

**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**

Présenté pour obtenir le diplôme de

**DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle**

**OPTION**

**Chimie Analytique et Environnement**

**DEGRADATION PHOTOCHIMIQUE DES COLORANTS  
CATIONIQUES SUR DES SUPPORTS INORGANIQUES  
CHROMOPHORES EN SOLUTION AQUEUSE**

PAR

**M<sup>me</sup> Karima BENHAMOUDA**

**Devant le Jury :**

<b>Président</b>	<b>Pr. N. DEBBACHE</b>	<b>Université des frères Mentouri Constantine</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>Pr. T. SEHILI</b>	<b>Université des frères Mentouri Constantine</b>
<b>Examineur</b>	<b>Pr. S. HAZOURLI</b>	<b>Université Badji Mokhtar Annaba</b>
<b>Examineur</b>	<b>Pr. R. DELIMI</b>	<b>Université Badji Mokhtar Annaba</b>

**Soutenu le : 06/04/2017**



*A mon exemple de diligence et de persévérance :*

*Mes très chers parents*

*A mon mari*

*A mes frères, mes sœurs et mon petit cœur : Malik*

*A mes anges : Céline et Léna-maria*

*A ma rose : Miral*

*A tous ceux qui me sont chers*



## *Remerciements*

Le présent travail de recherche ainsi que l'ensemble des contributions publiées et exposées dans ce manuscrit de thèse sont réalisés au sein du Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université de Constantine.

J'adresse mes remerciements les plus vifs et sincères à mon Directeur de thèse M. Tahar SEHILI, Professeur à l'Université de Constantine et Directeur du LSTE, de m'avoir accueillie au sein de son Laboratoire, de m'avoir facilité l'intégration dans ses équipes de recherche et cela depuis mon stage de Master que j'ai effectué sous sa direction. Je tiens à lui exprimer également toute ma gratitude et ma reconnaissance de m'avoir appris la méthodologie de recherche, de m'avoir encadrée et guidée dans ma recherche et d'assurer le suivi de l'avancement jusqu'à la finalisation des travaux. Il a su me donner suffisamment de liberté pour que je m'approprie le sujet, et au même temps, il était toujours présent pour discuter des difficultés techniques rencontrées et me donner les conseils adéquats. Je le remercie autant pour les échanges fructueuses qui m'ont éclairé et m'ont inspiré durant mes recherches, ainsi que pour sa disponibilité malgré ses occupations pédagogiques et ses multiples responsabilités.

Je lui adresse ma gratitude autant pour ses compétences scientifiques que pour ses qualités humaines. Sa confiance et son soutien m'ont permis de mener à bien et à terme ce projet de thèse.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Madame N. DEBBACHE, Professeur à l'Université de Constantine pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail en acceptant de l'examiner ainsi que pour son soutien moral et ses conseils pertinents tout au long de la réalisation de ma thèse. Elle m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail.

J'adresse aussi toute ma gratitude aux membres de mon jury qui ont évalué cette thèse, en l'occurrence ; Monsieur R. DELIMI et S. HAZOURLI, Professeurs à l'Université d'Annaba, qui m'ont fait un grand honneur d'avoir accepté d'examiner mon rapport de thèse et de participer au jury de soutenance. Qu'ils veuillent bien trouver ici tous mes sentiments de respect et l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'ils portent à mon travail de thèse.

Je tiens à remercier en particulier Monsieur K. DJEBBAR, Professeur à l'Université de Constantine pour sa gentillesse et son aide précieuse. Il a toujours pris le temps de répondre à mes questions et à mes interrogations.

Je remercie aussi ma famille de chimistes. A mes chères amies Melle : N. SERAGHNI, Mme L. MAMMERI et Melle S. BELAIDI, Maitres de Conférence à l'Université de Constantine membre du Laboratoire LSTE, de leur soutien constant, de leur gentillesse fraternelle et aux discussions scientifiques et non scientifiques que nous avons eues. Un grand merci à elles et aux autres permanents qui ont toujours pris le temps de nous conseiller et qui se sont toujours montrés bienveillants envers chaque doctorant.

Il serait long de citer toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours de mes études et mes recherches mais je tiens à remercier tous les membres de LSTE, collègues et amis, avec une mention spéciale pour mes chères amies et doctorantes Safa et Hind, pour la sympathie qui a permis de maintenir une belle ambiance de groupe et surmonter les difficultés rencontrées lors des phases d'expérimentation en particulier. Je garde un très bon souvenir des séminaires de Laboratoire ainsi que des pauses culinaires régulièrement organisées au sein du groupe.

Une pensée particulière pour mes chers parents. Leur soutien irremplaçable et inconditionnel, leur confiance et leurs encouragements m'ont aidé à surmonter les difficultés et aller jusqu'au terme de mon sujet de recherche. Cette thèse et un peu la leur.

Un Grand merci à mon époux, pour sa présence à mes cotés, qui a su m'inspirer de la patience et de la persévérance dans la recherche dans le but de vouloir assurer un travail de rigueur et de qualité.

Mes vifs remerciements vont également à mes frères et à mes sœurs qu'ils ont été d'un très grand soutien pendant toutes ces années d'études.

# SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
<b>I.1. Procédés d'oxydation avancée(POA)</b> .....	5
I.1.1. Performance et réactivité des radicaux hydroxyle.....	6
✓ Arrachement d'un atome d'hydrogène .....	7
✓ Addition électrophile .....	7
✓ Transfert électronique .....	7
I.1.2. Les radicaux hydroperoxyde et superoxyde.....	8
I.1.3. Production de radicaux hydroxyle.....	8
<b>I.2. Photolyse directe</b> .....	9
I.2.1. Les rayonnements ultraviolets.....	9
I.2.2. Photolyse directe.....	9
I.2.3. Photolyse indirecte.....	10
<b>I.3. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> .....	10
<b>I.4. Procédé de Fenton et photo-Fenton en phase homogène</b> .....	10
I.4.1. Procédé de Fenton.....	11
I.4.2. Procédé de photo-Fenton.....	11
I.4.3. Procédé de like-Fenton et de photo-like-Fenton.....	13
<b>I.5. Les oxydes de fer</b> .....	14
I.5.1. Propriétés des oxydes de fer.....	14
I.5.2. Différent types des oxydes de fer.....	15
I.5.3. Domaine d'application des oxydes de fer.....	16
I.5.4. Formation des oxydes de fer.....	17
<b>I.6. L'hématite</b> .....	18
I.6.1. Structure de l'hématite.....	18
I.6.2. Stabilité de l'hématite.....	18
I.6.3. Morphologie de l'hématite.....	18
I.6.4. Emploi de l'hématite comme catalyseur.....	19
<b>I.7. Dissolution des oxydes de fer</b> .....	20
I.7.1. Dissolution des oxydes de fer dans les acides carboxyliques.....	20
I.7.1.1. Adsorption de ligands organiques à l'interface du système.....	20

I.7.1.2. Dissolution non-réductrice.....	21
I.7.1.3. La dissolution réductrice .....	21
I.7.2. Facteurs affectant le processus de dissolution.....	21
I.7.3. Création du système de like-Fenton en présence des oxydes de fer et des acides carboxyliques.....	22
I.7.4. Procédé de like-Fenton en présence des oxydes de fer et de l'acide oxalique.....	23
I.7.4.1. Effet du type et des propriétés de surface de l'oxyde de fer.....	25
I.7.4.2. Effet du pH de la solution.....	25
I.7.5. Adsorption des polluants organiques sur les oxydes de fer.....	25
<b>I.8. Présentation du polluant : Les colorants.....</b>	<b>28</b>
I.8.1. Classification des colorants.....	28
I.8.2. Utilisation et application des colorants.....	29
I.8.3. Effet sur l'environnement.....	30
I.8.4. Effet sur la santé.....	30
I.8.5. Photo-transformation du bleu de méthylène et de la rhodamine B.....	31
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>36</b>

## Chapitre II: Matériels et méthodes expérimentales

<b>II.1. Produits utilisés.....</b>	<b>48</b>
II.1.1. Réactifs et solvants.....	48
II.1.2. L'oxyde de fer naturel.....	49
<b>II.2. Préparation des solutions.....</b>	<b>50</b>
<b>II.3. Protocole de différentes méthodes de dosage.....</b>	<b>50</b>
II.3.1. Dosage des ions de fer ferreux.....	50
II.3.2. Dosage de peroxyde d'hydrogène.....	51
II.3.3. Demande chimique en oxygène .....	52
<b>II.4. Dispositif d'irradiation .....</b>	<b>53</b>
II.4.1. Dispositif d'irradiation à 254 nm.....	54
II.4.2. Dispositif d'irradiation monochromatique à 365 nm.....	54
II.4.3. Dispositif d'irradiation polychromatique à ( $300 \text{ nm} < \lambda_{irr} < 450 \text{ nm}$ ).....	55
II.4.4. Dispositif d'irradiation à 310 nm.....	55
II.4.5. Plateforme solaire du laboratoire.....	56
<b>II.5. Equipements d'analyses.....</b>	<b>57</b>



II.5.1. Spectrophotomètre UV-Visible.....	57
II.5.2. Radiomètre.....	57
<b>II.6. Démarche expérimentale.....</b>	<b>57</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>58</b>

### Chapitre III : Dégradation de RhB et du BM en milieu homogène

<b>III.1. Etude des colorants en solution aqueuse.....</b>	<b>59</b>
III.1.1. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et de la rhodamine B.....	59
III.1.1. 1. Le bleu de méthylène .....	59
III.1.1. 2. Rhodamine B.....	60
III.1.2. Toxicité des deux colorants.....	60
III.1.2.1. Le BM .....	60
III.1.2.2. La RhB.....	60
III.1.3. Etude spectrophotométrique de deux colorants.....	61
III.1.3. 1. Spectre UV-Visible de la RhB.....	61
III.1.3. 2. Influence du pH sur la RhB.....	61
III.1.3. 3. Spectre UV-Visible du BM.....	62
III.1.3. 4. Influence du pH sur le spectre UV-Visible du BM.....	63
<b>III.2. Etude de la phototransformation directe de colorants.....</b>	<b>65</b>
III.2.1. Photolyse directe à 254 nm.....	65
III.2.1. 1. Etude cinétique.....	65
III.2.2. Influence de la concentration initiale des colorants.....	66
III.2.3. Influence de l'intensité du flux photonique.....	67
III.2.4. Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	68
<b>III.3. Photooxydation des colorants par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 254 nm.....</b>	<b>69</b>
III.3.1. Caractéristiques spectrophotométriques du peroxyde d'hydrogène.....	69
III.3.2. Etude thermique du mélange colorant-peroxyde d'hydrogène.....	70
III.3.3. Etude photochimique.....	70
III.3.3. 1. Approche cinétique.....	71
<b>III.4. Photooxydation des colorants par le persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) à 254 nm.....</b>	<b>72</b>
III.4.1. Etude thermique.....	73
III.4.2. Etude photochimique.....	74
III.4.2. 1. Approche cinétique.....	75

<b>III.5. Etude comparative entre le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV.....</b>	<b>75</b>
III.5. 1. Minéralisation du BM et de RhB.....	76
<b>III.6. Oxydation de colorants par le réactif de Fenton et de photo-Fenton.....</b>	<b>77</b>
III.6.1.Effet du pH sur la réaction de Fenton.....	78
III.6.2. Procédé de photo-Fenton.....	79
<b>III.7. Etude comparative de différents procédés de dégradation en milieu homogène..</b>	<b>80</b>
<b>III.8. Conclusion.....</b>	<b>82</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>82</b>

#### **Chapitre IV : Caractérisation de l'OFN et adsorption du BM et de la RhB**

<b>IV.1. Caractérisation de l'oxyde de fer naturel.....</b>	<b>87</b>
IV.1.1. Localisation du minerai.....	87
<b>IV.1.2. Nature minéralogique.....</b>	<b>88</b>
IV.1.3. Analyse par Fluorescence X .....	88
IV.1.4. Diffraction des rayons X .....	89
IV.1.5. Analyse par Spectroscopie Infrarouge.....	91
VI.1.6.Mesure de la surface spécifique.....	91
VI.1.7.Observation par Microscopie Electronique à Balayage .....	92
VI.1.8. Le Raman .....	93
IV.1.9. Détermination du point de charge nulle pH <sub>PZC</sub> .....	94
IV.1.10. Analyse dispersive en énergie des rayons X .....	95
IV.1.11. Spectroscopie UV-visible.....	96
<b>IV.2. Comportement de l'oxyde de fer naturel en solution aqueuse.....</b>	<b>97</b>
IV.2.1. Spectre UV-Visible de l'OFN à pH naturel.....	97
IV.2.2. Spectre UV-Visible de l'OFN à pH acide .....	98
IV.2.3. Spectre UV-Visible de l'OFN à pH basique .....	99
<b>IV.3. Etude du système colorant/ oxyde de fer naturel en solution aqueuse.....</b>	<b>100</b>
IV.3.1. Capacité d'adsorption.....	100
VI.3.2. Influence de la concentration initiale de colorant.....	101
IV.3.3.Ordre cinétique de l'adsorption.....	102
IV. 3.3.1. Modèle du pseudo premier ordre.....	102
IV. 3.3.2. Modèle de pseudo- deuxième ordre.....	103
IV.3.4. Influence de la concentration initiale de l'OFN.....	104

IV.3.5. Isotherme d'adsorption.....	105
IV.3.5.1. L'isotherme de Langmuir.....	105
IV.3.5.2. Isotherme de Freundlich.....	107
IV.3.6. Influence du pH.....	109
IV.3.6. 1. Rhodamine B.....	109
IV.3.6. 2. Bleu de méthylène.....	110
<b>IV.4. Conclusion.....</b>	<b>111</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>112</b>

## Chapitre V : Dégradation de la RhB et du BM en milieu hétérogène

### Partie 1: Rhodamine B

<b>V.1. Etude de l'élimination de la RhB par le système oxyde de fer /UV.....</b>	<b>115</b>
V.1.1. Influence de la concentration initiale du colorant.....	116
<b>V.2. Activation de l'oxyde de fer avec les acides carboxyliques.....</b>	<b>117</b>
V.2.1. Etude thermique du mélange oxyde de fer-acide carboxylique.....	117
V.2.2. Etude thermique du mélange RhB- Acide carboxylique.....	120
V.2.3. Etude photochimique du mélange RhB-OFN-acide carboxylique.....	121
V.2.4. Comparaison de réactivité de différents acides carboxyliques.....	122
V.2.4. 1. Formation du fer.....	124
<b>V.3. Mise en évidence du système oxyde de fer naturel-acide oxalique.....</b>	<b>125</b>
V.3.1. Influence de la concentration initiale de l'acide oxalique.....	125
V.3.2. Etude mécanistique.....	127
V.3.2.1. Formation du Fe(II).....	128
V.3.2.2. Formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	129
V.3.2.3. Contribution des radicaux hydroxyle.....	130
V.3.2. Variation du pH lors de la photodégradation de la RhB.....	131
V.3.3. Minéralisation de la RhB.....	132
<b>V.4. Influence des paramètres physico-chimiques sur la photodégradation de la RhB en présence de l'acide oxalique.....</b>	<b>133</b>
V.4.1. Influence de la concentration initiale de l'oxyde de fer.....	133
✓ Formation du Fe(II).....	134

