicaux hydroxyles responsables de la dégradation du substrat et les OH<sup>-</sup> qui sont responsables de l'augmentation du pH de la solution (Eq.V.24) [40], [41]. Plus de  $[\equiv\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(2n-3)-}$  dans le système peut générer plus

de OH<sup>-</sup> de manière à augmenter la valeur du pH de plus dans la solution au cours du processus photochimique.



#### V.3.4.4. Contribution relative HO<sup>•</sup>/h<sup>+</sup>

Afin de donner une preuve à la formation des radicaux HO<sup>•</sup>, 1% (v/v) de tertiobutanol a été ajouté à une suspension 1-NP-MN en présence d'oxalate sous irradiation UV. En fait, le tertiobutanol est couramment utilisé pour piéger les radicaux hydroxyle, la constante de vitesse de la réaction entre HO<sup>•</sup> et tertiobutanol est de  $6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [42]. Sur la figure V.40 nous représentons les cinétiques de disparition du 1-NP en présence et en absence du tertiobutanol.



**Figure V.40** : Effet du tertiobutanol sur la photodégradation du 1-NP ( $10^{-4} \text{ M}$ ) en présence du MN ( $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ) et l'acide oxalique ( $1 \text{ mM}$ ).

La différence d'évolution du 1-NP dans les deux milieux montre qu'il y a une inhibition partielle de la réaction par le tertiobutanol. Le taux d'inhibition après 2 h d'irradiation est d'environ 27,04%. Ce résultat démontre bien que les radicaux HO<sup>•</sup> sont formés et qu'ils participent aussi à l'oxydation du 1-NP.

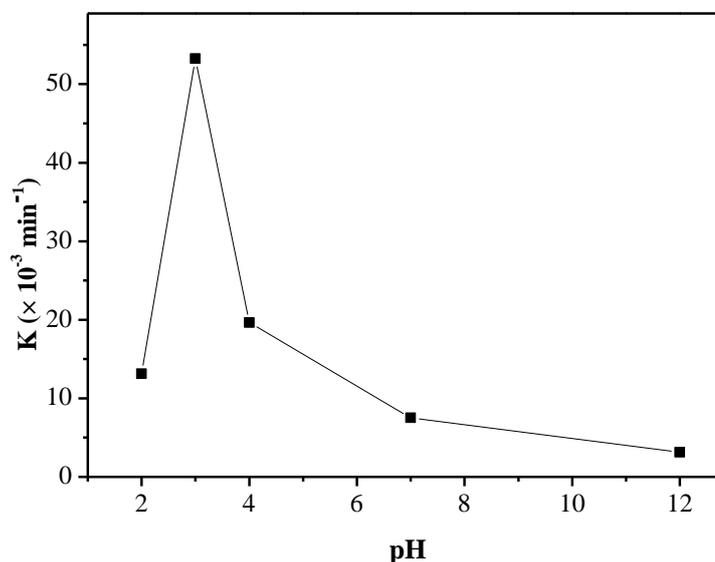
Nous devons aussi remarquer que l'inhibition n'est pas totale. Ceci est tout à fait normale, puisqu'une partie du 1-NP se transforme par photolyse directe et que celle-ci n'est pas affectée par la présence du tertiobutanol, étant donné qu'elle n'implique pas les radicaux HO<sup>•</sup>. En plus, la photoinduction continuera à être opérante, mais à un niveau plus faible, si le taux de tertiobutanol introduit est insuffisant pour intercepter tous les radicaux HO<sup>•</sup> formés ou si d'autres espèces

oxydantes, tel que les radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, participent à la dégradation du 1-NP. Le pouvoir oxydant de ces derniers est cependant bien inférieur à celui des radicaux HO<sup>•</sup> et ils ne réagissent efficacement qu'avec les composés les plus facilement oxydables.

### V.3.4.5. Influence du pH initial

L'effet du pH initial sur la photodégradation du 1-NP dans le system 1-NP – MN – oxalate (10<sup>-4</sup> M, 1,5 g L<sup>-1</sup>, 1 mM) sous irradiation UV a été examiné par l'ajustement du pH initial dans une gamme de pH allant de 2 à 12 en ajoutant HClO<sub>4</sub> ou NaOH avant la réaction.

Nous avons constaté, dans le chapitre III, que l'augmentation du pH accélère la photolyse directe du 1-NP sous irradiation UV dans le système homogène. Cependant, dans le système 1-NP – MN – oxalate hétérogène, l'augmentation du pH initial était préjudiciable à la dégradation du 1-NP. Les données expérimentales à différentes valeurs de pH sont bien adaptées par une cinétique de pseudo-premier-ordre et la variation des constantes de vitesse apparentes (k<sub>app</sub>) pour la photodégradation du 1-NP en fonction des valeurs de pH initiales a été présenté dans la figure V.41. Les résultats montrent que la photodégradation du 1-NP dépend fortement du pH dans le système 1-NP – MN – oxalate. La valeur initiale optimale de pH est d'environ 3, au cours de laquelle la constante de vitesse pour la dégradation du 1-NP est de 53,26 x 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>.



**Figure V.41** : Variation de la constante cinétique apparente de la photodégradation du 1-NP en fonction du pH dans le system 1-NP/MN/oxalate (10<sup>-4</sup> M, 1,5 g L<sup>-1</sup>, 1 mM).

L'effet du pH sur la photodégradation du 1-NP en présence du MN et de l'acide oxalique peut être expliqué par le type des complexes Fe(III)–oxalate et par la spéciation de l'acide oxalique.

Tout d'abord, la présence de l'acide oxalique influence significativement la charge de la surface des oxydes de fer. Elle donne les oxydes de fer une charge négative à des valeurs de pH supérieures à 3, ce qui affecte l'adsorption du 1-NP. Un faible pH est bénéfique à l'adsorption du 1-NP en présence d'acide oxalique et pourrait entraîner une dégradation plus rapide du 1-NP. Deuxièmement, l'oxyde de fer adsorbe l'acide oxalique pour former les complexes photoactif Fe(III)–oxalate qui contribuent la photodégradation du 1-NP. Troisièmement, le pH influence la génération du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Un pH faible favorise de plus la formation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in situ dans le système Fe(III)–oxalate, ce qui accélère encore la photodégradation du 1-NP.

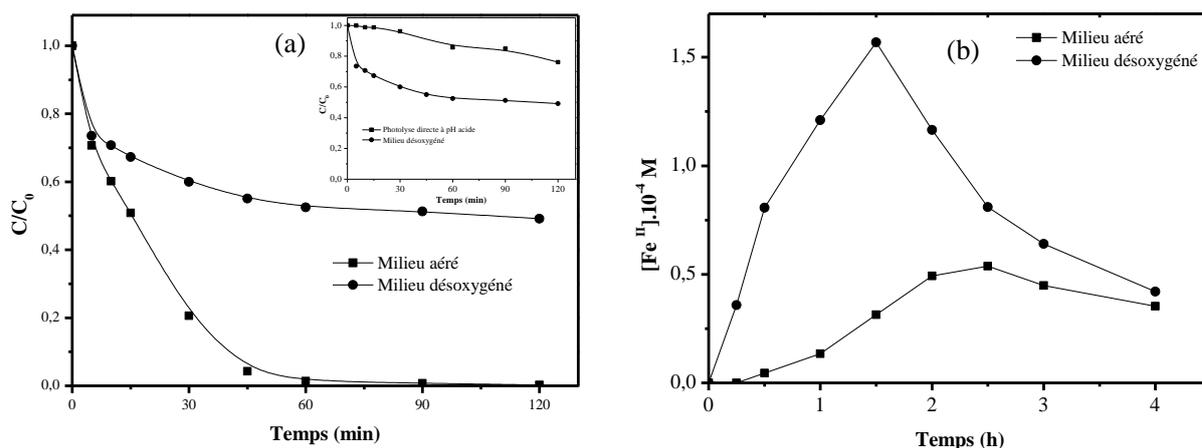
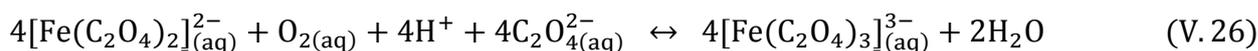
Les espèces Fe(III) – oxalate les plus importantes qui se forment à un pH initial = 3 sont  $[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  et  $[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  [43], [44]. Ces espèces sont extrêmement photoactives, générant plus de  $\cdot\text{OH}$ . Par contre, on remarque que lorsque la valeur du pH augmente à 4, la valeur de la constante de vitesse (k) diminue. Cela est dû à la faible photoactivité des espèces  $[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$  qui sont prédominantes à cet intervalle de pH [45–48]. Quand la valeur du pH est > 6, les espèces de fer prédominantes seront  $\equiv \text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2$  et  $\equiv \text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3$  formant un précipité de faible photoactivité. A une valeur de pH initial faible égale à 2, la dissolution du MN par les H<sup>+</sup> est excessive causée par l'acidité du milieu et le complexe Fe(III) – oxalate est entravé, donc moins de  $[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$  à la surface du MN est formé, de manière à réduire le rendement des  $\cdot\text{OH}$ , conduisant à un faible taux de dégradation du 1-NP.

#### V.3.4.6. Influence de l'oxygène

L'oxygène est un autre facteur très important dans les réactions photochimiques. Il est donc nécessaire d'étudier son effet sur la photodégradation du 1-NP. Des suspensions de 1-NP – MN (10<sup>-4</sup> M, 1,5 g L<sup>-1</sup>) en présence de 1 mM d'acide oxalique ont été irradiées à 365 nm dans un système désoxygéné (par barbotage d'azote) et aéré séparément. Les résultats exposés sur la figure V.42a montrent que l'oxygène a un effet important sur la réaction. La présence de l'oxygène (sous la condition saturée d'air) dans la solution augmente la vitesse de réaction et donc l'efficacité de la photodégradation du 1-NP est améliorée. Cela est dû à la formation des  $\cdot\text{OH}$  par la réaction de photo-Fenton. Dans le système désoxygéné, une inhibition de la dégradation du 1-NP par rapport au système aéré a été observée, car il ne peut pas y'avoir une formation du peroxyde d'hydrogène (selon l'équation V.22) due à l'absence de l'oxygène, par conséquent, la réaction de photo-Fenton ne peut pas avoir lieu. Cependant la dégradation du 1-NP (environ 27% en éliminant la part de la photolyse directe) est due au espèces Fe(OH)<sup>2+</sup> présentes en solution qui génèrent aussi les radicaux hydroxyle sous irradiation UV selon la réaction suivante (figure en insert 42a) :



La concentration des ions ferreux en solution en fonction du temps pour les deux tests est présentée sur la figure V.42b. Dans le système désoxygéné, la génération des ions Fe(II) est plus rapide et élevée par rapport au système aéré, ce qui indique que, dans le système aéré, l'oxygène dissous agit comme un inhibiteur, en oxydant les ions disoxalatoferate(II) aux ions trisoxalatoferate(III) selon l'équation. (V.26) [25]. Ces conditions peuvent entraîner une diminution importante de la valeur du rendement quantique de formation de fer(II) [49]. Ceci explique la faible concentration du Fe (II) dans le système aéré. Par ailleurs, les radicaux produits tels que C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>•-</sup> et CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>, cités ultérieurement, peuvent réagir aussi avec l'oxygène en formant l'anion superoxyde, qui est une source non négligeable de génération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Une réaction entre le fer(II) (formé même à faible concentration) et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut alors avoir lieu conduisant à la formation des radicaux hydroxyle <sup>•</sup>OH réduisant ainsi la concentration du Fe(II).

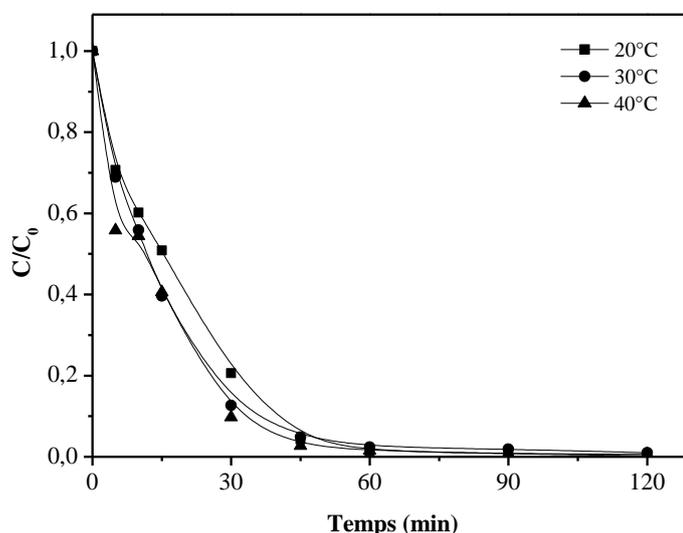


**Figure V.42** : Cinétiques de disparition du 1-NP (10<sup>-4</sup> M) sous irradiation des systèmes : désoxygéné et aéré en présence du MN (1,5 g L<sup>-1</sup>) et d'acide oxalique (1mM) (a), formation du Fe<sup>2+</sup> dans les deux systèmes (b).

D'autre part, la diminution observée, de la concentration des ions ferreux dans le système désoxygéné après avoir atteint un maximum, est attribuable à l'effet catalytique du fer bivalent. Comme indiqué précédemment dans la partie de la dissolution du MN, quand une quantité suffisante d'ions ferreux est générée dans la solution, la voie de dissolution autocatalytique devient active (Eq. (V.13) et (V.14) et un équilibre est établi entre les ions ferreux dans la solution et les ions ferreux adsorbé sur la surface du MN. Par conséquent, la concentration des ions ferreux dans la solution diminue progressivement, pour atteindre finalement la valeur d'équilibre.

### V.3.4.7. Influence de la température

Pour évaluer l'importance de la température dans le domaine étudié, l'irradiation du 1-NP dans le système MN – acide oxalique a été réalisée entre 20°C et 40 °C. Quelle que soit la température, nous observons une dégradation du polluant (figure V.43).



**Figure V.43** : Effet de la température sur la photodégradation du 1-NP (10<sup>-4</sup> M) dans le système MN – acide oxalique (1,5 g L<sup>-1</sup> – 1 mM).

La vitesse initiale de disparition du 1-NP augmente légèrement avec l'augmentation de la température (tableau V.7). Cela signifie que les étapes de dégradation faisant intervenir des variations de température sont négligeables.

**Tableau V.7** : Les vitesses initiales de photodégradation du 1-NP à différentes températures.

Température (°C)	20	30	40
V <sub>0</sub> (M min <sup>-1</sup> )	0,059	0,062	0,088

Il est connu que la température a un effet accélérateur sur la photodissolution des oxydes de fer en présence de l'acide oxalique (cf dans la partie photodissolution) ce qui provoque une accélération aussi de la dégradation des molécules qui existent dans le milieu en raison de la présence des ions ferreux dissout qui activent la production des espèces radicalaires responsables de la dégradation, dans notre cas ce phénomène n'a pas été observé. Après 2 heures d'irradiation et à 20°C, le taux de dégradation du 1-NP est de 99,8%, en augmentant la température à 40°C, nous n'avons pas observé une grande amélioration et le même taux de dégradation a été obtenu. Ce qui confirme que le mécanisme impliqué majoritairement est la réaction hétérogène.

### V.3.4.8. Influence de différents anions inorganiques

Toutes les eaux contiennent différents anions inorganiques qui peuvent être également formés pendant la dégradation des polluants. Pour cette raison, il est très important de connaître l'influence de ces espèces sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique.

Pour évaluer l'influence de ces anions, une solution de 1-NP (10<sup>-4</sup> M) a été traitée durant deux heures par le system MN – acide oxalique (1,5 g L<sup>-1</sup>, 1 mM) sous irradiation UV, à pH libre et en présence de différentes concentrations de sels de sodium (10<sup>-4</sup> et 10<sup>-3</sup> M).

Le tableau V.8 montre l'effet des ions chlorure, sulfate et bicarbonate sur la photodégradation du 1-NP. Il en ressort que la présence des ions précités (chlorures, sulfates et bicarbonate) inhibe la cinétique de photodégradation du polluant. L'effet inhibiteur croît dans le sens Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> lorsque la concentration de ces ions augmente.

**Tableau V.8** : Traitement like-photo-Fenton du 1-NP à différentes concentrations de chlorures, sulfates et bicarbonate en 2 heures d'irradiation.

Anions	Sans anion	Cl <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
[Sel] M	0	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>
K <sub>app</sub> × 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	53,26	48,44	42,59	36,54	35,73	49,01	14,56
R <sup>2</sup>	0,979	0,972	0,966	0,984	0,965	0,947	0,945

L'effet inhibiteur est peut être dû à l'adsorption de ces anions sur la surface du MN, ce qui empêche l'adsorption des molécules à dégrader et/ou à leur compétition avec le polluant pour réagir avec les radicaux générés.

#### V.3.4.8.1. Influence des ions chlorures et sulfates

Dans nos expériences, le pH était aux environ de 3 (dû à la présence de l'acide oxalique), donc la surface du MN est chargée positivement ( $\equiv \text{FeOH}_2^+$ ). Ce phénomène s'observe lorsque le pH de la solution est inférieur au point de zéro charge (pH<sub>pzc</sub>) du catalyseur qui égal dans notre cas à 8,3. Par conséquent, l'adsorption des anions inorganiques, chargés négativement, est considérablement renforcée et son influence sur la photocatalyse du 1-NP doit donc être majeure.