V.4.2. Influence de la concentration initiale de la RhB.....	135
✓ Approche cinétique.....	136
V.4.3. Influence du pH.....	137
V.4.4. Influence de l'oxygène.....	138
V.4.5. Influence de la température.....	139
✓ Energie d'activation.....	140
V.4.6. Influence de la température de calcination de l'OFN.....	141
V.4.7. Influence de la source lumineuse.....	142
V.4.7.1. Irradiation artificielle.....	142
V.4.7.2. Irradiation naturelle.....	143
V.4.8. Influence des ions inorganiques sur la photodégradation de la RhB par le procédé OFN/AO/UV.....	144
V.4.8.1. Influence des ions chlorures.....	144
V.4.8.2. Influence des ions sulfates.....	146
V.4.8.3. Influence des ions bicarbonate.....	147
V.4.8.4. Comparaison entre l'effet d'inhibition de différents ions.....	149
<b>V.5. Conclusion</b> .....	150

### **Partie B : Bleu de méthylène**

<b>V.5.1. Photodégradation du BM en présence de l'oxyde de fer naturel.....</b>	<b>151</b>
<b>V.5.2. Photodégradation du BM en présence de différents acides carboxyliques.....</b>	<b>152</b>
V.5.2.1. Etude thermique du mélange BM/Acide carboxylique.....	152
V.5.2.2. Etude thermique du mélange BM/OFN/Acide carboxylique.....	153
V.5.2.3. Etude photochimique du BM/OFN/Acide carboxylique.....	154
✓ Approche cinétique.....	156
✓ Formation du fer.....	156
<b>V.5.3. Mise en évidence de l'efficacité du procédé OFN/AO/UV.....</b>	<b>157</b>
V.5.3.1. Influence des paramètres physico-chimique sur la photodégradation du BM par le procédé OFN/AO/UV.....	158
V.5.3.1.1. Influence de la concentration initiale de l'acide oxalique.....	158
V.5.3.1.2. Influence de la dose de l'OFN.....	159

✓ Formation du fer.....	160
V.5.3.1.3. Influence de la concentration initiale du BM.....	161
V.5.3.1.4. Influence du pH. ....	162
V.5.3.1.5. Influence du <i>ter</i> -butanol.....	163
V.5.3.1.6. Influence de l'oxygène.....	164
V.5.3.1.7. Influence de température.....	165
✓ Foramtion du Fe(II).....	165
V.5.3.1.8. Influence de la source d'irradiation .....	166
VI.5.3.1.9. Minéralisation du BM .....	167
V.5.3.1.10. Influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène.....	168
V.5.3.1.11. Effet des ions inorganiques.....	170
<b>V.7. Conclusion.....</b>	<b>171</b>
<b>V.8. Etude comparative entre la photodégradation de la RhB et du BM.....</b>	<b>172</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>173</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>176</b>

## Liste des abréviations

POA	Procédés d'oxydation avancée
BM	Bleu de méthylène
RhB	Rhodamine B
OFN	Oxyde de fer naturel
AO	Acide oxalique
Ea	Energie d'activation
pKa	Constante d'acidité
E°	Potentiel standard d'oxydo-réduction
k	Constante de vitesse
M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	Litre/Mole seconde
λ	Longueur d'onde
UV	Ultra-violet
Φ	Rendement quantique
Ks	Constante de stabilité
V	Volume de la solution
m	Masse d'adsorbant
Ce	Concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption
KL	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir
Kf	Constante d'équilibre d'adsorption de Freundlich
1/n	Facteur d'hétérogénéité
qe	Capacité d'adsorption à l'équilibre
qm	Capacité maximale d'adsorption
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
BET	Brunauer-Emmet-Teller
IR	Spectroscopie Infrarouge
PZC	Point de Charge Zéro
L	Ligant
DL50	Dose Létale 50
ε	Coefficient d'extinction molaire
m/z	Masse/charge
I0	Flux incident
R	Facteur de corrélation
kapp	Constante de vitesse apparente
Eq	Equation
t1/2	Temps de demi-vie
DCO	Demande chimique en oxygène
T	Température

## **Introduction générale**

De nos jours, la pollution de l'environnement et notamment la pollution de l'eau par les composés organiques ont attiré l'attention des scientifiques à l'échelle mondiale.

Actuellement, plus de 25% de la population mondiale souffrent de problèmes de santé et d'hygiène liés à la pollution de l'eau [1][2]. 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.

En Algérie, les activités génératrices de pollution, couvrent les domaines de cosmétique, de produits pharmaceutiques, de l'agro-alimentaire, de la transformation du papier, les matériaux de construction, les diagnostics médicales, la production de l'énergie et du textile.

L'industrie textile génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Il est estimé que 10 à 15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable des effluents [3]. Certains composés organiques possèdent un caractère cancérigène et réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [4]. La réglementation internationale dans le domaine de l'eau n'a pas cessé d'évoluer avec la prise de conscience des risques liés à ce problème, une gestion des produits chimiques toxiques avec une législation environnementale stricte est obligatoire avant de passer aux différents procédés de traitements. Ces derniers sont actuellement très maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les méthodes physiques de transfert de masse (décantation, filtration, adsorption), ou chimique (oxydation chimique à l'ozone, au chlore), ou par voie biologique [5][6]. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et difficilement biodégradables.

Ces vingt dernières années, beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement parmi lesquels; les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante [7][8]. Ces techniques sont basées sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux. Par voie radicalaire, ces entités sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la majorité des composés organiques [9]. En effet, dans une transformation photochimique, le polluant peut, soit se dégrader directement, lorsque il absorbe lui-même la lumière ou par voie induite si d'autres

composés présents dans le milieu absorbent eux la lumière et interviennent dans le processus de dégradation de ce dernier. Le dioxyde de titane est le plus utilisé en photocatalyse, avec une énergie de la bande gap égale à 3,2 eV qui ne peut couvrir que 5 % du spectre solaire [10][11], en revanche, l'oxyde de fer possède une bande interdite suffisamment petite (2.2 eV) pour absorber 45% de la radiation solaire incidente ce qui permet éventuellement de réduire le coût énergétique du traitement, vue qu'en Algérie, la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 2500 heures par an.

L'objectif principal de notre travail de thèse est la mise en place d'un procédé de traitement photochimique pour l'élimination des colorants « la rhodamine B et le bleu de méthylène », et leurs résidus dans l'eau, en utilisant un matériau naturel non toxique vis-à-vis de l'homme et de l'environnement et permettant la collecte de l'énergie solaire. Cet oxyde de fer naturel de phase hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  provenant d'un gisement situé au nord Est de l'Algérie peut être un bon candidat potentiel pour la photocatalyse hétérogène. Nous avons évalué son efficacité et son rendement, en terme de pourcentage de dégradation lorsque les conditions opératoires changent, ce qui nous a permis de déterminer les conditions optimales de dégradation en solution synthétique en vue d'une application à la dépollution d'un effluent réel.

La thèse est présentée en cinq chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles des différents procédés utilisés, des généralités sur les colorants ainsi qu'un aperçu sur les oxydes de fer. Une partie importante de ce chapitre a été consacrée à l'étude du mécanisme de dissolution des oxydes de fer en présence des acides carboxyliques et aux réactifs de photo-Fenton et de like-photo-Fenton en phase homogène et hétérogène. Le deuxième chapitre expliquera l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats de la dégradation du bleu de méthylène et de la rhodamine B en phase homogène, après avoir exposé les différentes propriétés physico-chimiques de ces deux colorants. Le quatrième chapitre porte sur la caractérisation complète de notre minerai naturel par les différentes techniques d'analyses, ainsi que l'étude de l'adsorption de ces deux colorants sur ce dernier. Un cinquième chapitre traitera les résultats portant sur la photodégradation de la rhodamine B et du bleu de méthylène en phase hétérogène, en présence de l'oxyde de fer naturel et par le procédé like-photo-Fenton généré sous irradiation UV par le couplage de l'oxyde de fer naturel avec l'acide oxalique. L'étude de l'influence de plusieurs paramètres sur le rendement de cette réaction oxydante (oxyde de fer/acide oxalique/UV) a été effectuée, tel que l'influence de la concentration initiale de l'acide, effet de



l'oxygénation du milieu, l'effet de la température... pour mieux adapter les conditions de fonctionnement optimales pour la minéralisation totale du BM et de la RhB. Le dosage colorimétrique des ions de fer ferreux et du peroxyde d'hydrogène nous a permis d'établir les principales étapes de dégradation de ces polluants modèles par le procédé oxyde de fer naturel/acide oxalique/UV. Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

### **Références bibliographiques**

- [1] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. B Environ.*, 47; 2004: 219-256.
- [2] G. Mezohegyi, F. Gonçalves, J. J. M. Órfão, A. Fabregat, A. Fortuny, J. Font, C. Bengoa, et F. Stuber, Tailored activated carbons as catalysts in biodecolourisation of textile azo dyes, *Appl. Catal. B Environ.*, 94; 2010: 179-185.
- [3] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrason. Sonochem.*, 16; 2009: 455-461.
- [4] J. Sun, S. Sun, J. Sun, R. Sun, L. Qiao, H. Guo, M. Fan, Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrason. Sonochem.*, 14; 2007: 761-766.
- [5] C. Li, M. Numata, M. Takeuchi, S. Shinkai, A sensitive colorimetric and fluorescent probe based on a polythiophene derivative for the detection of ATP, *Angew. Chem.*, 117; 2005: 6529-6532.
- [6] G. L. Northcott, K. C. Jones, Validation of procedures to quantify nonextractable polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soil, *J. Environ. Qual.*, 32; 2003: 571-582.
- [7] R. Golich, D. Bahnemann, Solar water treatment: Principles and reactors, intercalibration of radical sources and water quality parameters, *Water science et Technology*, 137-148, 1997.
- [8] T.J. Mason, C. Pétrier, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in: S. Parson (Ed.), *Ultrasound Processes*, IWA Publishing, London, 2004.
- [9] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today.*, 53; 1999: 51-59.
- [10] S. Karvinen, R.-J. Lamminmäki, Preparation and characterization of mesoporous visiblelight- active anatase, *Solid State Sci.*, 5; 2003: 1159-1166.

- [11] J. C. Colmenares, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems, *Appl. Catal. Gen.*, 306; 2006: 120-127.

Le développement humain et la croissance de la population ont amené diverses modifications des ressources hydriques et de sa distribution. Dans l'actualité, plusieurs problèmes de santé (infections, maladies, décès) ont été rattachés avec la qualité de l'eau potable et à sa pollution.

Les sources de pollution de l'eau sont très diverses, elles peuvent être des sources ponctuelles (celles qui déchargent des polluants à travers des tuyauteries et des égouts comme des industries, usine de traitement d'eau usées, des mines, des entreprises pétrolières, etc.) ou des sources non ponctuelles (de grandes surfaces de terre qui déchargent des polluants dans l'eau des nappes phréatiques, sur une région étendue, comme les composés chimiques provenant de l'agriculture, de la construction, des fosses septiques, etc.). Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées.

### I.1. Procédés d'oxydation avancée (POA)

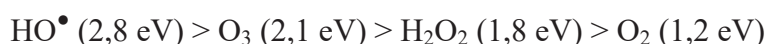
De manière générale, les techniques de traitement des eaux reposent principalement sur le phénomène d'oxydation, la méthode à utiliser dépend de la caractéristique du ou des polluant(s) et des conditions de l'effluent aqueux. Dans ce sens, les POA ont joué un rôle fondamental ces dernières années en ce qui concerne le traitement d'effluents aqueux, car ce sont des technologies capables de minéraliser des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles lorsque la charge polluante est de ( $DCO \leq 5 \text{ g.L}^{-1}$ ) [1], ces techniques fournissent une solution complète à l'abatement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). Par ailleurs, plusieurs travaux de recherches ont rapporté que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète [2], c'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques. Les POA peuvent être regroupés en quatre catégories:

- i) Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ );
- ii) Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ );
- iii) Procédés d'oxydation sonochimique ;
- iv) Procédés d'oxydation électrochimique.

En effet, dans les technologies d'oxydation avancée, plusieurs espèces réactives sont générées *in situ* [3]:

- Le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ): le plus réactif
- L'ion radical superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet -}$  : assez réactif
- L'ion ozonide  $\text{O}_3^{\bullet -}$  : peu réactif
- Le radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2^\bullet$  : inerte
- Le radical  $\text{HO}_3^\bullet$  : inerte

Plus le pouvoir oxydant de l'agent chimique est important, plus l'oxydation des polluants sera facile. Les différents oxydants usuels ont été classés en fonction de leurs potentiels d'oxydation.



Le radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  est l'espèce ayant la force oxydante la plus élevée, il est par conséquent, l'oxydant recherché préférentiellement pour la dégradation des polluants. La formation de ces radicaux hydroxyle nécessite généralement des conditions de température et de pression sévères. C'est pourquoi la catalyse apporte une solution intéressante puisque l'objectif commun des POA est de favoriser la formation des radicaux tout en permettant de travailler sous des pressions et températures ambiante.

### 1.1.1. Performance et réactivité des radicaux hydroxyle

Les radicaux hydroxylereunissent un ensemble de criteres d'exigence qui leurs permettent une application adéquate dans le domaine de traitement des eaux:

- Ils sont efficaces pour éliminer les composés organiques et inorganiques résistants [4], et les minéraliser complètement en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et sels [5],
- Ils produisent des sous-produits peu dangereux sans production de pollution secondaire [6],
- Leurs non sélectivité vis-à-vis les polluants et leurs vitesse réactionnelle très rapide [7],
- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principale [8],
- Ils sont simples à manipuler et ne présentent ni toxicité, ni corrosion pour les équipements.

Il est à noter que selon le pH du milieu, différentes formes de ce radical peuvent exister. En milieu très alcalin, ces radicaux existent sous la forme du radical anion oxygène  $\text{O}^{\bullet -}$ , c'est sa forme basique conjuguée. Par attaque nucléophile, ce dernier réagit plus lentement que les  $\text{HO}^\bullet$  [9][10]. Cependant, aux pH très acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile. La vitesse des réactions entre les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et les différents composés organiques est très rapide, de l'ordre de  $10^6$  à  $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [11][1] et trois mécanismes principaux sont responsables de cette réaction.

✓ **Arrachement d'un atome d'hydrogène**

Comme le décrit la réaction I.1, cette voie est caractérisée par la production d'un radical organique et d'une molécule d'eau par abstraction d'un atome d'hydrogène sur la chaîne hydrocarbonés saturés.



Le radical libre  $\text{R}\cdot$  réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde  $\text{ROO}\cdot$ , initiant une séquence de réaction d'oxydation conduisant à la minéralisation complète d'un polluant organique [9]:



✓ **Addition électrophile**

Les radicaux hydroxyle attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionne sur les liaisons insaturées des composés aromatiques (alcènes et alkyles), cette addition donne naissance à des radicaux hydroxy-alkyles.