D'autre part, les anions sulfates et chlorures ont une grande influence sur le piégeage des radicaux hydroxyle. Les principales réactions de ces ions en présence du réactif de Fenton qui peuvent avoir lieu sont regroupées dans le tableau V.9 [50]–[52]:

**Tableau V.9** : Principales réactions des ions chlorures et sulfates dans le milieu Fenton

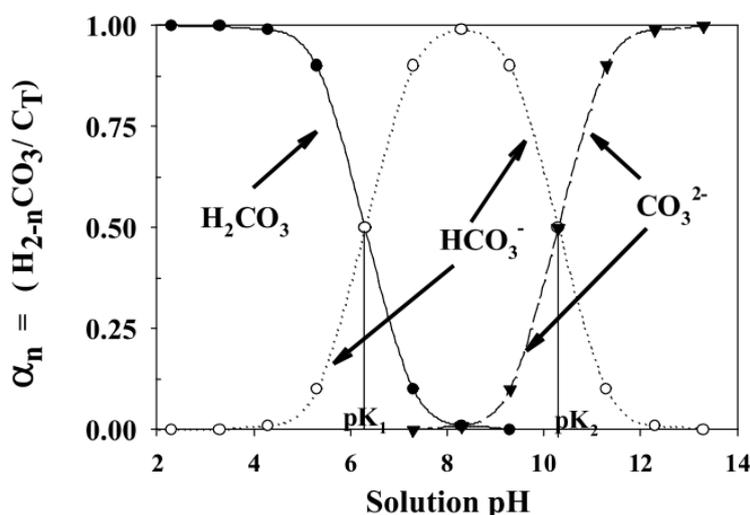
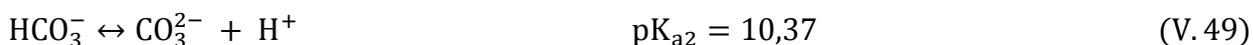
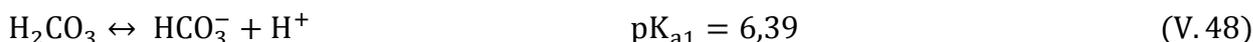
Equations	Réactions	k
V.27	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^+$	$2,88 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.28	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^{2+}$	$6,61 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.29	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}_2^+$	$10,47 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.30	$\text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HOCl}^{\bullet-}$	$4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.31	$\text{HOCl}^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet$	$6,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.32	$\text{HOCl}^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.33	$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl}^{\bullet-} + \text{H}^+$	$1,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
V.34	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$8,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.35	$\text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^-$	$6,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
V.36	$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{H}^+$	$1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.37	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	$4,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.38	$\text{Cl}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$	$5,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.39	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{FeCl}^{2+}$	$1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.40	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeSO}_4$	$2,29 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.41	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeSO}_4^+$	$3,89 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.42	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	$4,47 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.43	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.44	$\text{HSO}_4^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$3,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.45	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	$1,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
V.46	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	$3,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Les anions chlorures et sulfates peuvent complexer le fer(II) et le fer(III) (Eq.V 27, 28 ,29 et 40, 41, 42) et ainsi modifier la distribution et la réactivité du fer. Le Fe<sup>2+</sup> et FeCl<sup>+</sup> avaient la même réactivité vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène. Par contre, pour le système fer(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la présence des ions Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> diminue considérablement la vitesse de formation des radicaux hydroxyle car la formation des complexes de fer(III) avec ces deux anions diminue la concentration en complexes hydroperoxydiques, ce qui inhibe la vitesse de régénération du fer(II), De plus, les ions chlorures et sulfates peuvent consommer les radicaux hydroxyle (Eq.V 30, 43 et 44) et générer des espèces radicalaires (Cl<sup>•</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) à pH acide [50]. Ces espèces radicalaires formées sont moins réactives que les radicaux hydroxyles. En effet, les constantes de vitesse d'oxydation de ces radicaux avec la plupart des composés organiques sont de l'ordre de 10<sup>3</sup> à 10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, et de 10<sup>6</sup> à 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, alors que celles des radicaux hydroxyle sont de l'ordre de 10<sup>7</sup> à

10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [53]. D'autre part, Cl<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>-</sup> peuvent consommer le fer(II) et le peroxyde d'hydrogène (Eq.V 36- 39 et 45, 46) [51].

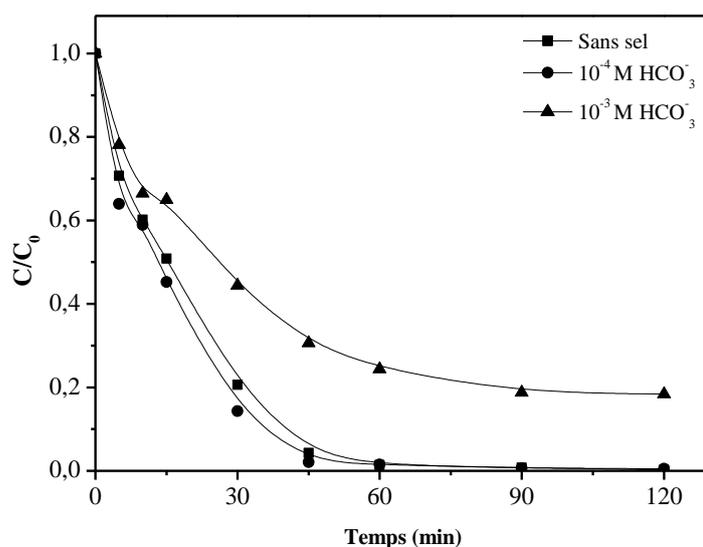
#### V.3.4.8.2. Influence des ions bicarbonates/carbonates

L'ajout des ions hydrogénocarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) à des concentrations de 10<sup>-4</sup> M et 10<sup>-3</sup> M au système MN – oxalate à pH initial de 3 donne un pH final de la solution de 3,5 et 9 respectivement. A pH 3,5 les espèces prédominantes sont CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par contre à pH 9 les espèces prédominantes sont HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (figure V.44) selon les réactions suivantes :



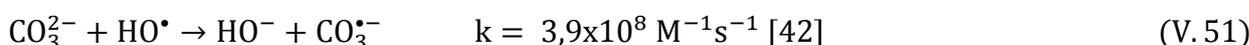
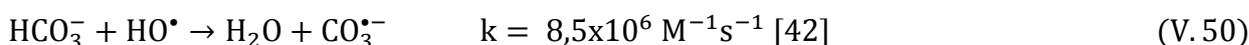
**Figure V.44** : la distribution des espèces de carbonate en fraction de carbonate total dissous par rapport au pH de la solution.

La figure V.45 montre que la présence des bicarbonates dans le milieu étudié a un effet inhibiteur sur l'efficacité de la dégradation du 1-NP. A forte concentration (10<sup>-3</sup> M), la dégradation est inhibée à 18% à cause de l'augmentation du pH qui atteint une valeur de 9. Par conséquent, ces anions n'ont pas d'effet sur la cinétique de disparition du 1-NP pour une concentration de 10<sup>-4</sup> M à cause de la valeur de pH qui fait que les espèces prédominantes sont H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>.



**Figure V.45** : Effet des bicarbonates sur la photodégradation du 1-NP (10<sup>-4</sup> M) dans le système MN – acide oxalique (1,5 g L<sup>-1</sup> – 1 mM).

Il est intéressant de noter que les ions carbonates et bicarbonates n'ont pas tendance à former des complexes avec les ions de fer dans la solution [54]. Donc l'effet inhibiteur observé serait le résultat d'une interaction entre ces ions et les radicaux  $\cdot\text{OH}$  comme indiqué dans les réactions V.50 et V.51.



Le potentiel d'oxydation des radicaux  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  ( $E^0(\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{CO}_3^{2-}) = 1,85 \text{ V}$ ). Il est inférieur à celui des radicaux  $\cdot\text{OH}$  ( $E^0(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V}$ ). Par conséquent, les  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  sont moins efficaces mais ils peuvent quand même jouer un rôle positif en accélérant l'élimination de certains polluants organiques.

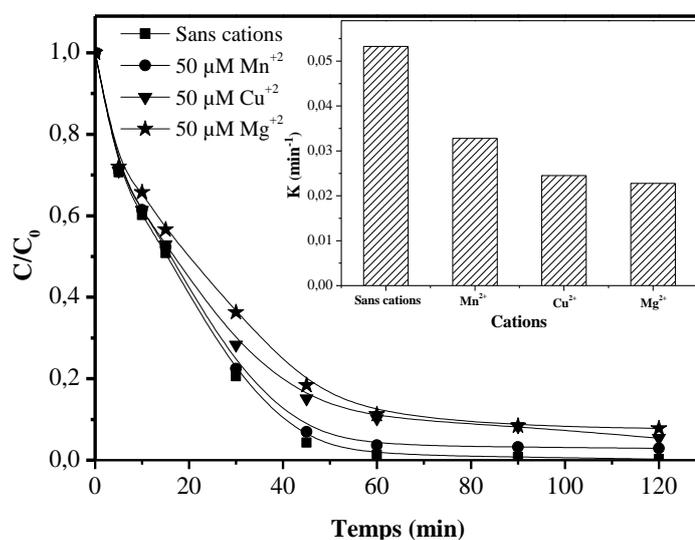
Deux facteurs contribuent généralement à l'inhibition de la photocatalyse des micropolluants organiques :

- La capture des radicaux hydroxyle par les anions, conduisant à la formation d'espèces oxydantes beaucoup moins performantes.
- L'adsorption des anions à la surface des particules de semi-conducteur qui provoque un recul de l'adsorption du micropolluant et ralentit l'oxydation directe de ce dernier par les trous positifs.

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

### V.3.4.9. Influence des cations métalliques

Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> sont des polluants métalliques courants qui existent dans l'environnement naturel. Ces substances influent directement sur la qualité des eaux donc sur ses traitements. Afin de mieux comprendre le devenir du 1-NP dans le milieu aquatique, il est intéressant d'étudier l'effet de ces traces de cations sur sa photodégradation dans le système MN – acide oxalique. Pour cette raison, nous avons réalisé une série d'expériences pour dégrader le 1-NP (10<sup>-4</sup> M) dans le système MN – acide oxalique (1,5 g L<sup>-1</sup> – 1 mM) sous irradiation UV, à pH libre et en présence de 50 μM des cations cités ci-dessus, ajoutés séparément, sous forme de sulfates. L'effet des différents cations métalliques sur la photodégradation du 1-NP a été montré dans la figure V.46 et les valeurs de k ont été présentées dans la figure en insert. Les résultats montrent que la présence des ions métalliques inhibe la photodégradation du 1-NP. L'effet d'inhibition a suivi l'ordre de Mg<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup>. Cette inhibition peut être attribué à la complexation compétitive entre ces ions métalliques et le Fe(III) pour l'oxalate formant le complexe M – oxalate (équation V.52), donnant lieu à la diminution de la photoréactivité du complexe Fe(III) – oxalate.



**Figure V.46** : Effet des cations métalliques avec une concentration de 50 μM sur la photodégradation du 1-NP (10<sup>-4</sup> M) dans le système MN – acide oxalique (1,5 g L<sup>-1</sup> – 1 mM).

Insertion : valeurs de k pour la dégradation du 1-NP en présence des cations métalliques.

Les valeurs de la constante de stabilité (log K) pour la formation des complexes Cu<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>– oxalate sont 6,23 et 3,43, respectivement [55]. Selon les constantes de stabilité, il apparaît que Cu<sup>2+</sup> montre plus d'inhibition que Mg<sup>2+</sup>, mais un phénomène inverse a été observé dans cette

expérience. Cela est probablement dû à la photoréactivité du complexes Cu<sup>2+</sup> – oxalate. Le Cu<sup>2+</sup> peut accepter un électron du HO<sub>2</sub><sup>•</sup> / O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et être réduit à Cu<sup>+</sup>, qui réagit avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et produit les HO<sup>•</sup> selon les équations (V.53) - (V.55) [56]–[58].



Donc, le Cu(II) est impliqué dans le cycle d'oxydo-réduction HO<sub>2</sub><sup>•</sup> / O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et par conséquent il affecte la réaction de Fenton du complexe Fe(III) – oxalate, qui a une photoréactivité plus élevée que celle de Cu(II) – oxalate. De même, l'addition de Mn<sup>2+</sup> au système Fe(III) – oxalate peut induire la réaction de Fenton (Eq. V.56) [59]. Là, le Mn<sup>2+</sup> dans la solution peut être oxydé en Mn<sup>3+</sup> par les HO<sup>•</sup> et le Mn<sup>3+</sup>, à son tour, est réduit par le cycle HO<sub>2</sub><sup>•</sup> / O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Donc, les ions métalliques polyvalents affectent la photodégradation induite par le complexe Fe(III) – oxalate en impliquant le cycle redox dans le system.

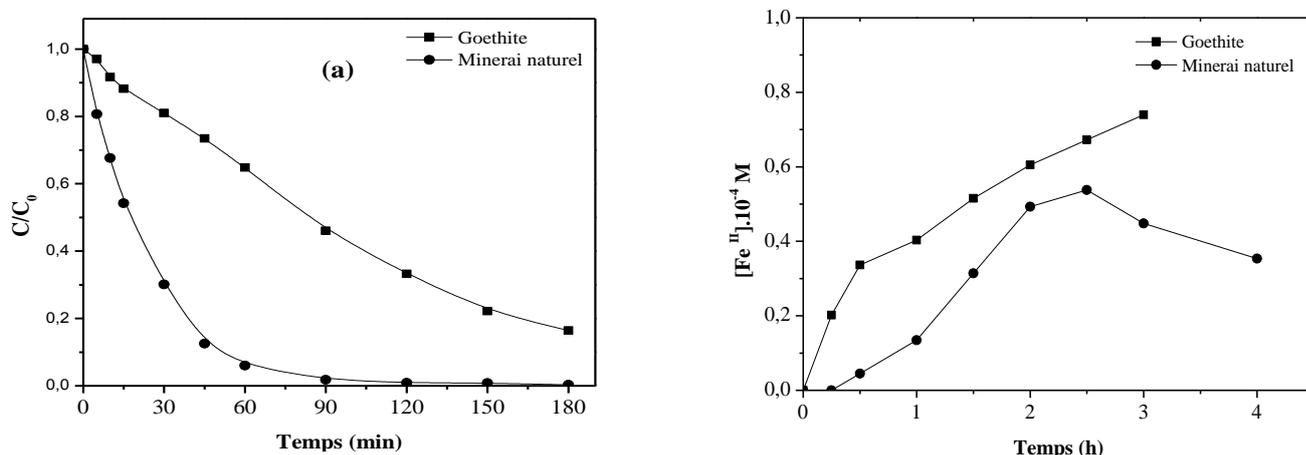


#### V.3.4.10. Influence de la nature de l'oxy(hydroxy)de de fer(III)

Nous avons remplacé le MN (hématite naturelle) par de la goethite. Dans des conditions identiques et à pH libre = 3, la photodégradation du 1-NP est plus rapide avec l'hématite naturelle (figure V.47a). Il a été constaté que la quantité de Fe<sup>2+</sup> dissoute détectée à pH = 3 est plus importante en utilisant la goethite que celle détectée lorsque l'on a travaillé avec l'hématite naturelle (figure V.47b). Ces résultats sont tout à fait en accord avec le fait que, en présence d'oxalate, la photodissolution réductrice de la goethite est plus rapide que celle de l'hématite [60] car cette dernière phase a une stabilité thermodynamique plus élevée par rapport à la goethite. Cependant, le taux élevé de la photodégradation du 1-NP a été obtenu dans le système hématite, plutôt que dans le système goethite. Ce résultat indique que la quantité de Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> dissoute n'est pas le facteur critique pour déterminer l'activité photocatalytique de l'oxyde de fer dans le système oxyde de fer/oxalate/UV. Donc, la réaction photo-Fenton homogène dans la solution vrac contribue peu à la dégradation du 1-NP. Les espèces Fe(III)/Fe(II) adsorbées et/ou la structure de surface des oxydes de fer peuvent jouer un rôle important car le cycle de fer se produit simultanément sur la surface de l'oxyde de fer et dans la solution vrac.

Malheureusement, diverses structures et différentes cristallinités d'oxydes de fer en rendant difficile de trouver une méthode d'extraction identique à quantifier le Fe(III)/Fe(II) adsorbé

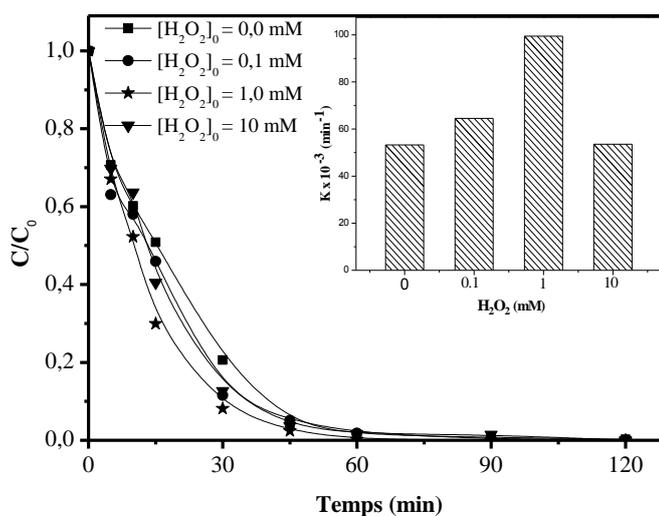
correctement sur la surface de l'oxyde de fer. Dans d'autres recherches, le mécanisme exact d'interface sur la surface des oxydes de fer doit être exploré. Un résultat similaire, concernant l'effet de l'activité photocatalytique des oxydes de fer sur la dégradation des polluants a été obtenue par Lan et al. [61] dans l'étude du pentachlorophenol en présence de différents oxydes de fer et de l'acide oxalique.



**Figure V.47 :** Cinétiques de disparition du 1-NP ( $10^{-4} M$ ) par différents types d'oxyde de fer ( $1g L^{-1}$ ) en présence d'acide oxalique (1 mM) sous irradiation UV (a), formation du  $Fe^{2+}$  dans les deux systèmes (b).

### V.3.4.11. Influence de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Il est établi que le peroxyde d'hydrogène accélère la dégradation photocatalytique d'un grand nombre de polluants organiques. Cette accélération est également observée dans le cas de la dégradation du 1-NP à 365 nm dans le system MN/ acide oxalique ( $1,5 g.L^{-1}$ , 1mM) (figure V.48).



**Figure V.48 :** Influence de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la cinétique de dégradation du 1-NP ( $10^{-4} M$ ) dans le system MN/ acide oxalique ( $1,5 g.L^{-1}$ , 1mM) à 365 nm.

L'ajout du peroxyde d'hydrogène de 0,1 mM à 1 mM dans le system MN/ acide oxalique, augmente la vitesse de dégradation du 1-NP. La totalité du fer ferreux en solution ou en surface est rapidement oxydée par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en excès (Eq.V.23). Par la suite, la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par le fer ferrique Fe<sup>3+</sup> généré peut avoir lieu (Eq.V.57), et ainsi contribuer à une régénération partielle du fer ferreux dans le milieu. Cependant, cette réaction est considérablement plus lente ( $k_2 = 0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) que la réaction de Fenton ( $k_f = 55-76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [62].



Donc, la cinétique de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans un tel système se déroule en deux phases : une phase rapide correspondant au système Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, puis une phase beaucoup plus lente liée au système Fe<sup>3+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Le recul de la vitesse aux fortes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mM) s'explique, comme dans les cas des autres procédés, par une importance accrue de l'interception des radicaux hydroxyle par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq.V.6) ou/et les ions Fe<sup>2+</sup> (Eq.V.58).