✓ **Transfert électronique**

C'est un mécanisme qui ne peut avoir lieu qu'après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou par arrachement d'un atome d'hydrogène (inhibitions de ces deux voies) suite d'un encombrement stérique ou à cause de la présence de nombreux substituants d'halogènes. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions, dans ce cas, on observe la formation des ions de très grande valence, d'un atome ou d'un radical libre.



Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes (attaque *ipso*), conduisant à la génération des phénols correspondants.



L'efficacité d'une réaction d'oxydation assurée par les radicaux hydroxyle est principalement affectée par le taux de production de ces espèces d'un côté, et d'un autre, par la compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. En effet, ces radicaux peuvent être consommés par le contaminant (le polluant à dégrader), des

composés inorganiques présents dans la matrice tels que les carbonates, les bicarbonates ... et /ou les réactifs eux-mêmes à savoir la méthode appliquée ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ).

### 1.1.2. Les radicaux hydroperoxyde et superoxyde

Lors des premières étapes d'oxydation par les radicaux hydroxyle, les radicaux carbo-centrés ( $R\cdot$ ) libérés, réagissent rapidement et de manière irréversible avec l'oxygène moléculaire dissout, formant les radicaux superoxyde ( $HO_2\cdot$ ), peroxyde ( $ROO\cdot$ ) et oxyle ( $RO\cdot$ ) (Eq.1.9 et Eq.1.10). Les radicaux  $ROO\cdot$  ne sont pas réactifs vis-à-vis les composés organiques mais leurs décomposition contribuent à la dégradation oxydative des contaminants en permettant la formation des radicaux  $HO_2\cdot$  et  $O_2^{\cdot-}$ .



Les radicaux hydroperoxyde  $HO_2\cdot$  et superoxyde  $O_2^{\cdot-}$  constituent un couple acido-basique (Eq.I.11). En plus de leurs formation à partir de la décomposition de  $ROO\cdot$ , ils sont aussi formés lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau, de la réduction électrochimique du dioxygène (électro-Fenton) ou encore par réaction de  $HO\cdot$  avec  $H_2O_2$ . Dans l'eau, la recombinaison des radicaux  $HO_2\cdot$  conduit à la formation de  $H_2O_2$  et de l'oxygène (Eq. 1.12) [12].



A l'instar des radicaux peroxyde, les radicaux hydroperoxyde et superoxyde sont beaucoup moins réactifs que le radical  $HO\cdot$  vis-à-vis des composés organiques. L'ion superoxyde n'est pas un bon oxydant en raison de l'instabilité de l'anion peroxyde ( $O_2^{\cdot-}$ ) résultant.

### 1.1.3. Production de radicaux hydroxyle

Les POA présentent une source de génération des entités radicalaires libres (principalement les radicaux hydroxyles) dans le milieu soit par une activation de nature catalytique, électrochimique et /ou photochimique. Le tableau I.1 représente une simple classification des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation ( $O_3/H_2O_2$ )	UV/ $H_2O_2$
Procédé Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )	UV/ $H_2O_2/O_3$
Sonochimie	Photo-Fenton
Electro-Fenton	Sono-photocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ $H_2O$ )

**Tableau I.1.** Procédé d'oxydation avancée.

Dans la suite de ce chapitre, en donnant plus de détails sur les procédés d'oxydation avancée appliqués dans ce travail de recherche ; la photolyse, la photooxydation en phase homogène ainsi que la photocatalyse par les oxydes de fer en présence des acides carboxyliques.

## I.2. Photolyse directe et indirecte

### I.2.1. Les rayonnements ultraviolets

Dans le domaine de traitement des eaux, les rayons UV sont les plus utilisés soit seuls ou combinés avec des oxydants ou des catalyseurs. La figure I.1 montre la classification des rayonnements UV en fonction de la longueur d'onde [13]. En effet, ces derniers peuvent être subdivisés en UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm), UV-C (280-200 nm) et UV vacuum (200-100 nm). Les réactions photocatalytiques (par exemple avec  $\text{TiO}_2$ ) peuvent avoir lieu à partir d'une longueur d'onde inférieure à 380 nm (dans la zone UV-A), Les UV-B et UV-C peuvent être utilisés dans le domaine de la désinfection de l'eau et de l'air.

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

**Figure I.1.** Subdivision des rayons ultraviolets et leurs effets.

Les irradiations UV sont utilisées pour la désinfection des eaux en impliquant deux différents processus ;

**1.2.2. Photolyse directe:** elle se repose sur l'absorption des radiations UV par la molécule à détruire, qui passe par un état excité favorisant sa décomposition. La présence d'au moins un groupement chromophore est nécessaire dans ce cas et la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (Eq.1.13) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (Eq.1.14 et 1.15).



**1.2.3. Photolyse indirecte** : elle implique l'absorption de la lumière par une molécule autre que les produits chimiques à traiter, engendrant ainsi la formation d'intermédiaires excités, ces intermédiaires excités réagissent avec la molécule à traiter pour entraîner sa dégradation. C'est également la photolyse sensibilisée. Le traitement des polluants organiques par ce procédé (photolyse directe) a rapidement été abandonné pour des raisons diverses, incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance.

### I.3. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant intéressant, il est utilisé pour améliorer l'efficacité d'un traitement par photolyse. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC ( $\approx 254$  nm) [14] ou de l'UVA ( $\approx 365$  nm) [15][16]. Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C [17]. Ces rayonnements provoquent la rupture homolytique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la génération de radicaux hydroxyle.

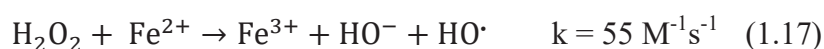


La mise en œuvre du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV à grande échelle est intéressante, car ce procédé est relativement peu coûteux comparativement à l'irradiation UV seul. En effet, le surcout engendré par l'utilisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV. D'autre part, ce système offre l'avantage d'une grande mobilité, ce qui permet de l'installer pour une courte période sur un site donné.

### I.4. Procédé de Fenton et de photo-Fenton en phase homogène

#### 1.4.1. Procédé de Fenton

Le réactif de Fenton est un système d'oxydation radicalaire, consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des métaux de transition (les ions ferreux, le cuivre...) qui peuvent être présents dans les effluents à traiter. Par ailleurs, en 1934, HABER et WEISS ont décrit la réaction de décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les ions ferreux (Eq.1.17).



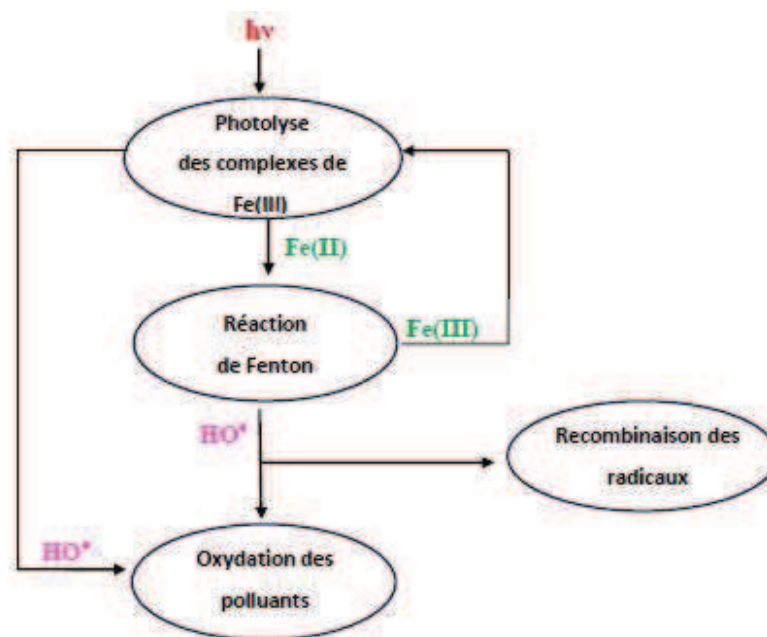
Le réactif de Fenton a montré une grande efficacité pour une variété de composés organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [18] [19]. Tandis que, plusieurs inconvénients peuvent être associés à ce système:



- ✓ L'exigence d'une valeur optimale de pH (à pH 2,8 déterminé par PIGNATELLO (1992)).
- ✓ La génération dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire.
- ✓ L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux nécessite l'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés.
- ✓ L'absence de régénération du  $\text{Fe}^{2+}$  (catalyse très lente en présence de l'excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par la réaction:  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^{\cdot}$  d'où son ajout continu en cours de traitement.

#### I.4.2. Procédé de photo-Fenton

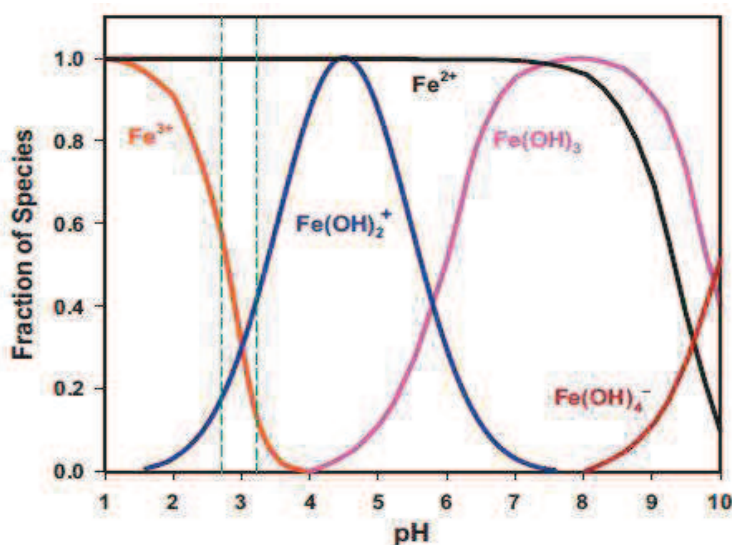
Le système de photo-Fenton utilise une source d'irradiation, qui est généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de production des radicaux libres en stimulant la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  parce que dans les systèmes non irradiés cette réaction est lente et donc inefficaces.



**Figure I.2.** Principe de la réaction de photo-Fenton.

Comme le montre la figure 1.2, lors de la réaction de photo-Fenton, l'irradiation possède une double fonctionnalité menant à la production supplémentaire de radicaux hydroxyle. En effet, l'irradiation permet d'une part, la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  par photolyse (Eq.1.16), et d'un autre, elle augmente l'activité catalytique du fer. En outre, comme l'indique le diagramme de prédominance des ions de fer (figure 1.3), à pH entre 3 et 4, l'espèce prédominante est  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , cette espèce absorbe la lumière dans la région de longueur d'onde entre 250 nm et 400 nm nettement mieux que le  $\text{Fe}(\text{III})$  et sa réduction photochimique en solution aqueuse permet de

produire des  $\bullet\text{OH}$  (Eq.1.18- Eq.1.19) et des ions Fe(II) qui vont eux aussi produire des radicaux hydroxyle via la réaction de Fenton (Eq.1.17).



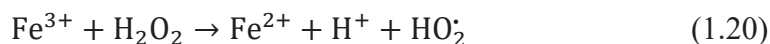
**Figure I.3 :** Espèces du fer en solution aqueuse en fonction du pH,

Les lignes pointillées indiquent un intervalle de pH optimal (2,8 à 3,2) pour la réaction de Fenton et photo-Fenton [20].

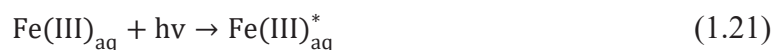
Plusieurs paramètres influent sur la vitesse de production des radicaux  $\bullet\text{OH}$  par le procédé de photo-Fenton, ainsi que sur la photoréduction de Fe(III), tels que la longueur d'onde d'irradiation et le pH de la solution, car les diverses espèces de fer ne présentent pas la même photo-réactivité.

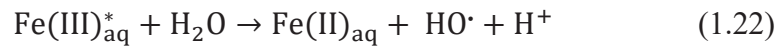
#### 1.4.3. Procédé de like-Fenton et de photo-like-Fenton

Le processus chimique qui se produit en présence des ions de fer ferriques et du peroxyde d'hydrogène est appelé like-Fenton (Eq.1.20)



Il existe un important recouvrement entre le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de Fe(III) et le spectre d'émission solaire. En phase homogène, les complexes aqueux de Fe(III) subissent une photolyse quand ils sont soumis à une irradiation lumineuse (Eq.1.21). Ensuite, la photoréduction de ce complexe excité s'implique soit par l'oxydation d'un ligand de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{HO}\cdot$  (Eq.1.22) ou d'un substrat organique (Eq.1.23) et donne lieu dans les deux cas à la formation du Fe(II).





Par ailleurs, les poly-carboxylates tels que l'oxalate, le citrate et le tartrate existent dans l'environnement et ont une grande tendance à former des complexes très stables avec le Fe(III) [21][22], ces derniers ont des coefficients d'absorption très élevés dans le domaine du visible par rapport aux complexes aqueux, leur photolyse pourrait représenter une importante source de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la coexistence du Fe(II) obtenu par photo-réduction du Fe(III) et du peroxyde d'hydrogène incite la réaction de Fenton.

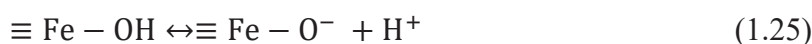
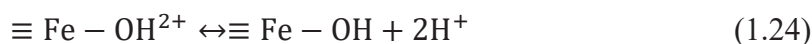
La réaction de Fenton ou de like-Fenton en milieu homogène nécessite une concentration en ions ferreux, ou ferriques de plusieurs dizaines de ppm, ce qui est bien au-dessus des directives de l'Union Européenne en ce qui concerne les eaux de rejet, qui autorisent seulement 2 ppm (EEC List of Council Directives 76/4647). En fin de traitement, le fer est précipité par addition de soude, entraînant des coûts supplémentaires liés aux produits chimiques et à la gestion des boues ainsi formées, sans compter la perte de catalyseur. Pour limiter la précipitation du fer dissous et résoudre les problèmes liés à l'application du Fenton et du like-Fenton homogène à grand échelle, actuellement, les recherches sont orientées vers l'idée de remplacer le fer dissous par un catalyseur solide, ce qui assure à la fois la séparation par une simple filtration en fin de traitement et le recyclage de ce catalyseur. Dans cette optique, plusieurs investigations ont rapporté l'utilisation d'une variété de catalyseurs, tels que les catalyseurs mobilisés ou supportés, préparés soit par l'immobilisation du fer (le plus souvent sous forme d'oxyde) à la surface des supports poreux tels que les alumines et les silices [23][24][25], soit par les métaux de transition supportés sur les alumine [26]. Tandis que, la synthèse de ces catalyseurs est laborieuse, prend du temps et demande beaucoup de réactifs chimiques et des analyses de caractérisation trop chères. C'est pour ça, au niveau de notre laboratoire de recherche, nous avons pensé à substituer les catalyseurs synthétisés par les catalyseurs naturels. Etant donné que les oxydes de fer sont très répandus dans les sols et parce qu'ils sont insolubles dans les eaux, leurs utilisations pour catalyser la réaction de Fenton ont été étudiée et leurs capacités à oxyder une grande variété de polluants organiques est bien documentée [27][28][29]. Dans la suite de notre étude bibliographique, nous ne détaillerons que les oxydes de fer et l'hématite d'avantage car le minerai naturel utilisé comme un catalyseur hétérogène dans ce travail de recherche est un oxyde de fer constitué majoritairement de l'hématite.