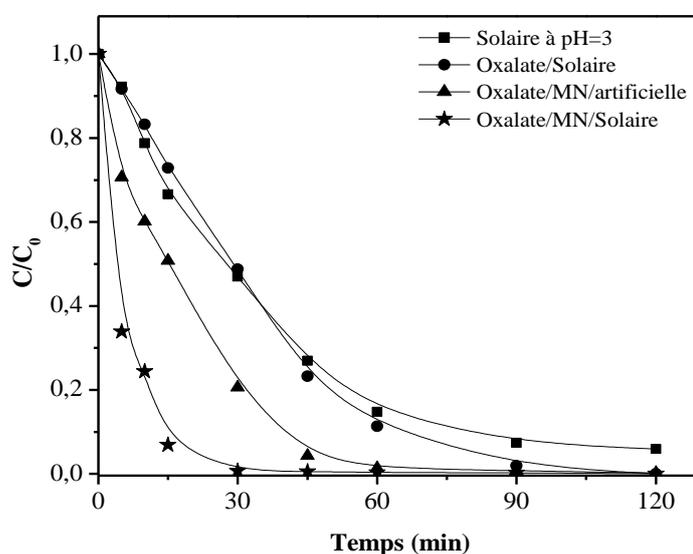


Ces données indiquent que le peroxyde d'hydrogène peut avoir deux effets antagonistes : le premier serait de promouvoir la dégradation des polluants organiques et le second serait d'inhiber cette même dégradation par effet de piège des radicaux hydroxyle. Par conséquent, le peroxyde d'hydrogène devrait être ajouté à une concentration optimale pour obtenir la dégradation la plus efficace.

#### V.3.4.12. Exposition en lumière solaire

Dans la nature le fer, l'acide oxalique et le soleil peuvent mettre en place un système de photo-Fenton homogène où le fer existe sous forme dissoute ou un système de photo-Fenton hétérogène où le fer est sous sa forme solide [60]. En partant de ce concept, nous avons exposé le système 1-NP – MN – acide oxalique (10<sup>-4</sup> M, 1,5 g L<sup>-1</sup>, 10<sup>-3</sup> M) à la lumière solaire dans le but de voir l'influence de l'irradiation naturelle. L'exposition à la lumière solaire a été faite au mois de Juin 2013 avec une température moyenne de 37 °C et un flux photonique de l'ordre de 2,017 mW.cm<sup>-2</sup> à l'université Frères Mentouri Constantine. Les cinétiques de disparition de 1-NP dans ces conditions sont représentées sur la figure V.49.

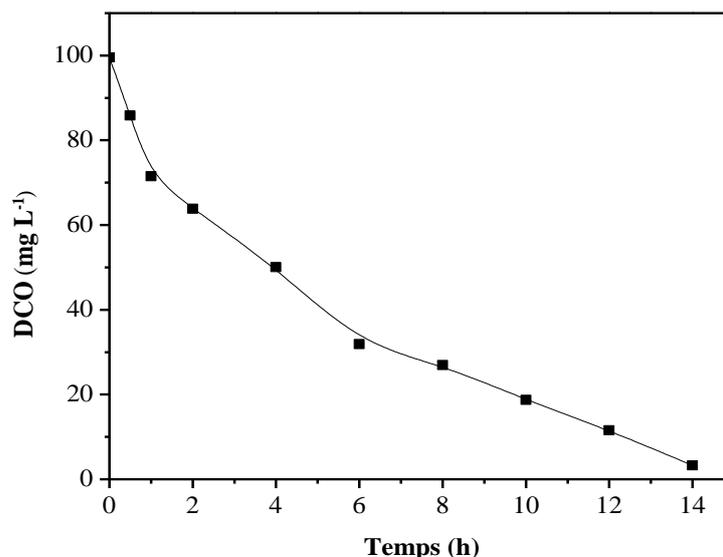
Il apparaît clairement sur la figure V.49 que l'addition de l'acide oxalique accélère la disparition du 1-NP. Après 2 heures d'exposition en lumière solaire, le 1-NP a complètement disparu. Le taux d'abattement du 1-NP est de 100% dans le système MN – acide oxalique au bout de 2 heures d'irradiation. Sous irradiation artificielle le taux d'abattement est de 99,8% pour le même temps d'irradiation. L'application du rayonnement solaire a permis une accélération de la dégradation du 1-NP par rapport la lumière artificielle aux conditions étudiées. En effet, les complexes formés entre les oxalates et le fer ont une absorption dans l'UV et qui s'étend jusque dans le domaine du visible. En plus, l'intensité du flux photonique émis par la lumière naturelle a amélioré la dégradation du 1-NP. Cette expérience montre l'efficacité du procédé Fe(III)-oxalate à dégrader le substrat sous irradiation solaire.



**Figure V.49** : Cinétiques de dégradation du 1-NP dans le mélange 1-NP – MN – acide oxalique ( $10^{-4}$  M,  $1,5\text{g L}^{-1}$ ,  $1\text{ mM}$ ) sous irradiation naturelle et artificielle, pH = 3.

#### V.3.4.13. Minéralisation du 1-NP

Dans les conditions optimales déterminées précédemment ( $1,5\text{ g L}^{-1}$  MN et  $1\text{mM}$  acide oxalique), une solution de 1-NP ( $10^{-4}$  M) a été traitée par le system MN/oxalate/UV. Des échantillons ont été prélevés pendant 14 h afin de suivre l'évolution de la demande chimique en oxygène (DCO) au cours du temps. La valeur initiale de la DCO contient à la fois le 1-NP et l'acide oxalique ( $99,84\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$ ). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.50. Le traitement du polluant a abouti un abattement progressif de la DCO. Un taux d'abattement de 97% est obtenu après 14 h de traitement.



**Figure V.50** : Evolution de la DCO en fonction du temps dans le système 1-NP/MN/acide oxalique ( $10^{-4}$  M,  $1,5 \text{ g L}^{-1}$ , 1 mM) à 365 nm.

On constate que la vitesse de minéralisation est rapide au début du traitement, puis elle s'atténue. En effet, au début du traitement, le polluant et ses dérivés aromatiques sont facilement oxydés par les radicaux hydroxyle pour donner des composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent bien à l'oxydation vis-à-vis des radicaux hydroxyle. D'autre part, ce ralentissement peut être dû à la formation de complexes ferro- et/ou ferri avec ces acides qui sont stables. Des travaux ultérieurs s'intéressant à la dégradation de différentes molécules organiques par le procédé Photo-Fenton [62]–[67] ont démontré que l'oxydation par les radicaux hydroxyle génère la formation des acides carboxyliques.

Compte tenu de ces résultats, on peut dire que le procédé photo-Fenton hétérogène en présence du minerai naturel est efficace pour la dégradation du 1-NP. En effet, même s'il reste encore de la matière organique à la fin du traitement, cette dernière existe sous forme d'acides carboxyliques qui est biodégradable et non toxique.

#### V.3.4.14. Conclusion

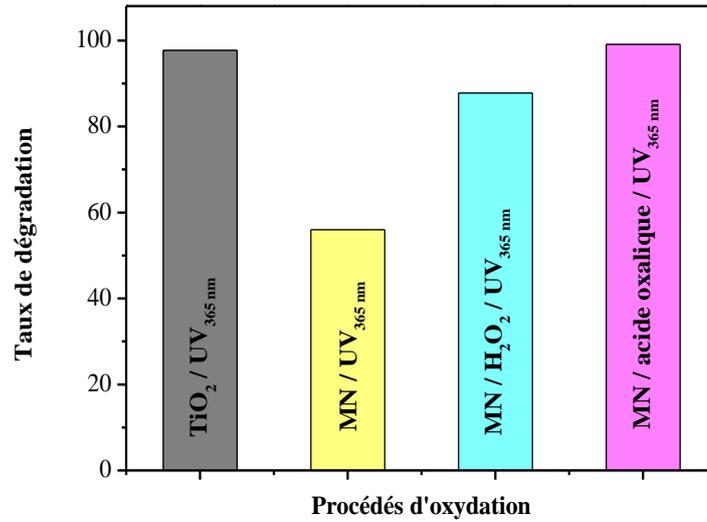
- Le processus photochimique en présence du MN et de l'acide oxalique forme les espèces  $\text{Fe}^{2+}$  et les radicaux oxydants ;
- La concentration de l'acide oxalique est un facteur critique qui affecte la dégradation du 1-NP, la concentration optimale est de 1 mM ;
- Les complexes Fe(III) – oxalate produisent les espèces  $\text{Fe}^{2+}$  par la photo-réduction des espèces  $\text{Fe}^{3+}$  dissoutes, la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  dépend fortement de la concentration de l'acide oxalique ;

- La variation du pH dans les suspensions de l'oxyde de fer naturel dépend fortement de la concentration en acide oxalique ;
- L'ajout du tertibutanol confirme que les  $\cdot\text{OH}$  sont impliqués partiellement dans le processus de dégradation du 1-NP ;
- La photodégradation du 1-NP dépend fortement du pH dans le système oxalate – MN, le pH optimal est égal à 3 ;
- Une diminution importante de la concentration du fer(II) est dû à l'oxydation de ce dernier en présence d'oxygène ;
- La température a provoqué une légère accélération dans la dégradation du 1-NP. Ce qui confirme que le mécanisme impliqué majoritairement est la réaction hétérogène.
- Les anions chlorures, sulfates et bicarbonates/carbonates ont un effet inhibiteur sur l'efficacité de la photodégradation du 1-NP. Plus la concentration de ces ions est élevée plus l'inhibition est importante ;
- La présence des cations métalliques inhibe la photodégradation du 1-NP. L'effet d'inhibition a suivi l'ordre de  $\text{Mg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .
- L'hématite naturelle possède une activité photocatalytique en présence de l'acide oxalique supérieure à la goethite pour la dégradation du 1-NP;
- L'addition du peroxyde d'hydrogène améliore la cinétique de disparition du 1-NP ;
- Les complexes Fe(III)-oxalate absorbent fortement la lumière solaire, le 1-NP a disparu complètement en 2 heures de temps d'irradiation;
- Un taux de minéralisation de l'ordre de 97% a été obtenu pour le 1-NP au bout de 14 heures d'irradiation dans le système MN – acide oxalique – UV<sub>365nm</sub>.

#### V.4. Comparaison des performances des procédés étudiés en milieu hétérogène

L'histogramme ci-dessous représente l'ensemble de procédés utilisés pour la dégradation du 1-NP en milieu hétérogène. Cette comparaison n'a été possible qu'à partir des choix tels que :

- Un temps de réaction de 120 minutes.
- Des concentrations identiques des activateurs H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 10^{-3} \text{ M}$ ).
- Une concentration égale des photocatalyseurs TiO<sub>2</sub> et MN (1g L<sup>-1</sup>).
- Une longueur d'onde d'irradiation de 365 nm.



**Figure V.51** : Comparaison des performances des différents procédés en milieu hétérogène

[1-NP] = 10<sup>-4</sup> M ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = [H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 10<sup>-3</sup> M ; [MN] = 1 g L<sup>-1</sup>.

Il ressort de cet histogramme que l'efficacité décroît dans l'ordre suivant : MN/ acide oxalique/ UV > TiO<sub>2</sub>-UV > MN-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV > MN-UV.

Le système MN- acide oxalique - UV, semble donc être le plus approprié pour la dégradation rapide du 1-NP.

## Références bibliographiques

- [1] M.-C. Lu, « Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite », *Chemosphere*, vol. 40, n° 2, p. 125-130, janv. 2000.
- [2] B. Zinder, G. Furrer, et W. Stumm, « The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, n° 9, p. 1861-1869, sept. 1986.
- [3] M.-J. Liou et M.-C. Lu, « Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide », *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, n° 2-3, p. 540-546, mars 2008.
- [4] F. V. F. Araujo, L. Yokoyama, L. A. C. Teixeira, et J. C. Campos, « Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution », *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 28, n° 04, p. 605-616, déc. 2011.
- [5] W. P. Kwan, « Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Iron and Iron Oxides », Thèse de doctorat, 2003.
- [6] J. J. Wu, M. Muruganandham, J. S. Yang, et S. S. Lin, « Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at neutral pH », *Catal. Commun.*, vol. 7, n° 11, p. 901-906, nov. 2006.
- [7] M. Muruganandham, N. Shobana, et M. Swaminathan, « Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO<sub>2</sub> », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 246, n° 1-2, p. 154-161, mars 2006.
- [8] U. Schwertmann, *The Effect of Pedogenic Environments on Iron Oxide Minerals : Advances in Soil Science*, vol. 1. New York: Springer, 1985.
- [9] H.-H. Huang, M.-C. Lu, et J.-N. Chen, « Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides », *Water Res.*, vol. 35, n° 9, p. 2291-2299, juin 2001.
- [10] S.-H. Kong, R. J. Watts, et J.-H. Choi, « Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide », *Chemosphere*, vol. 37, n° 8, p. 1473-1482, oct. 1998.
- [11] S. Chou et C. Huang, « Decomposition of hydrogen peroxide in a catalytic fluidized-bed reactor », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 185, n° 2, p. 237-245, sept. 1999.
- [12] J. He, W. Ma, J. He, J. Zhao, et J. C. Yu, « Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/α-FeOOH », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, n° 3, p. 211-220, déc. 2002.
- [13] D. Nansheng, W. Feng, L. Fan, et X. Mei, « Ferric citrate-induced photodegradation of dyes in aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 36, n° 15, p. 3101-3112, juin 1998.
- [14] W. Feng, D. Nansheng, et Z. Yuegang, « Discoloration of dye solutions induced by solar photolysis of ferrioxalate in aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 39, n° 12, p. 2079-2085, nov. 1999.
- [15] L. Wang, C. Zhang, F. Wu, et N. Deng, « Photoproduction and determination of hydroxyl radicals in aqueous solutions of Fe(III)-tartrate complexes: a quantitative assessment », *J. Coord. Chem.*, vol. 59, n° 7, p. 803-813, août 2006.
- [16] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, et E. Glebov, « Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system », *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, n° 1-2, p. 360-365, sept. 2007.
- [17] C. Decoret, J. Royer, B. Legube, et M. Dore, « Experimental and theoretical studies of the mechanism of the initial attack of ozone on some aromatics in aqueous medium », *Environ. Technol. Lett.*, vol. 5, n° 1-11, p. 207-218, 1984.
- [18] R. Chiarizia et E. P. Horwitz, « New formulations for iron oxides dissolution », *Hydrometallurgy*, vol. 27, n° 3, p. 339-360, déc. 1991.
- [19] V. Ambikadevi et M. Lalithambika, « Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite », *Appl. Clay Sci.*, vol. 16, n° 3-4, p. 133-145, mars 2000.

- [20] B. Sulzberger et H. Laubscher, « Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution », *Chem. Iron Seawater Its Interact. Phytoplankton*, vol. 50, n° 1-4, p. 103-115, août 1995.
- [21] A. T. Stone, « Microbial metabolites and the reductive dissolution of manganese oxides: Oxalate and pyruvate », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, n° 4, p. 919-925, avr. 1987.
- [22] R. Torres, M. A. Blesa, et E. Matijević, « Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents: VIII. Dissolution of hematite », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 131, n° 2, p. 567-579, sept. 1989.
- [23] R. . Cornell et P. . Schindler, « Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution », *Clays Clay Miner.*, vol. 35, n° 5, p. 347-352, 1987.
- [24] M. A. Blesa, H. A. Marinovich, E. C. Baumgartner, et A. J. G. Maroto, « Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions », *Inorg. Chem.*, vol. 26, n° 22, p. 3713-3717, nov. 1987.
- [25] M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris, et A. Kontopoulos, « Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions », *Hydrometallurgy*, vol. 44, n° 3, p. 287-299, mars 1997.
- [26] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Paspaliaris, et A. Kontopoulos, « Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions », *Hydrometallurgy*, vol. 42, n° 2, p. 257-265, sept. 1996.
- [27] M. Litter et M. . Blesa, « Photodissolution of iron oxides: I. Maghemite in EDTA solutions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 125, n° 2, p. 679-687, oct. 1988.
- [28] T. D. Waite et F. M. . Morel, « Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: Effect of citrate », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 102, n° 1, p. 121-137, nov. 1984.
- [29] C. Siffert, « L'effet de la lumière sur la dissolution des oxydes de fer(III) dans les milieux aqueux », Thèse de doctorat, Zürich, 1989.
- [30] C. Siffert et B. Sulzberger, « Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate. A case study », *Langmuir*, vol. 7, n° 8, p. 1627-1634, août 1991.
- [31] S. O. Pehkonen, R. Siefert, Y. Erel, S. Webb, et M. R. Hoffmann, « Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, n° 10, p. 2056-2062, sept. 1993.
- [32] M. I. Litter, M. Villegas, et M. A. Blesa, « Photodissolution of iron oxides in malonic acid », *Can. J. Chem.*, vol. 72, n° 10, p. 2037-2043, oct. 1994.
- [33] C. Guillard, C. fnm Hoang-Van, P. Pichat, et F. Marme, « Laboratory study of the respective roles of ferric oxide and released or added ferric ions in the photodegradation of oxalic acid in aerated liquid water », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 89, n° 3, p. 221-227, août 1995.
- [34] S. O. Pehkonen, R. L. Siefert, et M. R. Hoffmann, « Photoreduction of Iron Oxyhydroxides and the Photooxidation of Halogenated Acetic Acids », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, n° 5, p. 1215-1222, mai 1995.
- [35] B. Sulzberger et H. Laubscher, « Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution », *Chem. Iron Seawater Its Interact. Phytoplankton*, vol. 50, n° 1-4, p. 103-115, août 1995.
- [36] P. M. Borer, B. Sulzberger, P. Reichard, et S. M. Kraemer, « Effect of siderophores on the light-induced dissolution of colloidal iron(III) (hydr)oxides », *Mar. Chem.*, vol. 93, n° 2-4, p. 179-193, janv. 2005.
- [37] S. O. Lee, T. Tran, B. H. Jung, S. J. Kim, et M. J. Kim, « Dissolution of iron oxide using oxalic acid », *Hydrometallurgy*, vol. 87, n° 3-4, p. 91-99, juill. 2007.
- [38] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris, et A. Kontopoulos, « Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions: the effect of ferrous ions addition », *Hydrometallurgy*, vol. 43, n° 1-3, p. 219-230, nov. 1996.