## I.5. Les oxydes de fer

Les oxydes de fer sont des composés chimiques qui associent l'oxygène et le fer résultent essentiellement de l'altération des roches renfermant des minéraux ferromagnésiens. Ils sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières [30][31]. Les formes ioniques, solubles ou complexées sont minoritaires, sauf dans les sols très acides ou mal aérés (sols podzoliques). Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'oxydes insolubles. Au niveau des sols, ils peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu ou la présence de microorganismes. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces [30]. Les oxydes de fer ont une forte affinité pour les anions tels que  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  et le fer dans les oxydes de fer peut être partiellement remplacés par d'autres cations tels que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  [32].

### I.5.1. Propriétés des oxydes de fer

Dans le milieu naturel, pratiquement toutes les phases d'oxyde de fer peuvent être trouvées, en raison de la grande différence des conditions physico-chimiques de l'environnement, tel que l'acidité, les conditions d'oxydo-réduction, l'activité bactérienne, la température, la salinité et la présence de ligands organiques ou inorganiques. Les groupes fonctionnels des oxydes de fer sont les groupes hydroxyle, résultants de l'adsorption de l'eau ou des OH structural. Dans un milieu aqueux, ces entités ont une réactivité chimique importante parce qu'elles possèdent une paire d'électron ainsi qu'un atome d'hydrogène dissociatif, ce qui assure leurs réactions à la fois avec les acides et les bases et offrent le caractère amphotère à ces oxydes. En plus, la charge des surfaces des oxydes est établie par la dissociation (ionisation) des groupes hydroxyle de surface, la situation correspond à l'adsorption ou à la désorption des protons. Selon le pH des solutions, les réactions de dissociation montrent que les groupements  $\equiv \text{Fe-OH}$  peuvent donner et accepter un proton (Eq.1.24 et Eq.1.25) et que les oxydes de fer peuvent être traités en tant qu'équilibre acide-base [33]:



$\equiv$  désigne les groupes de surface.

Par ailleurs, la force ionique a une influence sur la charge de surface des oxydes. En effet, à un pH fixe, lorsque la force ionique augmente, la valeur absolue de la charge de surface augmente aussi sauf au point isoélectrique où la charge ne dépend pas de la force ionique.

Le point de charge zéro et le  $pK_a$  sont deux propriétés physicochimiques très importantes caractérisant la surface des oxydes. Selon la littérature, les valeurs de  $pK_a$  varient habituellement entre 5 et 10. Pour un oxyde de fer particulier, des différences considérables sont observées, à titre d'exemple pour l'hématite, les deux  $pK_a$  varient entre 5,8 – 8,86 pour le  $pK_{a1}$  et entre 10,1 – 11,1 pour le  $pK_{a2}$  [34].

Le point de charge zéro (PZC) estime l'acido-basicité de différents matériaux. Il correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique s'annule [35].

Autre définition dit que le PZC s'agit du pH pour lequel les espèces  $[H^+]$  et  $[HO^-]$  sont adsorbées en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface).

La charge QH peut être positive ( $pH > PZC$ ), négative ( $pH < PZC$ ) ou nulle ( $pH = PZC$ ). En général, les oxydes de fer ont des PZC dans la gamme de pH entre 6 et 10 (Tableau I.2). Ces valeurs sont influencées par plusieurs facteurs, majoritairement par la température et la présence des ions étrangers.

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

**Tableau I.2** Valeurs de PZC des oxydes et oxyhydroxydes de fer [36].

### I.5.2. Différents types d'oxydes de fer

Dans la nature, il existe plusieurs sortes d'oxyde de fer, jusqu'à aujourd'hui environ 16 types sont connus, avec des structures bien cristallines et d'autres avec des structures amorphes. Le tableau I.3 réuni deux grandes classes de ces derniers, distinguées selon leurs structures chimiques. Par ailleurs, d'autres auteurs ont basé sur deux autres critères de classement pour différencier les oxydes de fer; soit selon le nombre d'oxydation du fer (fer divalent, trivalent ou mixte divalent-trivalent), si non, selon la nature bidimensionnelle ou tridimensionnelle de la structure cristalline.

Oxyhydroxydes et hydroxydes	Oxydes
Goethite $\alpha$ -FeOOH	Hématite $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Lepidocrocite $\gamma$ -FeOOH	Magnetite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sup>II</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>III</sup> O <sub>4</sub> )
Akaganéite $\beta$ -FeOOH	Maghemite $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Schwertmannite Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>y</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> .nH <sub>2</sub> O	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\delta$ -FeOOH	
Feroxyhyte $\delta'$ -FeOOH	$\epsilon$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ferrihydrite Fe <sub>5</sub> HO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	Wustite FeO
Bernalite Fe(OH) <sub>3</sub>	
Fe(OH) <sub>2</sub>	

**Tableau I.3.** Différents types d'oxydes de fer (selon la structure chimique).

### I.5.3. Domaine d'application des oxydes de fer

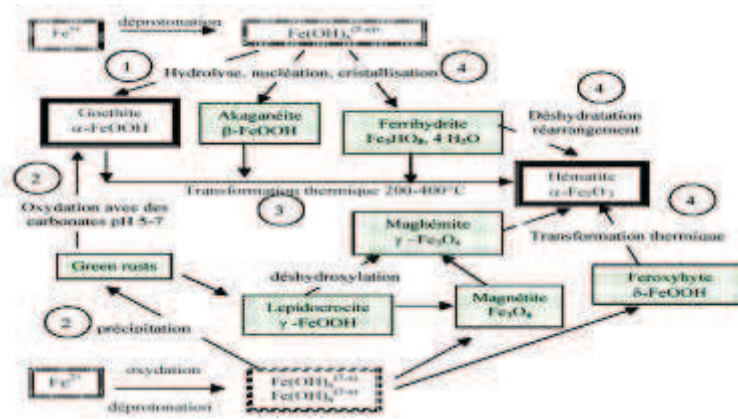
Ce sont des matériaux extrêmement importants pour de nombreuses applications scientifiques (médecine, biologie, science de la terre, chimie, géochimie...) et industriels (pigments inorganiques naturels, minerais pour la sidérurgie et matériaux de base pour la constitution d'aimants permanents). Les pigments contenant de l'oxyde de fer sont employés dans les enduits et comme colorants dans les céramiques, le verre, les plastiques, le caoutchouc.... etc.

### I.5.4. Formation des oxydes de fer

Dans l'environnement, les oxydes de fer se trouvent sous forme d'un seul type ou d'un ensemble d'oxyde de fer ferreux ou ferrique et des impuretés (manganèse, argile et matière organique). Au niveau du laboratoire, plusieurs méthodes ont été suivies pour leurs synthèses, à titre d'exemple, on cite; la méthode sol-gel (qui se base sur l'hydrolyse et la condensation d'un métal précurseur, la voie hydrothermal sous pression [37].

La figure 1.4, illustre les principales méthodes de formation et de transformation des oxydes de fer entre eux montrant notamment la place de l'hématite. Les principales voies sont :

- ✓ Après la déprotonation des ions ferreux, les solutions de sels de Fe(III) s'hydrolysent sous différentes températures et à différentes valeurs de pH.
- ✓ Transformation thermique des phases solides à l'état sec ou en solution
- ✓ Transformation thermique: déshydratation ou réarrangement.
- ✓ Réaction de dissolution et de précipitation.



**Figure I.4 :** Schéma de différentes méthodes de formation et de transformation des oxydes de fer [32].

L'hématite peut être formée par différentes voies : par transformation thermique de différents oxydes de fer tels que la maghémite et la ferrihydrite, à travers une déshydroxylation et/ ou un réarrangement interne à des températures élevées (à partir de la ferrihydrite) ou par une oxydation de la magnétite et à partir d'une hydrolyse forcée des sels de Fe(III) (température proche de 100) [38].

Pour identifier les différents types des oxydes de fer et afin de les différencier, en plus de la couleur, plusieurs méthodes de caractérisation ont été employées, à savoir : la Diffraction des Rayons X (DRX), Infrarouge (IR), la Microscopie électronique ... Les critères diagnostiques majeurs pour les oxydes de fer communs obtenus avec ces méthodes sont assemblés dans le Tableau I.4.

Minéral	Couleur	Pics intense DRX (nm)	ADT °C	Bandes IR $\text{cm}^{-1}$
Hématite	Rouge	0,270 ; 0,368; 0,252	Aucun	345; 470 ; 540
Maghémite	Rouge - Marron	0,252 ; 0,295	Ex 600-800	400 ; 450 ; 570 ; 590 ; 630
Magnétite	Noir	0,253 ; 0,297	En 280-400	400 ; 500
Goéthite	Marron - Rouge Jaune	0,418 ; 0,245 ; 0,269	En 300-350 Ex 370-500	890 ; 797
Lepidocrocite	Rouge – Jaune	0,626 ; 0,329 ; 0,247 ; 0,1937	Ex 400	1050 ; 1161 ; 753
Akaganéite	Marron – Jaune	0,333 ; 0,255 ; 0,7467	En 150-200 Ex 300-350	1050 ; 820 ; 670 ; 410
Ferrihydrite	Rouge – Marron foncé	0,254 ; 0,224 ; 0,197 ; 0,173 ; 0,147	En 250	

**Tableau 4.** Critères majeurs de diagnostiques des oxydes de fer; Ex : Exothermique, En : Endothermique.

## I.6. L'hématite

### I.6.1. Structure de l'hématite

En 1925, Pauling et Hendricks ont déterminé la structure cristalline de l'hématite, elle cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ces paramètres de maille sont  $a = b = 0,5038$  (2) nm et  $c = 1,3772$ (12) nm. La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations  $\text{Fe}^{3+}$  occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation de  $\text{Fe}^{3+}$  est donc entouré de six anions  $\text{O}^{2-}$  [32][39][40][41].

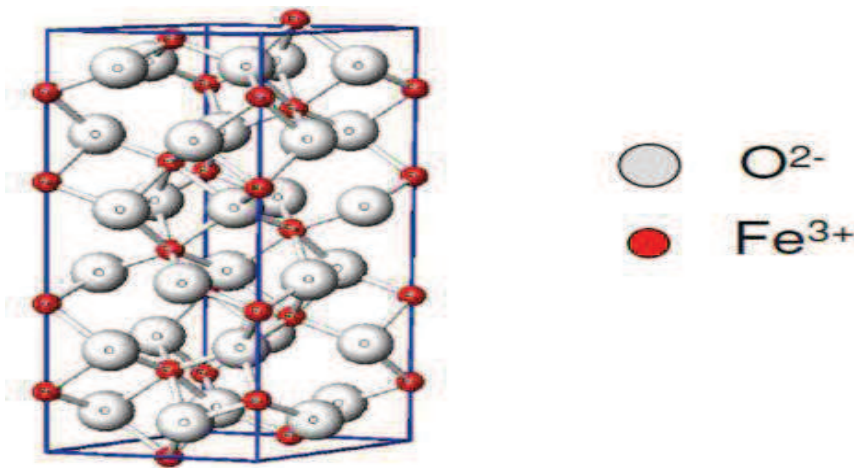


Figure 1.5 : Structure cristallographique de l'hématite.

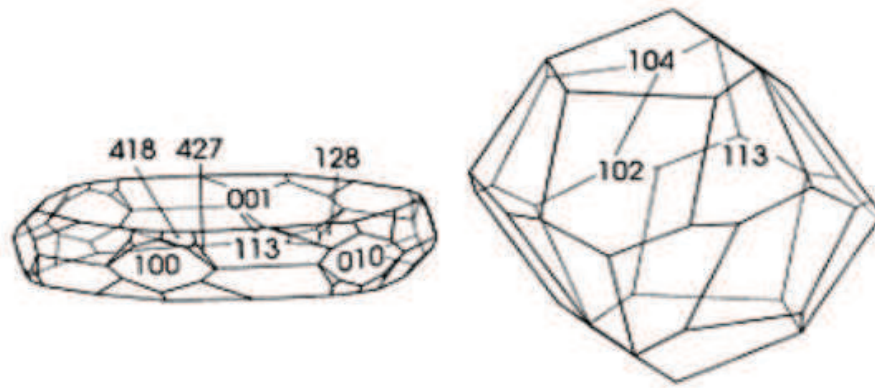
### I.6.2. Stabilité de l'hématite

La stabilité d'un oxyde de fer est un caractère très important, l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est très stable du point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et de pression [42]. Par ailleurs, des travaux de recherche ont suggéré que l'hématite peut réagir en solution pour donner de la goéthite [43][44], tandis que, Yapp et Schwertmann [45][46] ont conclu qu'elle ne transforme pas en goéthite en présence d'eau et d'air lorsque la température est au-dessous de 100 °C et la pression est égale à 1 atm à moins qu'il ne se produise une dissolution initiale de l'hématite et ensuite une précipitation [47].

### I.6.3. Morphologie de l'hématite

En général, les cristaux de l'hématite sont rhomboédriques, lamellaires et arrondis (Figure I.6). Les plaques varient en épaisseur et peuvent être rondes, hexagonales ou de formes irrégulières. Dans des conditions hydrothermiques, ces trois morphologies prédominent successivement lorsque la température diminue [48].





**Figure I.6 :** Représentation des différentes morphologies des particules de l'hématite [49].

#### I.6.4. Emploi de l'hématite comme catalyseur

Bien que les oxydes de fer (III) absorbent la lumière jusqu'à 600 nm, leurs utilisation comme des catalyseurs hétérogènes sans l'ajout d'aucun matériau organique fortement absorbant reste limitée. En effet, les recherches effectuées ont montré que l'activité photocatalytique de l'hématite est négligeable devant celles de dioxyde de titane ou de l'oxyde de zinc [50][51] [52][53].

Il est très connu que le principe d'un catalyseur hétérogène repose sur la production et le transfert de charge photogénérée. Leland et Bard ont étudié ce phénomène pour six 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. Les résultats fournis révèlent que l'efficacité photocatalytique n'a pas de corrélation avec la taille des particules et la largeur de la bande gap [54], tandis que Sherman a démontré qu'un semiconducteur peut avoir une réactivité photochimique lorsque sa bande gap (entre la bande de valence et de conduction) est impérativement inférieure à 3,1 eV (400 nm) [55]. Par ailleurs, il est important de noter que l'activité photocatalytique des oxydes de fer (hématite, goethite) pour l'oxydation des composés organiques (acides carboxyliques, phénols et colorant...) n'a été envisagée que récemment sous irradiation UV [56][57] [58] et le mécanisme impliqué dépend fortement de la structure chimique de polluant [59][56]. Parmi les mécanismes décrits dans la littérature nous citons :

- Si la molécule est peu ou pas du tout complexante du Fe(III) (si elle ne s'adsorbe pas à la surface de l'oxyde), un effet photocatalytique a été impliqué [60][61][56].
- Si la molécule est complexante du Fer(III) alors différents types de dissolution de l'oxyde de fer(III), thermiques ou bien photochimiques, peuvent avoir lieu [62][63].

## I.7. Dissolution des oxydes de fer

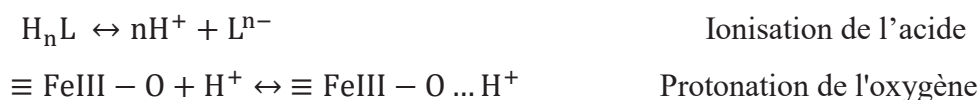
Dans les années 1980, la dissolution du fer a été étudiée dans les sols afin de déterminer la part de fer bio-disponible présente, étant donné que cet élément est nécessaire au développement des plantes. Les oxydes de fer peuvent être dissous dans des minéraux fortement acides ou des réducteurs. Les mécanismes et les cinétiques de dissolution des oxydes ont été largement étudiés [64][65].

### I.7.1. Dissolution des oxydes de fer dans les acides carboxyliques

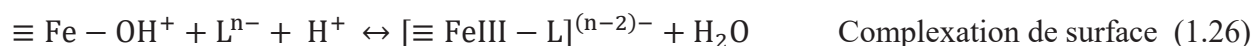
Zinder et al. [66] et Sulzberger et al. [67] concluent de leurs études que les ligands capables de former des complexes chélateurs multidentates (plusieurs liaisons avec des atomes d'oxygène) à la surface des oxydes ainsi, les ligands bi-dentates (= deux atomes donneurs d'électrons), comme l'acide oxalique [68], citrique [69], sont les plus efficaces pour promouvoir la dissolution. Ils sont donc de très bons complexant et forment des liaisons fortes en surface [70]. Par ailleurs, le mécanisme qui décrit la dissolution des oxydes de fer dans les acides carboxyliques a été révélé par l'utilisation des oxydes de fer pur ou des ferrites synthétiques plutôt que des minéraux contenant du fer [71][72]. Les trois mécanismes de dissolution des oxydes de fer dans les acides organiques sont les suivantes : l'adsorption, la dissolution réductrice et la dissolution non réductrice.

#### I.7.1.1. Adsorption de ligands organiques à l'interface du système

Cette étape favorise la dissolution du fer en altérant la liaison Fe-O [65]. La formation du complexe de surface sur l'ion métallique déstabilise la liaison et induit la dissolution [73] [74]. Ce type de dissolution se traduit par la formation de complexe de Fe(III) dissous et le détachement du complexe métallique régénérant la surface. Autrement dit, dans une suspension oxyde de fer/ acide, il se forme une double couche électrique sur l'interface du système [75][76].



La surface des groupes hydroxyle (OH) devient des sites actifs pour l'adsorption des ligands organiques [76][72][77][78], comme décrit par l'équation (1.26).



Dans la réaction précédente, il y'a une concurrence entre la surface active des groupes hydroxyles et les anions de la solution acide (oxalates, citrates et ascorbates...). Le rendement de l'équation (1.26) augmente avec l'augmentation de la stabilité des complexes  $[\equiv \text{FeIII} - \text{L}]^{(n-2)-}$ .

### I.7.1.2. Dissolution non-réductrice

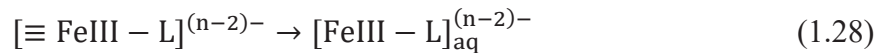
Cette voie correspond au transfert des complexes ferriques adsorbés sur la surface des oxydes de fer à la solution acide (1.27) traduit par un simple processus de désorption. La dissolution non réductrice est caractérisée par une énergie d'activation élevée, la température est un paramètre important qui peut diriger la possibilité d'application de ce processus de dissolution. En effet, à basse température, ce processus n'est pas opératoire, cependant, à températures élevées, la dissolution non réductrice devient la voie principale dans la dissolution des oxydes est peut même remplacer la dissolution réductrice.



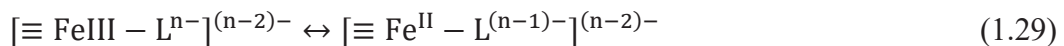
### I.7.1.3. La dissolution réductrice

Cette étape de dissolution se caractérise par la production des ions ferreux dans la solution après une période d'induction, que ce soit en présence d'un oxyde de Fe(II) comme dans le cas de la magnétite ou d'un oxyde de Fe(III) l'exemple de l'hématite.

Dans le cas de la magnétite, la dissolution peut être décrite suivant l'équation (1.28) et la concentration des ions ferreux augmente lentement dans la solution [79][80].



Par ailleurs, pour l'hématite, la génération des ions ferreux dans la solution est très lente, elle implique le transfert d'électrons du complexe adsorbé à la surface des ions de fer(III) (Eq.1.29 à Eq.1.30). Une fois les ions de Fe(II) ont été générés dans la solution, le processus de dissolution devient autocatalytique et le taux de dissolution augmente de manière significative.



### I.7.2. Facteurs affectant le processus de dissolution

La dissolution d'une suspension d'un oxyde de fer peut être affectée par plusieurs paramètres ; les propriétés de l'oxyde lui-même (la distribution et la taille des particules, la surface spécifique et la composition chimique), la composition de la phase liquide (le pH, le potentiel redox, la concentration du solvant et les agents réducteurs et complexants), ainsi que les propriétés du système (la température et la nature de la lumière UV) peuvent tous être considérés comme des variables d'un processus de dissolution. Certains d'entre eux sont fixés dans la plupart des études, par exemple, la composition chimique du solide. La recherche se concentre sur la détermination de l'élimination de quelques variables seulement sur le processus de dissolution.

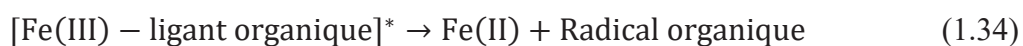
En effet, contrairement à l'effet de la température sur la dissolution des oxydes de fer qui reste modéré jusqu'à des valeurs très élevées (supérieures à 90 °C) [81], le pH montre un effet très important dans ce processus parce qu'il joue sur la charge de la surface de l'oxyde et du solvant. Des taux de dissolution satisfaisants ont été obtenus lorsque les valeurs de pH sont dans la gamme entre 2 et 3 avec une valeur optimale de 2,6 [68][79][82]. Par ailleurs, plusieurs chercheurs ont démontré que ce phénomène est assisté par des agents chélateurs performants capables de former des complexes tel que l'acide oxalique et l'EDTA [79][83][84]. Ainsi que d'autres travaux de recherche ont rapporté que les irradiations, qu'elles soient dans le visible ou ultraviolet ont un effet très bénéfique sur le processus de dissolution des oxydes de fer en présence des acides organiques parce que la lumière (UV ou Visible) assure la réduction photochimique du fer ferrique en fer ferreux [68][69][84][85].

### **I.7.3. Création du système de like-Fenton en présence des oxydes de fer et des acides carboxyliques**

Les complexes formés entre les oxydes de fer (III) et les acides (poly)carboxyliques sont généralement stables à l'obscurité, cependant, ils ont des coefficients d'absorption dans le domaine du spectre visible plus élevés que ceux des complexes aqueux. Plusieurs investigations ont rapporté leurs activités photochimiques qui s'interprètent par la création du like-Fenton. Nombreux avantages sont liés à l'application de ce procédé pour le traitement des polluants organiques; les oxydes de fer sont très abondants dans l'environnement, ils sont stables sous irradiation, non toxiques, représentent une source importante de fer et faciles à récupérer et régénérer à la fin de traitement [86][87][88][89][90]. D'autre part, les acides carboxyliques sont aussi très abondants dans l'environnement, ils proviennent de la sécrétion des plantes et comme intermédiaire dans l'oxydation des phénol [91][92]. Le couplage des acides carboxyliques avec les oxydes de fer (composés naturels) en présence de la lumière solaire induit la réaction de photo-like-Fenton sans un ajout externe du peroxyde d'hydrogène avec un rendement plus élevé que celui des espèces  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  ou des oxydes de fer seuls [93][94], ainsi que ce procédé élimine l'exigence de l'étape d'acidification primordiale pour le Fenton homogène (possibilité d'application dans une large marge de pH) [95].

Les équations citées ci-dessous (Eq.1.32 à Eq.1.38) décrivent le mécanisme responsable sur la formation des espèces oxydantes qui vont détruire les polluants organiques en présence de l'oxyde de fer et l'acide carboxylique sous irradiation de la lumière.





L'efficacité du système oxyde de fer/acide carboxylique dépend de plusieurs facteurs, la nature de l'acide utilisé est en tête de liste. Une des raisons qui peut expliquer la différence d'efficacité entre les différents acides carboxyliques en présence d'un oxyde de fer est la quantité de Fe(II) généré, le tableau I.5 illustre clairement que sa quantité dépend de la nature de l'acide carboxylique (oxalique, tartrique, citrique, malonique...) et que les meilleures valeurs des rendements quantiques de la formation des ions ferreux ont été obtenues par l'acide oxalique et tartrique.

Acide	formique	maléique	oxalique	tartrique	malonique	malique	citrique
$\Phi(\text{Fe(II)})$ à 365 nm	0,05–0,55	0,2–0,29	<b>1,0–1,2</b>	<b>1,1</b>	0,026	0,510	0,589

**Tableau I.5.** Rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de la photolyse de complexes [Fe(III)-acides organiques] [96].

Dans la littérature, plusieurs investigations qui portent sur l'oxydation des polluants organiques par les oxydes de fer en présence des acides carboxyliques et de la lumière montrent que l'acide oxalique est le plus efficace [96][97][98].

#### **I.7.4. Procédé de like-Fenton en présence des oxydes de fer et de l'acide oxalique**

Les complexes des oxydes de fer/oxalate subissent des réactions photochimiques rapides en présence de la lumière solaire [99][100]. Le schéma de la figure 1.7 proposé par Mazellier et Sulzberger représente le cycle de fer induit par la lumière dans ce système [101].

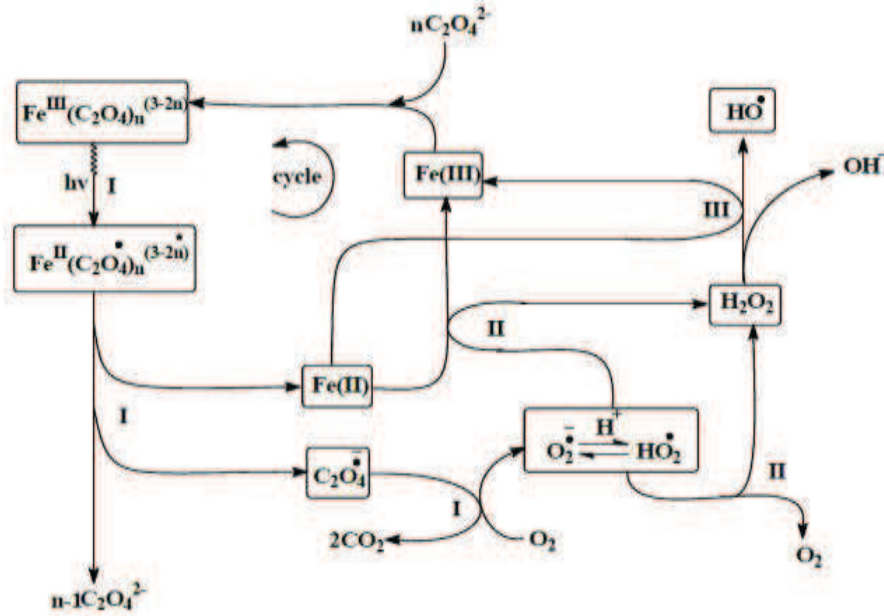
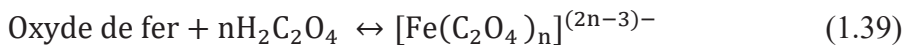


Figure I.7 : Photolyse des complexes de Fe(III)/oxalate/UV

La première étape essentielle dans le processus de dégradation de polluants en présence d'une suspension d'oxyde de fer et de l'acide oxalique consiste en l'adsorption spécifique de ce dernier sur la surface de l'hydroxyde de Fe(III) (Eq.1.39). Ensuite, sous irradiation, les complexes de Fe(III)/oxalate subissent une photolyse à la surface formant le radical  $C_2O_4^{\cdot-}$  (Eq.1.40), ce dernier se dissocie en radical  $CO_2^{\cdot-}$  et dioxygène de carbone (Eq. 1.41). Après, le radical  $CO_2^{\cdot-}$  réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner le  $O_2^{\cdot-}$  (Eq.1.42), qui est en équilibre avec le radical  $HO_2^{\cdot}$  ( $pK_a = 4,8$ ) [102] comme le montre la séquence 2 de la figure I.7, le produit de dismutation de  $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}$  est le peroxyde d'hydrogène (Eq. 1.43).



Le peroxyde d'hydrogène formé entre en réaction avec le  $Fe^{2+}$  donnant lieu à la réaction de Fenton (Eq. 1.38).

Bien que l'efficacité du procédé oxyde de fer/acide oxalique/ lumière pour l'élimination de différents types de polluants organiques a été bien prouvée [103][104][105], plusieurs paramètres influent sur le rendement de ce procédé tels que les propriétés physicochimiques de l'oxyde de fer, le pH de la solution, la concentration en polluant ... Dans la suite, on discute l'influence de quelques uns:

#### **I.7.4.1. Effet du type et des propriétés de surface de l'oxyde de fer**

Lan et al. [106] ont trouvé que l'hématite a une activité plus élevée que la goethite pour la dégradation du pentachlorophénol (PCP), dans les mêmes conditions opératoires, un taux de dégradation de 68 % et 83 % du PCP a été obtenu après une heure de réaction en présence de la goethite et de l'hématite respectivement. Tandis que Gulschan et collaborateurs ont investigué la photodégradation du bleu de méthylène par le même procédé en présence des oxydes de fer synthétisés et calcinés à différentes températures, ils ont affirmé que la magnétite a donné un pourcentage de minéralisation de colorant plus important que l'hématite [107]. D'autre part, Lei et al. [104] et Liu et al. [108] ont trouvé que la calcination des oxydes de fer diminue leurs photoréactivités envers la photodégradation de l'orange I et le 2-mercaptobenzothiazole en présence des oxalates.

#### **I.7.4.2. Effet du pH de la solution**

Nombreuses études ont montré l'existence d'un pH optimal pour le procédé de like-photo-Fenton créé par un oxyde de fer et l'acide oxalique en phase hétérogène, il est entre 3 et 4 [109][110][111][105][104][112]. Le procédé devient moins efficace en dehors de cette gamme. Cependant, Gulshan et al ont montré une efficacité de ce procédé allant de pH = 2 jusqu'à pH = 5 (présence des espèces très réactives de Fe(III)-oxalate) [107].