- [39] L. Lunar, D. Sicilia, S. Rubio, D. Pérez-Bendito, et U. Nickel, « Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation », *Water Res.*, vol. 34, n° 6, p. 1791-1802, avr. 2000.
- [40] K. A. Hislop et J. R. Bolton, « The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-vis/Ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 18, p. 3119-3126, sept. 1999.
- [41] J. D. Rush et B. H. J. Bielski, « Pulse radiolytic studies of the reaction of perhydroxyl/superoxide O<sub>2</sub><sup>-</sup> with iron(II)/iron(III) ions. The reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction », *J. Phys. Chem.*, vol. 89, n° 23, p. 5062-5066, nov. 1985.
- [42] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O<sup>-</sup> in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, p. 513-886, avr. 1988.
- [43] M. E. Balmer et B. Sulzberger, « Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 14, p. 2418-2424, juill. 1999.
- [44] J. Jeong et J. Yoon, « pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system », *Water Res.*, vol. 39, n° 13, p. 2893-2900, août 2005.
- [45] J. Lei, C. Liu, F. Li, X. Li, S. Zhou, T. Liu, M. Gu, et Q. Wu, « Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide-oxalate complex system under UVA irradiation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, n° 2, p. 1016-1024, sept. 2006.
- [46] F. B. Li, X. Z. Li, X. M. Li, T. X. Liu, et J. Dong, « Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, n° 2, p. 481-490, juill. 2007.
- [47] X. Wang, C. Liu, X. Li, F. Li, et S. Zhou, « Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/oxalate suspension under UVA light irradiation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, n° 1-2, p. 426-433, mai 2008.
- [48] F. Gulshan, S. Yanagida, Y. Kameshima, T. Isobe, A. Nakajima, et K. Okada, « Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution », *Water Res.*, vol. 44, n° 9, p. 2876-2884, mai 2010.
- [49] R. Livingston, « The Photochemical Oxidation of Oxalic Acid Sensitized by Ferric Ion. », *J. Phys. Chem.*, vol. 44, n° 5, p. 601-611, mai 1940.
- [50] J. De Laat, G. Truong Le, et B. Legube, « A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> », *Chemosphere*, vol. 55, n° 5, p. 715-723, mai 2004.
- [51] V. FLOTRON, « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : Application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires », Thèse de doctorat, PARIS-GRIGNON, 2004.
- [52] C.-H. Liao, S.-F. Kang, et F.-A. Wu, « Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process », *Chemosphere*, vol. 44, n° 5, p. 1193-1200, août 2001.
- [53] C. Walling, « Fenton's reagent revisited », *Acc. Chem. Res.*, vol. 8, n° 4, p. 125-131, avr. 1975.
- [54] A. Riga, K. Soutsas, K. Ntampeglitis, V. Karayannis, et G. Papapolymerou, « Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes », Ninth Environ. Sci. Technol. Symp. 1-3 2005 Rhodes Greece, vol. 211, n° 1-3, p. 72-86, juin 2007.

- [55] A. E. Martell et R. M. Smith, *Critical Stability Constants : Other Organic Ligands*, vol. 3. New York, USA, 1977.
- [56] P. Cieřla, P. Kocot, P. Mytych, et Z. Stasicka, « Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment », *Spec. Issue Dedic. Profr. Jozef J Ziolkowski Occas. His 70th Birthd.*, vol. 224, n<sup>o</sup> 1-2, p. 17-33, d c. 2004.
- [57] J.-H. Sun, S.-P. Sun, J.-Y. Sun, R.-X. Sun, L.-P. Qiao, H.-Q. Guo, et M.-H. Fan, « Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 14, n<sup>o</sup> 6, p. 761-766, sept. 2007.
- [58] B. Burlando et A. Viarengo, « Ca<sup>2+</sup> is mobilized by hydroxyl radical but not by superoxide in RTH-149 cells: The oxidative switching-on of Ca<sup>2+</sup> signaling », *Cell Calcium*, vol. 38, n<sup>o</sup> 5, p. 507-513, nov. 2005.
- [59] J. S kora, « Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 159, p. 95-108, mars 1997.
- [60] Q. Lan, F. Li, C. Sun, C. Liu, et X. Li, « Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination », *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, n<sup>o</sup> 1-3, p. 64-70, f vr. 2010.
- [61] Q. Lan, H. Liu, F. Li, F. Zeng, et C. Liu, « Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems », *Chem. Eng. J.*, vol. 168, n<sup>o</sup> 3, p. 1209-1216, avr. 2011.
- [62] B. Boye, M. M. Dieng, et E. Brillas, « Degradation of Herbicide 4-Chlorophenoxyacetic Acid by Advanced Electrochemical Oxidation Methods », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n<sup>o</sup> 13, p. 3030-3035, juill. 2002.
- [63] E. Brillas, B. Boye, et M. M. Dieng, « Peroxi-Coagulation and Photoperoxi-Coagulation Treatments of the Herbicide 4-Chlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Medium Using an Oxygen-Diffusion Cathode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n<sup>o</sup> 3, p. E148-E154, janv. 2003.
- [64] E. Brillas, M.  . Baños, et J. A. Garrido, « Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton », *Electrochimica Acta*, vol. 48, n<sup>o</sup> 12, p. 1697-1705, mai 2003.
- [65] E. Brillas, J. C. Calpe, et J. Casado, « Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes », *Water Res.*, vol. 34, n<sup>o</sup> 8, p. 2253-2262, juin 2000.
- [66] I. Sir s, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, et M. A. Oturan, « Catalytic behavior of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 72, n<sup>o</sup> 3-4, p. 382-394, mars 2007.
- [67] K. Hanna, S. Chiron, et M. A. Oturan, « Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation », *Water Res.*, vol. 39, n<sup>o</sup> 12, p. 2763-2773, juill. 2005.

## Conclusion générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la dépollution de l'eau. Elle a pour but d'étudier différents procédés d'oxydation avancée dans le domaine de la photocatalyse en milieu homogène et hétérogène.

En milieu homogène, les procédés  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et Fenton ont été choisis pour oxyder le 1-naphtol (1-NP). En milieu hétérogène, nous nous sommes intéressés à la photodégradation du 1-NP par excitation d'un minéral naturel (MN) chromophore ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et du  $\text{TiO}_2$ .

L'élimination totale du 1-NP par irradiation  $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$  est très longue. Le temps d'irradiation diminue d'avantage en utilisant le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et devient très court dans le cas du traitement par le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). La comparaison des performances des différents procédés étudiés en milieu homogène montre que le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  est le plus efficace.

L'étape de la phase hétérogène qui teste la photodégradation du 1-NP par un catalyseur de référence ( $\text{TiO}_2$ ) est en préalable indispensable pour la comparaison avec notre catalyseur naturel ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Le procédé  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  est plus performant que le procédé  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UV}$  en termes de dégradation et de minéralisation. Cependant sous excitation solaire, les deux catalyseurs ont la même efficacité.

La cinétique de disparition du 1-NP photocatalysée par le  $\text{TiO}_2$  aboutit à une minéralisation du substrat. Elle est nettement améliorée par rapport à la photolyse directe à 365 nm. La forme anionique disparaît plus vite que la forme moléculaire. L'ajout du peroxyde d'hydrogène dans une suspension de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  accélère la vitesse de disparition du 1-NP.

Lors de l'étude du système 1-NP – MN à l'obscurité et à température ambiante en phase hétérogène, deux comportements distincts ont été observés en fonction du pH. En effet, lors du mélange 1-NP – MN une réaction particulière a été mise en évidence avec notre substrat à pH libre et à pH acide. Cette interaction a pour conséquence une perte significative du polluant. Cependant à pH basique, aucune altération du substrat n'a été décelée.

La disparition du 1-NP à l'obscurité, mise en évidence par spectrophotométrie UV-Visible et par HPLC, est attribuée à un processus physico-chimique (adsorption) qui semble être un système efficace pour l'élimination de ce type de polluant.

La réactivité thermique des oxydes de Fe(III) vis à vis du 1-NP, résulte probablement de la prédisposition d'un groupe donneur d'électrons (-OH), à intervenir dans des réactions d'adsorption ou de complexation ayant lieu à la surface du MN.

Sous irradiation monochromatique à 365 nm, les expériences réalisées en phase hétérogène ont montré l'efficacité du MN à dégrader ce genre de polluants.

Le cours de la réaction est fortement influencé par des paramètres importants. L'effet de ces paramètres tels que le pH, la concentration en substrat et la concentration en MN a été abordé.

Le tertio-butanol n'a aucun effet sur la cinétique de disparition du 1-NP en présence du MN. Les radicaux  $\cdot\text{OH}$  ne sont donc pas responsables de la phototransformation du 1-NP à 365 nm. Par ailleurs, l'absence de la formation du Fe(II) montre que l'activité photochimique du MN via un mécanisme LMCT (Transfert de charge du ligand vers le métal) est exclue. L'oxyde de fer se comporte alors comme semi-conducteur. A 365nm, il absorbe une quantité d'énergie supérieure à celle de sa bande interdite et réagit par le couple trous/ électron généré.

L'introduction d'activateur dans le système en phase hétérogène améliore l'efficacité de la dégradation. En effet, l'ajout du peroxyde d'hydrogène ( $10^{-2}$  M) dans une suspension de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de MN accélère nettement la vitesse de disparition du 1-NP du fait de l'intervention des radicaux  $\cdot\text{OH}$  générés par la réaction de Fenton et photo-Fenton. Par ailleurs la dégradation du 1-NP est plus rapide par le procédé MN/  $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV (photo-Fenton) que par le procédé MN/  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton).