#### **I.7.5. Adsorption des polluants organiques sur les oxydes de fer**

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide selon divers processus plus ou moins intenses, elle dépend à la fois de l'interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [113]. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique qui conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption. Le tableau I.6 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriété	Adsorption chimique	Adsorption physique
Chaleur d'adsorption	Environ 10 Kcal/mol	Environ 5 Kcal/mol
Température de processus	Plus élevée	Relativement basse
Liaison entre gaz –solide	Chimique	Physique
spécificité cristallographique	Processus spécifique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)
Désorption	Difficile	Facile
La distance entre les molécules et la surface de solide	Petite	Grande
La vitesse d'adsorption	Lente	Rapide
Les énergies de liaison	>40 KJ/mole	0 et 40 KJ/mol
prise de saturation	Phénomènes monocouche	Phénomènes multicouches
nature de sorbat	dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat	la quantité d'adsorbat enlevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant

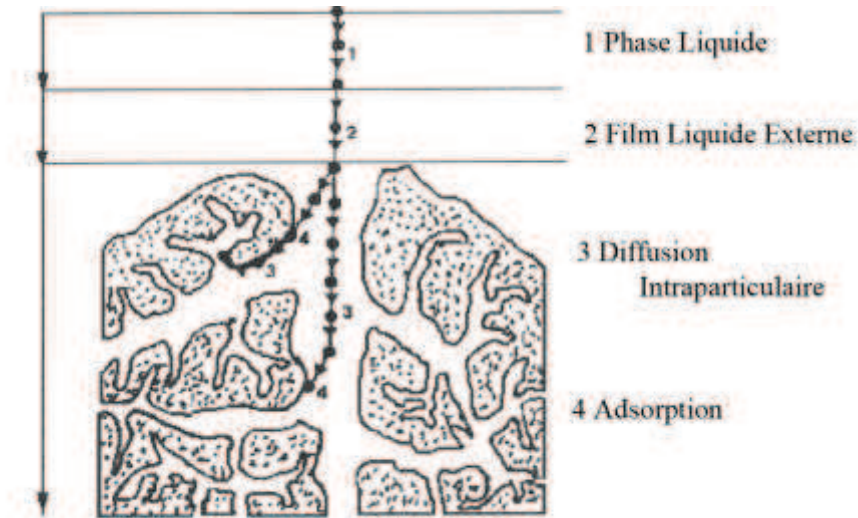
**Tableau I.6:** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [113].

Le schéma reporté sur la figure 1.8 représente les étapes du phénomène d'adsorption qui sont principalement:

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra-granulaire de la matière, c'est-à-dire transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).



4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure 1.8.** Schéma représentatif du phénomène de l'adsorption

Parmi une grande gamme d'adsorbants, les oxydes de fer font l'objet de nombreuses études focalisées sur l'adsorption de différents types de polluants. Peak et al. [114] ont étudié l'élimination d'une molécule très toxique, la sélénate ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) par adsorption sur une hématite, goethite et un oxyde de fer hydraté. Les résultats ont prouvé que le taux d'adsorption est affecté par le pH du milieu et par la force ionique. Saikia et al. [115] ont suivi l'adsorption de 3,4- acide dihydroxybenzoïque (3,4-DHBA) et de 1,2-dihydroxybenzène (pyrocatechol) sur l'hématite. Les résultats ont montré que les deux polluants réagissent de la même façon sur la surface de cet oxyde de fer, le temps d'équilibre est atteint au bout de 60 minutes. Par ailleurs, l'adsorption du cadmium sur l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été évaluée par Christian et al. [116], en présence de différents cations (Ca, Mg, Sr et le Ba) ainsi qu'en système binaire Ca-Cd. Les résultats ont montré que la force ionique a une influence sur le rendement d'adsorption pour le système binaire et l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Alors que pour le cadmium seul, le taux n'est pas affecté par la variation de la force ionique dans la solution. En outre, quatre adsorbants différents ; l'hématite, la goethite, la magnétite et le fer de valence zéro (FVZ) ont été utilisé par Mamindy-Pajany et al. pour l'étude de l'adsorption de l'arsenic (V), le taux d'adsorption est directement lié à la teneur du fer dans les différents adsorbants, il est classé comme suit : goethite < l'hématite < la magnétite < le FVZ. Pour les adsorbants testés, l'hématite est la plus efficace pour l'élimination de l'arsenic du milieu naturel,

car elle donne de bon rendement pour toute une gamme du pH et de concentration de l'arsenic [117].

### I.8. Présentation du polluant : Les colorants

La matière colorante est un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Les groupements auxochromes permettant d'assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou d'établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer. Dans la suite, nous représentons les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [118].

#### A- Principaux groupes chromophores :

- Azo (-N=N-)
- Nitroso (-N=O ou -N-OH)
- Carbonyle (>C=O)
- Vinyl (-C=C-)
- Nitro (-NO<sub>2</sub> OU =NO-OH)
- Thiocarbonyle (>C=S)
- Méthine (-CH=, -CR=)
- Azométhine (-CH=NH)
- Azométhine N substitué (-CH=N-)

#### B- Principaux groupements auxochromes :

- Amine primaire (Amino -NH<sub>2</sub>)
- Amine secondaire (Méthylamino -NHCH<sub>3</sub>)
- Amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)
- Hydroxyl (-HO)
- Alkoxy (-OR)
- Groupes donneurs d'électrons
- NH<sub>3</sub>, -COOH, -SO<sub>3</sub>H.
- Iodi (I-)
- Bromo (Br<sup>-</sup>)
- Chloro (Cl<sup>-</sup>)

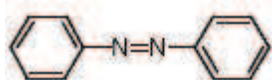
#### I.8.1. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés soit en fonction de leurs structures chimiques (la nature de son groupe chromophore) [119], ou selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome: classification tinctoriale. Le tableau I.9 réuni les deux classes de colorants.

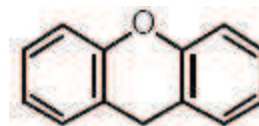
Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides (anioniques)
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques (cationiques)
Les colorants xanthène	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants ou azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

Tableau I.9 : Classification des colorants

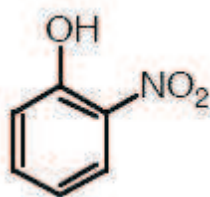
Les schémas suivants représentent les principales structures de quelques familles de colorants selon la classification tinctoriale.



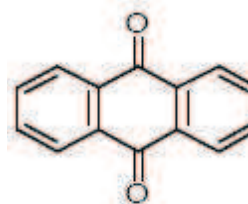
Les colorants azoïques



Les colorants xanthènes



Les colorants nitrés et nitrosés



Les colorants anthraquinoniques

Figure I.9. Quelques groupements fonctionnels selon la classification tinctoriale de colorants.

### I.8.2. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir, textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...) [120][121].
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments) [122].
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) [123].
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier) [124].

### **I.8.3. Effet sur l'environnement**

Comme l'industrie textile utilise de grands volumes d'eau, il est estimé que entre 10 à 15 % des quantités initiales sont perdus durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [125][126]. En dehors de l'aspect inesthétique, dont des colorations anormales peuvent être perçues par l'œil humain à partir de  $5 \times 10^{-6}$  g/L [127], les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [128]. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel, la consommation de ces espèces nutritives par les plantes aquatiques accélère leurs proliférations anarchiques et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes. Par ailleurs, en répondant à des critères socioéconomiques, l'industrie textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables. Dans le but d'obtenir cette stabilité, les colorants sont synthétisés avec des structures chimiques très complexées en présence de cycles aromatiques, ce qui les rendent difficiles à biodégrader dans les conditions aérobies [129][130]. En plus, les colorants peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments du fait de la formation d'amines très toxiques issues de leur dégradation incomplète par les bactéries [131][132][133].

### **I.8.4. Effet sur la santé**

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques. En effet, des problèmes de santé très sévères ont été

causés par la plupart des colorants azoïques [134], en l'occurrence, le problème d'allergie cutanée et pulmonaire et le grave problème des cancers cutanés et de la vessie.

Les colorants xanthiques ont été démontrés d'être toxiques pour un large spectre d'insectes. Hawkins et al. affirment qu'un colorant xanthène (l'érythrosine B) est phototoxique. Cette classe de colorant conduit à l'augmentation de l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [135][136].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. L'augmentation du nombre de cancer de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leurs exposition prolongée aux colorants azoïques [137]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [138][139][140].

Les réactions d'intolérance faisant suite à l'absorption de colorants sont quant à elles de nature différente :

- 1- Action sur le système nerveux central: interférences avec la neurotransmission et synthèse excessive d'acétylcholine ou présence d'amines biogènes.
- 2- Action sur le système nerveux périphérique: effet excitant (pour l'amarante notamment), anomalie des récepteurs neuroniques.
- 3- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- 4- Augmentation de la perméabilité intestinale [141] [142].

#### **1.8.5. Photo-transformation du bleu de méthylène et de la rhodamine B**

L'intérêt porté à la rhodamine B (RhB) et au bleu de méthylène (BM) se justifient pleinement au regard des constatations qui mettent en évidence leurs impacts néfastes sur l'environnement et l'étude de leurs potentiels élimination par des voies différentes prend de ce fait tout son sens. De nombreuses études sur le devenir et l'élimination de ces composés (le BM et la RhB) dans l'environnement ont été réalisées depuis les 20 dernières années en utilisant différentes voies.

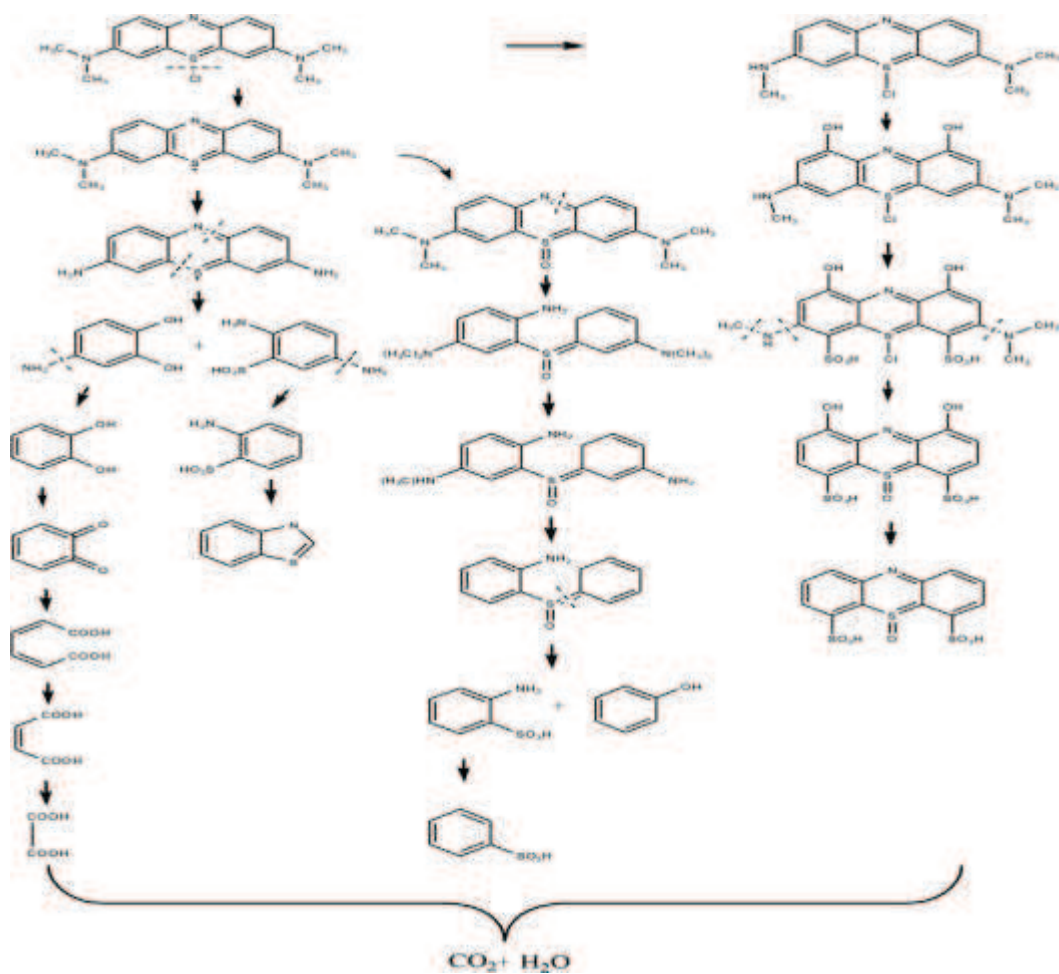
On peut citer parmi les voies d'élimination du BM, sa photodégradation par de différents catalyseurs synthétisés, par le dioxyde de titane dopé et par le réactif de Fenton et de like Fenton en phase hétérogène.

En 2013, Ahmed et ses collaborateurs ont étudié la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous irradiation UV en utilisant des nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  synthétisés par la méthode sol-gel, en variant le pourcentage de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 0 à 20%. L'incorporation de l'hématite avec un pourcentage allant jusqu'à 7% conduit à une augmentation de l'absorbance des

échantillons dans le visible. Ces catalyseurs ont eu une efficacité importante vis-à-vis la dégradation du bleu de méthylène [143]. En outre, Yao et al. ont préparé un nouveau catalyseur par le dépôt des nanoparticules du  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sur le  $\text{TiO}_2$  (p25) et ont étudié son activité photocatalytique à travers la dégradation du bleu de méthylène, ce dernier a montré une activité plus importante que celle du  $\text{TiO}_2$  seul en raison de l'élévation de la séparation électron-trou positif [144]. Ainsi que Lipeeka et al. [145] ont synthétisé un  $\text{TiO}_2$  supporté par Ag, le Sn et par AgSn (la méthode sol-gel), ils ont montré que l'activité photocatalytique des nanoparticules bimétalliques est plus importante comparativement à ceux avec un seul métal. En effet, les constantes de vitesse de la cinétique de dégradation du BM sont de  $1,4 \times 10^{-2}$  et de  $0,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  pour le AgSn bimétallique et le dioxyde de titane seul respectivement. En plus, ils ont confirmé la rentabilité de ce catalyseur en terme de nombre de réutilisation, d'où il reste efficace jusqu'à la 5<sup>ème</sup> fois de son utilisation.

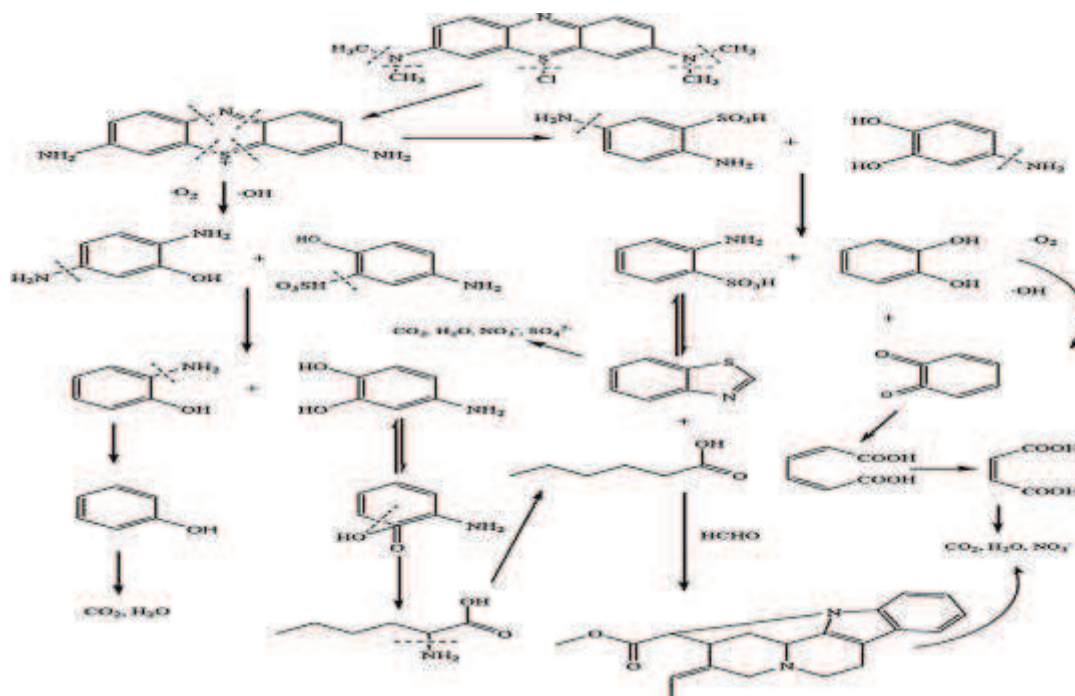
Par ailleurs, Yang et al. [146] ont étudié la dégradation du BM en présence de différents catalyseurs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-rGO-TiO}_2$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO-TiO}_2$ , ils ont trouvé que ceux constitués de trois produits présentent la meilleure activité à cause de l'effet synergie. Ils ont aussi suivi la cinétique du BM lors de l'ajout du peroxyde d'hydrogène à une solution contenant du  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO-TiO}_2$  en présence de la lumière UV, les résultats ont montré que la cinétique de dégradation du BM a été améliorée en présence du peroxyde d'hydrogène à cause de la création d'une réaction de like-photo-Fenton où 99 % du BM ont été dégradé au bout de 2 heures.

En outre, Wang et al. [147] ont étudié la dégradation du BM par le procédé de like-Fenton créé par la Ferrocène ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ). Les résultats obtenus ont montré que le pourcentage d'élimination du BM est de 99 % après le troisième usage du catalyseur, ce qui confirme la rentabilité de ce catalyseur. La cinétique de dégradation est du pseudo-premier-ordre. L'augmentation de la température dans l'intervalle de 30 °C à 60 °C accélère la cinétique de dégradation du BM, ainsi que la constante apparente croit de  $26,02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  à  $83,88 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  lorsque la dose du catalyseur augmente de 0,186 à 0,558  $\text{g.L}^{-1}$ . Le mécanisme de décomposition du BM par ce procédé a été discuté. En effet, les analyses par chromatographie montrent que les ions apparaissent tout au début de la réaction de dégradation ce qui indique que la première bande qui se casse est la liaison S-Cl et que le BM s'oxyde en  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , et  $\text{SO}_4^{2-}$  ainsi à l'apparition des intermédiaires à faible masse : benzothiazole, phenol,  $\text{OH}^-$  et  $\text{HSO}_3^-$ . Le schéma de la figure I.10 représente le mécanisme de dégradation du BM par le procédé like-Fenton en présence de la Ferrocène.



**Figure I.10.** Mécanisme de photodégradation du BM par le procédé like-Fenton en présence de la Ferrocene

Par ailleurs, le même auteur a étudié la dégradation du BM par le procédé de Fenton en phase hétérogène mais avec d'autres types de catalyseurs Fe(II)Fe(III)-LDHs, préparés par la coprécipitation de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  avec différents ratios de  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ . Les résultats obtenus montrent que la meilleure dégradation du BM a été obtenue à  $\text{pH} = 3$  et que la cinétique est bien décrite par la loi du pseudo deuxième ordre. Le mécanisme qui décrit la dégradation du BM par ce procédé est représenté sur la figure I.11 [148]. Dans ce mécanisme, les ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  apparaissent comme produits finaux de la photodégradation du BM après la formation du DL-Norleucine dans la première heure de réaction et la transformation de formaldéhyde, benzothiazole, et le dl-Norleucine aux pleiocarpamine, phénol... Les études de Wang montrent que la dégradation du BM par le procédé de Fenton en phase hétérogène s'effectue suivant deux mécanismes distincts, tout dépend du type de catalyseur utilisé.



**Figure I.11** : Mécanisme de dégradation du BM par le procédé like Fenton en présence de Fe(II)Fe(III)-LDHs.

Les études réalisées sur la RhB sont aussi nombreuses et plusieurs aspects de son devenir et de son élimination ont été abordés tant au point pratique que fondamental. Parmi ces études, on cite celles concernant l'élimination de la RhB par la sonochimie, par la photocatalyse en présence de différents types de nanoparticules en suspension et par la combinaison d'oxydes de fer et de l'oxalate ou de malonate.

En 2010, Maroani et al. [149] ont étudié la dégradation sonochimique de la RhB en solution aqueuse, leurs résultats avèrent que les constantes cinétiques de dégradation sont fortement influencées par la concentration de colorant, la puissance ultrasonore, le pH de la solution ainsi que la température de la solution. Au bout de 120 minutes, les molécules de la RhB sont totalement disparues tandis que le taux de minéralisation est que de 45 %. En outre, l'ajout du fer élémentaire, bivalents et trivalents ou du  $\text{CCl}_4$  à la solution améliore la cinétique de la décoloration de la RhB en raison de la création d'une réaction de Fenton en présence du fer et de la formation des espèces actives pour le  $\text{CCl}_4$ . L'accélération en présence de différents types de fer joint l'ordre suivant  $\text{Fe (II)} > \text{Fe (III)} > \text{Fe}^0$  alors qu'elle augmente avec l'augmentation de la concentration du  $\text{CCl}_4$ . D'autre part, la légère diminution du degré d'élimination de la RhB en présence de concentrations élevées de saccharose et de glucose est une indication claire que l'irradiation ultrasons est un procédé prometteur pour l'élimination de la RhB présent dans un liquide alimentaire contenant du saccharose et du glucose. Par ailleurs, Liu et al. 2012 [150] ont



étudié la dégradation de la RhB par des nanoparticules de nickel ferrite «NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>». Les résultats obtenus révèlent qu'un faible taux d'adsorption de ce polluant sur les nanoparticules a été obtenu. Sous irradiation, les pourcentages de dégradation sont de 2,4% et de 33,7% en présence de 0,2 g NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de 10<sup>-3</sup> M de l'acide oxalique respectivement. Tandis que, ce colorant a été dégradé à 98,7% en présence de l'acide oxalique et du catalyseur ensemble, ce qui indique que ces nanoparticules possèdent un pouvoir d'un catalyseur qui peut générer une réaction de Fenton. D'autre part, en 2013, Rahman et al. ont synthétisé des nanoparticules de ZnO avec l'acétate de zinc comme un précurseur et l'acide oxalique à 80 °C. Ils ont étudié la performance photocatalytique de ces nanoparticules par le suivi de la photodégradation de la RhB. En effet, au bout de 70 minutes, 95% du polluant ont été dégradé en présence de ces nanoparticules. La cinétique suit la loi du pseudo premier ordre et la constante de vitesse est égale à 0.0343 min<sup>-1</sup> [151]. Ainsi qu'en 2014, Wang et al. [152] ont synthétisé deux nouveaux catalyseurs par la méthode hydrothermal; le disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) et le sous-carbonate de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), avant de tester leurs activités photocatalytiques, plusieurs analyses ont été élaborées pour examiner la structure de phase, la morphologie et les propriétés optiques des échantillons synthétisés; la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission et UV-vis diffuse la spectroscopie de réflectance. Les résultats obtenus montrent contrairement au Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pur, les composites MoS<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ont montré des propriétés photocatalytiques plus améliorées (l'activité photocatalytique optimale a été obtenue lorsque le Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été chargé avec 0,5.% de MoS<sub>2</sub>) et plus de 99% de RhB sont dégradées dans 150 minutes. Par ailleurs, Xiao et al. [153] ont examiné l'effet de l'acide oxalique et de l'acide malonique sur la dégradation de la RhB dans trois systèmes différents UV/Fe(III), UV/Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de Fe(III) et de l'acide oxalique et l'acide malonique séparément. Le taux de dégradation de la RhB dépend de la spéciation des ions Fe(II/III). Les deux acides sont capables de former des complexes stables avec le Fe(III). La photolyse du complexe Fe(III)-oxalate génère les mêmes espèces réactives formées par la réaction de Fenton qui sont ·OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>·</sup>. En revanche, les résultats obtenus montrent que la réaction des complexes Fe(III)-malonate est totalement différente de celle du Fe(III)-oxalate. En effet, lors de sa photolyse, le complexe Fe(III)-malonate ne produit pas de peroxyde d'hydrogène et que très peu de Fe(II). Les deux complexes de Fe(III)-oxalate et de Fe(III)-malonate montrent une faible réactivité à travers la réaction de Fenton comparativement à celle du Fe(III)-OH. En outre, Goe et al. [154] ont étudié la dégradation de la RhB sur un catalyseur synthétisé à partir du kaolin, plusieurs étapes ont été suivies pour former de l'hématite et arriver à l'insérer dans cette

argile. Les résultats obtenus montrent que ce catalyseur est très efficace vis-à-vis la dégradation de la RhB dans une large gamme de pH de 2.21 - 10.13. Cependant, un optimum a été obtenu à un pH allant de 2 à 5, les pourcentages de décoloration et de minéralisation de la RhB sont de 98% et 66% respectivement, cela dans 120 minutes de réaction. Les auteurs ont démontré que les radicaux hydroxyle ont été générés à l'issue de la réaction de Fenton hétérogène créée par le procédé  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kaolin/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /vis. En effet, en premier temps, dans le noir, la RhB s'adsorbe sur la surface du catalyseur, après, le Fe(III) se photo-réduit en Fe(II). Le fer ferreux formé réagit avec le peroxyde d'hydrogène pour générer les radicaux hydroxyle.

### Références bibliographiques

- [1] B. Boye, M.M. Dieng, E. Brillas, Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro- Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *J. electroanal. Chem.*, 557; 2003: 135-146.
- [2] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catalysis Today*, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, 53; 1999: 51-59.
- [3] Zhou. H; Smith.D.W., *Advanced technologies in water and wastewater treatment. Can.J. Civ.Eng*, 28; 2001: 49-66.
- [4] A. Mokrini, D. Ousse, S. Esplugas, Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci. Technol.*, 35; 1997: 95–102.
- [5] M. I. Badawy, M. Y. Ghaly, T. A. Gad-Allah, *Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater, Desalination*, 1941; 2006: 166–175.
- [6] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Res.*, 36; 2002: 1034–1042.
- [7] S. Chen, D. Sun, J.-S. Chung, Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment, *J. Hazard. Mater.*, 144; 2007: 577–584.
- [8] I. A. Balcioglu, I. Arslan, M. T. Sacan, Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes, *Environ. Technol.*, 22; 2001: 813–822.
- [9] 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  $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$  in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17; 1988: 513–886.
- [10] Mantzavinos D., Kalogerakis N., Treatment of olive mill effluent: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes. *Environment International*,. 31; 2005: 289-295.

- [11] P. C. Farhataziz, A. B. Ross, Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution. III, Hydroxyl Radic. Perhydroxyl Radic. Their Radic. Ions NSRDS-NBS, 59; 1977.
- [12] B. H. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, A. B. Ross, Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14. 1985: 1041–1100.
- [13] Ferrere M. ; *Industrie et nuisances*, 100; 1986: 45-47.
- [14] P. Mazellier, A. Rachel, V. Mambo, Kinetics of benzenesulfonates elimination by UV and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 163; 2004: 389–393.
- [15] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  process, *Dyes Pigments*, 62; 2004: 269–275.
- [16] G. Ghiselli, W. F. Jardim, M. I. Litter, H. D. Mansilla, Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 167; 2004: 59–67.
- [17] P. K. Malik, S. K. Sanyal, Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process, *Sep. Purif. Technol.*, 36; 2004: 167–175.
- [18] S. Rahim Pouran, A. R. Abdul Aziz, W. M. A. Wan Daud, Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters, *J. Ind. Eng. Chem.*, 21; 2015: 53-69.
- [19] T. D. de Oliveira, W. S. Martini, M. D. R. Santos, M. A. C. Matos, L. L. da Rocha, T. D. de Oliveira, W. S. Martini, M. D. R. Santos, M. A. C. Matos, L. L. da Rocha, Caffeine Oxidation in water by Fenton and Fenton-like processes: Effects of inorganic anions and ecotoxicological evaluation on aquatic organisms, *J. Braz. Chem. Soc.*, 26; 2015: 178-184.
- [20] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $\text{H}_2\text{O}_2$  in advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 275; 2014: 121–135.
- [21] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, E. Glebov, Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system, *Journal of Hazardous Materials*, 148; 2007: 360–365.
- [22] C. Zhang, L. Wang, G. Pan, F. Wu, N. Deng, G. Mailhot, H. Mestankova, M. Bolte, Degradation of atrazine photoinduced by Fe (III)–pyruvate complexes in the aqueous solution, *Journal of hazardous materials*. 169; 2009: 772–779.
- [23] A. H. Gemeay, I. A. Mansour, R. G. El-Sharkawy, A. B. Zaki, Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine, *J. Mol. Catal. Chem.*, 193; 2003: 109-120.

- [24] H. Lim, J. Lee, S. Jin, J. Kim, J. Yoon, T. Hyeon, Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica, *Chem. Commun.*, 4; 2006: 463-465.
- [25] X. Zhong, S. Royer, H. Zhang, Q. Huang, L. Xiang, S. Valange, J. Barrault, Mesoporous silica iron-doped as stable and efficient heterogeneous catalyst for the degradation of CI Acid Orange 7 using sono-photo-Fenton process, *Sep. Purif. Technol.*, 80; 2011: 163–171.
- [26] Chou, Shanshan, Chihpin Huang. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 38; 1999: 2719–31.
- [27] Kwan W.P., Voelker B.M. Influence of electrostatics on the oxidation rates of organic compounds in heterogeneous Fenton systems. *Environ. Sci. Technol.* 38; 2004: 3425-3431.
- [28] Matta R., Hanna K., Chiron S. Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Sci. Total Environ.* 385; 2007: 242–251.
- [29] Hanna K., Kone T., Medjahdi G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catal. Commun.* 9; 2008: 955-959.
- [30] Schwertmann U., Cornell R.M., *Iron oxides in the laboratory preparation and Characterization*, edition VCH. 1991.
- [31] Jolivet J.P., L'interface oxyde-solution, chapitre 6 dans "De la solution à l'oxyde", Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254, 1994.
- [32] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and uses*, 2nd, Completely Revised and Extended Edition edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [33] R.M. Cornell, U. Schwertmann , *The iron oxides*. VCH Verlag, Weinheim, 1996.
- [34] U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, 2nd Ed., WILEYVCH, Weinheim, 2000.
- [35] G.A. Parks, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complexes systems, *Chem. Rev.*, 65; 1965: 177-198.
- [36] R.M. Cornell, U. Schwertmann , *The iron oxides*. VCH Verlag, Weinheim, 1996.
- [37] LI Song, *Structural Design, Characterization, and Property Investigation of Iron Oxide Nanoparticles with Visible Light Photoactivity* , University of Paul Verlaine-Metz and Northeastern University, 2009.
- [38] E. Matijevic, P. Scheiner, Ferric hydrous oxides sols. III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chlorides, -nitrate and –perchlorate solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 63; 1978: 509-524.