L'ajout d'acide oxalique améliore l'efficacité de dégradation au même titre que le peroxyde d'hydrogène. Cependant il faut prendre beaucoup de précautions vu la complexité de la spéciation des oxalates de Fe(III) et de Fe(II). L'utilisation combinée du MN et de l'acide oxalique favorise la dissolution du fer et la formation des complexes Fe(III)-oxalate. La réaction photochimique de ces derniers produit le  $\text{Fe}^{2+}$  par photo-réduction des espèces  $\text{Fe}^{3+}$  dissoutes et conduit aussi à la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainsi formé, entre en réaction avec les ions ferreux donnant lieu à la réaction de Fenton.

L'influence de certains paramètres sur le cours de la réaction tels que le pH, la concentration en substrat et la concentration en acide oxalique a été étudiée. L'efficacité de dégradation du 1-NP dans le système étudié est fortement dépendante du pH, le pH optimal est égal à 3. Le taux de disparition du 1-NP augmente lorsque la concentration de l'acide oxalique augmente. Une concentration de 1 mM de l'acide oxalique est suffisante pour induire la réaction. En revanche, l'augmentation de la concentration du 1-NP diminue son taux d'élimination.

L'oxygène joue un rôle important dans le processus de dégradation. Il intervient fortement dans la séquence de réactions menant à la production des radicaux hydroxyle. En milieu aéré le Fe(II) est facilement oxydé en Fe(III). Ce processus permet d'expliquer les faibles concentrations de Fe(II) obtenus en présence d'oxygène.

L'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> améliore le procédé alors que la présence des ions couramment présents dans les eaux (les chlorures, les sulfates et les bicarbonates ainsi que le Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup>), l'inhibe fortement à forte concentration.

Les résultats obtenus sous irradiation solaire montrent que le complexe Fe(III)-oxalate absorbe fortement la lumière du jour. En effet, le 1-NP a disparu complètement en 2 heures d'irradiation.

L'étude a montré aussi que le temps nécessaire pour la minéralisation du 1-NP est supérieur à celui obtenu pour sa dégradation.

La comparaison des performances des différents procédés utilisés en milieu hétérogène, pour la dégradation du 1-NP, a montré que le procédé MN-acide oxalique-UV est le plus efficace.

Des essais en irradiation naturelle ont montré l'efficacité du système MN – UV à dégrader plus rapidement le 1-NP. Cette méthode compatible avec l'environnement, s'avère efficace dans le traitement des eaux usées.

Ces résultats fournissent une certaine connaissance sur le devenir des polluants organiques dans l'environnement aquatique ainsi que sur le traitement photocatalytique par les oxy(hydroxy)des de fer(III). Ces résultats sont très encourageants pour l'application de ce système dans des conditions de pH naturel des eaux rencontrées dans l'environnement.

## Résumé

Ce travail s'inscrit dans le domaine de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancés, en particulier la photocatalyse en milieux hétérogènes. Le choix a été porté sur le 1-naphtol (1-NP) comme molécule modèle pour évaluer les capacités photocatalytiques d'un minéral naturel (MN).

En milieu homogène, la dégradation du 1-NP a été étudiée par différents procédés photochimiques (UV<sub>254 nm</sub>, UV<sub>365 nm</sub>, irradiation solaire et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub>) et par le réactif de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La comparaison des performances des différents procédés étudiés montre que le procédé Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est le plus efficace.

Le 1-NP a été dégradé par photocatalyse hétérogène en utilisant le TiO<sub>2</sub> et le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme supports chromophores. Cette étude montre la relative efficacité du MN à induire la photodégradation du 1-NP. Les cinétiques de photodégradation du 1-NP sont plus importantes avec le TiO<sub>2</sub>. En présence du MN, il semblerait que les radicaux <sup>•</sup>OH n'interviennent pas dans le mécanisme de dégradation du 1-NP.

Par ailleurs, l'étude du système 1-NP/MN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a montré que le 1-NP disparaît plus rapidement du fait de l'intervention des radicaux hydroxyle générés par la réaction de Fenton et photo-Fenton. La vitesse de dégradation dépend de la concentration du peroxyde d'hydrogène et du pH.

Il a été observé que l'ajout de l'acide oxalique dans une suspension de MN améliore nettement la vitesse de dégradation du substrat au même titre que le peroxyde d'hydrogène. Cette dégradation est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyle. Cependant l'alcalinisation du milieu inhibe complètement la réaction.

Des essais en irradiation naturelle ont montré une dégradation plus rapide de ce polluant. Cette méthode compatible avec l'environnement, apparaît donc comme efficace dans le traitement des eaux usées.

**Mot clés :** Minéral naturel, photodégradation, radicaux hydroxyle, peroxyde d'hydrogène, acide oxalique, photo-Fenton hétérogène.

## Abstract

This work was carried out in the field of water treatment using advanced oxidation processes (AOPs), particularly the photocatalysis process in heterogeneous environments. The 1-Naphthol (1-NP) was chosen as a model contaminant molecule to evaluate the photocatalytic performance of a natural mineral (NM).

In a homogeneous medium, the degradation of 1-NP has been studied by different photochemical processes (UV<sub>254 nm</sub>, UV<sub>365 nm</sub>, solar irradiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254 nm</sub>) and by the Fenton's reagent (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). The performance comparison of the different processes studied shows that the process of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is the most effective.

The 1-NP was degraded by heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as supporting chromophores. This study showed the relative efficiency of the NM in inducing the 1-NP photodegradation. The photodegradation kinetics are more important when using TiO<sub>2</sub>. In the presence of NM, it appears that the <sup>•</sup>OH radicals are not involved in the degradation mechanism of 1-NP.

Moreover, the study of the system 1-NP - NM - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> showed that 1-NP disappears more rapidly due to the intervention of the hydroxyl radicals generated by the Fenton and photo-Fenton reactions. The degradation rate depends on the concentration of hydrogen peroxide and the pH of the medium.

It has also been observed that the addition of the oxalic acid in a NM solution significantly enhances the rate of the degradation of the substrate similar to that of hydrogen peroxide. This degradation is carried out by the oxidizing action of the hydroxyl radicals. However, the alkalization of the medium completely restrains the reaction.

Different natural irradiation tests have shown a more rapid degradation of the pollutant. This environmentally friendly method appears to be very effective in the treatment of wastewater.

**Key words:** Natural mineral, photodegradation, hydroxyl radicals, hydrogen peroxide, oxalic acid, heterogeneous photo-Fenton.

## المخلص

هذا العمل تم انجازه في إطار معالجة المياه الملوثة باستعمال طرق الأكسدة المتقدمة، وبصفة خاصة تقنية التحفيز الضوئي في وسط غير متجانس. الناقتول تم اختياره كجزيء مثال للملوثات العضوية لتقييم قدرات التحفيز الضوئي لخام طبيعي (أكسيد حديد) .

في وسط متجانس، تمت دراسة تفكك الناقتول باستعمال طرق فوتوكيميائية مختلفة (الأشعة فوق البنفسجية 254 نانومتر، الأشعة فوق البنفسجية 365 نانومتر، الإشعاع الشمسي، و  $H_2O_2$  مع الأشعة فوق البنفسجية 254 نانومتر) و مفاعل فانتون. وقد أثبتت المقارنة بين فعالية مختاف الطرق المدروسة أن تقنية مفاعل فانتون ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) هي الأكثر فعالية.

تم تفكيك الناقتول بواسطة التحفيز الضوئي الغير متجانس باستخدام ( $TiO_2$ ) ثم ( $Fe_2O_3$ ) . هذه الدراسة أثبتت الفعالية النسبية لأكسيد الحديد الطبيعي لتحفيز عملية التحلل الضوئي للملوث. حركيات التحلل الضوئي للناقتول كانت أفضل باستعمال  $TiO_2$ . في وجود أكسيد الحديد الطبيعي، يظهران جذور الهيدروكسيد  $OH^{\bullet}$  لا تشارك في آلية التحلل.

من جهة أخرى، أظهرت إضافة الماء الأكسجيني  $H_2O_2$  لأكسيد الحديد الطبيعي في وجود الناقتول أن اختفاء هذا الأخير كان بسرعة أكبر بسبب تدخل جذور الهيدروكسيل الناتجة عن تفاعل فينتون وفوتوفنتون. إن سرعة التفكك تتعلق بتركيز الماء الأكسجيني  $H_2O_2$  ودرجة حموضة الوسط pH .

لقد لوحظ أن إضافة حمض الأكراليك لأكسيد الحديد الطبيعي تحسن بشكل كبير سرعة تفكك الملوث مثله مثل الماء الأكسجيني. هذا التفكك قد تم بفعل الأكسدة الناتجة عن الجذور الهيدروكسيلية. بينما العمل في وسط قاعدي يعيق كليا عملية التفكك.

أظهرت تجارب الاشعاع بضوء الشمس سرعة أكبر لعملية تفكك هذا الملوث. هذه الطريقة متوافقة تماما مع النظم البيئية، وبالتالي هي فعالة في معالجة مياه الصرف الصحي.

**الكلمات المفتاحية:** خام طبيعي، التحلل الضوئي، جذور الهيدروكسيل، الماء الأكسجيني، حمض الأكراليك، مفاعل فوتوفنتون في وسط غير متجانس.