- [39] S. Mitra, Applied Mossbauer Spectroscopy. Oxford; New York: Pergamon Press, 1993.
- [40] C. R. A. Catlow, J. Corish, J. Hennessy, 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., 71; 1988: 42-49.
- [41] L. H. Bowen, E. D. Grave, 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: 115-159.
- [42] J. L. Junta-Rosso, M. F. Hochella Jr., The chemistry of hematite 001 surfaces, Geochim. Cosmochim. Acta, 60; 1996: 305-314.
- [43] Onoda G.Y., de Bruyn P.L., Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface. I - A kinetic study of adsorption, Surf. Sci., 4; 1966: 48-63.
- [44] Berubé Y.G., Onoda G.Y., de Bruyn P.L., Proton adsorption at the ferric oxide/ aqueous solution interface. II- Analysis of the kinetic data, Surf. Sci., 8; 1967: 448-461.
- [45] Schwertmann U., Transformation of hematite to goethite in soils, Nature, 232; 1971: 624-624.
- [46] Schwertmann U., Goethite and hematite formation in the presence of clay minerals and gibbsites, Soil Sci. Soc. Amer. J. 52; 1988: 288-291.
- [47] Shwertmann, U. Taylor, R.M. The influence of silicate on the transformation of Lepidocrocite to goethite. Clays Clay min. 20; 1972 :159-164.
- [48] H.J. Rösler, Lehrbuch der Mineralogie. Verlag für Grundstoff industrie, Leipzig, 832: 1983.
- [49] Shwertmann, U, J. Friedl, H. Stanjek, D.J. Schulze. The effect of clay minerals on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite after 16 years' ageing at 25 °C and pH 4-7. Clay min. 35; 2000: 613-623.
- [50] 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., 84; 1994: 183-193.
- [51] J. Bandara, J. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, 2. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light: Comparison with titanium oxide, Appl. Catal. B Environ., 34; 2001: 321-333.
- [52] M. A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, 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.148; 2001: 177-182.

- [53] B. Dindar, 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.*, 21; 2009: 2270.
- [54] J.K. Leland, A.J. Bard, Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs. *Journal of Physical Chemistry*, 91; 1987: 5076–5083.
- [55] 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*, 69; 2005: 3249-3255.
- [56] P. Mazellier , M. Bolte, Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 132; 2000: 129-135.
- [57] M. A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, 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.* 148; 2001: 177-182.
- [58] 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.*, 173; 2005: 143-149.
- [59] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92; 2008: 1315-1321.
- [60] Y. Wang, C. S. Liu, F. B. Li, C. P. Liu, J. B. Liang, Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by iron oxide in solid phase, *J. Hazard. Mater.*, 162; 2009: 716-723.
- [61] S. Chatterjee, S. Sarkar, 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.*, 81; 1994: 199-203.
- [62] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, Iron(III) (hydr)oxide-mediated photooxidation of 2-aminophenol in aqueous solution: a kinetic study, *Water Res.*, 37; 2003: 3682-3688.
- [63] C. Sieffert C., Dissertation ETH Zurich N 8852, 1989.
- [64] Stumm W., *Chemistry of the solid-water interface - processes at the mineral-water and particles-water interface in natural systems*, Wiley - Interscience publication, John Wiley and sons, New York. 1991.
- [65] Stumm, Furrer. *The dissolution of oxides and alumium silicates : Exemples of surface-coordination-controlled kinetics.* 1987.
- [66] Zinder, B., G. Furrer and W. Stumm, *The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides*, *Geochem. Cosmochim. Acta*, 50; 1986: 1861-1869.

- [67] Sulzberger, B., D. Suter, C. Siffert, S. Banwart and W. Stumm, Dissolution of Fe(III) (hydr)oxides in natural waters; Laboratory assessment on the kinetics controlled by surface coordination., *Marine Chem.*, 28; 1989: 127-144.
- [68] Comell, R.M. and Schindler, P.W., Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution, *Clays Clay Miner.*, 3; 1987: 347-352.
- [69] Waite, T.D. and Morel, F.M.M., Photoreduction dissolution of colloidal iron oxide: effect of citrate. *J. Colloid Interface Sci.*, 102; 1984: 121-137.
- [70] Stumm, W., *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the particlewater interface.* Zurich, John Wiley & sons. 1987.
- [71] Regazzoni, A.E. and Matijevic, E., Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. VI. Dissolution of a nickel ferrite in EDTA solutions. *Natl. Assoc. Corrosion Eng.*, 40; 1984: 257-261.
- [72] Rucda, E.H. and Grassi, R.L., Adsorption and dissolution in the system goethite/aqueous EDTA. *J. Colloid Interface Sci.*, 106; 1985: 243-246.
- [73] Kraemer, S.M., P. Borer, B.A. Sulzberger, Light induced dissolution of iron oxides in the presence of siderophores, *American Gophysical Union.* 2003.
- [74] Ludwig, C., W.H. Casey, P.A. Rock, Prediction of ligand-promoted dissolution rates from the reactivities of aqueous complexes, *Nature*, 375: 1995-6526.
- [75] Vermilyea, D.A., The dissolution of ionic compounds in aqueous media. *J. Electrochem. Soc.*, 113; 1966: 1067-1070.
- [76] Blesa, M.A. and Maroto, A.J. G., Dissolution of metal oxides. *J. Chim. Phys.*, 83; 1986: 757-764.
- [77] Grauer, R. Stumm, W., Die Koordinationschemie oxidischer Grenzflächen and ihre Auswirkung auf die Auflösungskinetik oxidischer Festphasen in wässrigen Lösungen. *Colloid Polymer Sci.*, 260; 1982: 959-970.
- [78] Buckland, A.D., Rochester, C.H. Topham, S.A., Infrared study of the adsorption of carboxylic acids on hematite and goethite immersed in carbon tetrachloride. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 76; 1980: 302-313.
- [79] Afonso, M.S., Morando, P.J., Blesa, M.A., Banwart, S. Stumm, W., The reductive dissolution of iron oxides by ascorbate. *J. Colloid Interface Sci.*, 138; 1990: 74-82.
- [80] Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Baumgartner, E.C. Maroto, A.J.G., Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions. *Inorg. Chem.*, 26; 1987: 3713-3717.

- [81] N. Valverde, C. Wagner, Considerations on the Kinetics and the mechanism of the dissolution of metal oxides in acidic solutions, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, 80; 1976: 330-333.
- [82] R. M. Sellers, W. J. Williams, High-temperature dissolution of nickel chromium ferrites by oxalic acid and nitrilotriacetic acid, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 77; 1984: 265-274.
- [83] R. Torres, M. A. Blesa, E. Matijević, Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents: IX. Reductive dissolution of hermatite and magnetite by aminocarboxylic acids, *J. Colloid Interface Sci.*, 134; 1990: 475-485.
- [84] M. Litter, M.A. Blesa, Photodissolution of iron oxides: I. Maghemite in EDTA solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 125; 1988: 679-687.
- [85] G. V. Buxton, T. Rhodes, R. M. Sellers, Radiation-induced dissolution of colloidal haematite, *Nature*, 295; 1992: 583-585.
- [86] R. Andreozzi, A. D'Apuzzo, R. Marotta, Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide, *Water Res.*, 36; 2002: 4691-4698.
- [87] 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.*, 35; 2001: 1247-1251.
- [88] R. C. C. Costa, F. C. C. Moura, J. D. Ardisson, J. D. Fabris, 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.*, 83; 2008: 131-139.
- [89] T. L. P. Dantas, V. P. Mendonça, H. J. José, A. E. Rodrigues, 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.* 118; 2006: 77-82.
- [90] H. Kušić, A. Lončarić Božić, N. Koprivanac, Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization, *Dyes Pigments*. 74; 2007: 380-387.
- [91] J.F. Ma, S.J. Zheng, H. Matsumoto, S. Hiradate, Detoxifying aluminum with buckwheat, *Nature*. 390; 1997: 569–570.
- [92] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr., P. Isnard, G. Blanchard, Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media, *Catal. Today* 29; 1996: 317–322.
- [93] B. C. Faust et R. G. Zepp, Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environmental Science & Technology*, 27; 1993: 2517–2522.



- [94] Siffert, Christophe, Barbara Sulzberger. Light-Induced dissolution of Hematite in the Presence of Oxalate. A Case Study. *Langmuir*. 7; 1991: 1627–34.
- [95] M. Usman, P. Faure, C. Ruby, K. Hanna, Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 10; 2012:117–118.
- [96] E. Rodríguez, G. Fernández, B. Ledesma, P. Álvarez, F. J. Beltrán, Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids, *Appl. Catal. B Environ.*, 92; 2009: 240-249.
- [97] F. Li, J. Chen, C. Liu, J. Dong, T. Liu, Effect of iron oxides and carboxylic acids on photochemical degradation of bisphenol A, *Biol. Fertil. Soils*, 42; 2006: 409-417.
- [98] F. Li, X. Wang, Y. Li, C. Liu, F. Zeng, L. Zhang, M. Hao, H. Ruan, Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide–water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 321; 2008: 332-341.
- [99] B.C. Faust, J. Hoigne, Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of •OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmos. Environ.*, 24; 1990: 79-89.
- [100] E.M.Thurman, *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff, Dr. W. Junk: Dordrecht, 88; 1985: 295-299.
- [101] P. Mazellier, B. Sulzberger, *Environmental Science & Technology* 35; 2001: 3314–3320.
- [102] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. data*, 14; 1985: 1041-1100.
- [103] S. Belaidi, T. Sehili, L. Mammeri, et K. Djebbar, Photodegradation kinetics of 2, 6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 237; 2012: 31–37.
- [104] J. Lei, C. Liu, F. Li, X. Li, S. Zhou, T. Liu, M. Gua, Q. Wu, Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UVA irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, B137; 2006: 1016–1024.
- [105] F. B. Li, X. Z. Li, X. M. Li, T. X. Liu, J. Dong, Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 311; 2007: 481-490.
- [106] Q. Lan, F.B. Li, C.X. Sun, C.S Liu, X.Z. Li, Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination, *Journal of Hazardous Materials*, 174; 2010: 64–70.

- [107] G. Fahmida, S. Yanagida, Y. Kameshima, T. Isobe, A. Nakajima, K. Okada. Various Factors Affecting Photodecomposition of Methylene Blue by Iron- Oxides in an Oxalate Solution. *Water Research* 44; 2010: 2876–84.
- [108] C.S. Liu, F.B. Li, X.M. Li, G. Zhang, Y.Q. Kuang, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 252; 2006: 40–48.
- [109] S. Belaidi, L. Mammeri, W. Remache, T. Sehili, The effect of iron oxide and polycarboxylic acids on the photodegradation of 2, 6-dimethyphenol, *Sci. Technol. A*, 39; 2014: 41–47.
- [110] M. E. A. Kribéche, H. Mechakra, T. Sehili, S. Brosillon, Oxidative photodegradation of herbicide fenuron in aqueous solution by natural iron oxide  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, influence of polycarboxylic acids, *Environ. Technol.*, 37; 2016: 172–182.
- [111] K. Benhamouda, T. Sehili, K. Djebbar, Factors influencing the photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of natural iron oxide and oxalic acid under UV irradiation, *Sci. Technol. A*, 39; 2014: 61–66.
- [112] X. Wang, C. Liu, X. Li, F. Li, 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.*, 153; 2008: 426-433.
- [113] Nouredine Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif. Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir 2004.
- [114] D. Peak, D. L. Sparks, Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides, *Environ. Sci. Technol.*, 36; 2002: 1460-1466.
- [115] 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.*, 398; 2013: 227-233.
- [116] C. E. Cowan, J. M. Zachara, C. T. Resch, Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements, *Environ. Sci. Technol.*, 25; 1991: 437-446.
- [117] Y. Mamindy-Pajany, C. Hurel, N. Marmier, M. Roméo, Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility, *Desalination*, 281; 2011: 93-99.

- [118] Chenini Halima, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1. 2013.
- [119] Nadjet Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.
- [120] Tunay O., Kabdasli I., Ohron D., Cansever G., Use and mineralization of water in leather tanning processes, *Water Sci. Technol.*, 40; 1999: 237-44.
- [121] Gupta G.S., Shukla S.P., Prasad G., Singh V.N., China clay as an adsorbent for dye house wastewaters, *Environ. Technol.*, 13, 1992: 925-36.
- [122] Sokolowska-Gajda J., Freeman H.S., Reife A., Synthetic dyes based on environmental considerations: 2. Iron complexed formazan dyes, *Dyes Pigm.*, 30; 1996: 1-20.
- [123] Slampova. A, Smela. D, Vondrackova. A, Jancarova. I, Kuban. V. Determination of synthetic colorants in foodstuffs, *Chem. Listy.*, 95, 200: 1163-8.
- [124] Ivanov K., Gruber E., Shempp W., Kirov D., Possibilities of using zeolite as filler and carrier for dyestuffs in paper, *Das Paper*, 50; 1996: 456-60.
- [125] Vaidya. A. A. Datye.K. V, Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibres. *Colourage* 14; 1982: 3-10.
- [126] Spadaro.J.T, L. Isabelle, Renganathan.V, Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation, *Environ. Sci. Technol.* 28; 1994: 1389-1393.
- [127] Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *Biotechnology*, 114; 1998: 38-41.
- [128] Marouani . S, Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes. Mémoire de magister, Université Annaba. 2010.
- [129] Figueiredo. S.A, J.M. Loureiro, Boaventura.R.A, Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies. *Water Research* 39; 2005: 4142–4152.
- [130] Robinson.T, McMullan. G , Marchant.R, Nigam.P, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 77; 2001: 247-255.

- [131] J.H. Sun, S.P. Sun, J.Y. Sun, R.X. Sun, L.P. Qiao, H.Q. Guo, M.H. Fan, Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics sonochemistry*. 14; 2007: 761-766.
- [132] S. Vajnhandl, A. Marechal, Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5, *Journal of Hazardous Materials*. 141; 2007: 329-335.
- [133] Chung. K. T, G. E. Fulk and A. W. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Appl. Environ. Microbiol.* 42; 1981: 641-648.
- [134] Sharma M.K. and Sobti R.C. Rec effect of certain textile dyes in *Bacillus subtilis*, *Mutat. Res.*, 65; 2000: 27-38.
- [135] J. M. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Deliviroas, J.R. Heitez, *V. Parasitol.* 16; 1984: 35-4.
- [136] Z. R. Salah, Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène. Mémoire de magister, Université de Constantine 1, 2010.
- [137] Rehn L., Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*, 1895; 50: 588.
- [138] Depa, (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [139] Combes R.D., Haveland-Smith R.B, A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*; 198; 1998: 101-243.
- [140] Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H., The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. *Mutation Research*, 465; 2000: 11-26.
- [141] Multon J. L., Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires. 3ème édition, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Edition TEC&DOC, p.746, 1998.
- [142] Brigard G., Dossiers Scientifiques de l'Institut Français pour la Nutrition, Dossier scientifique n°10 « Les Additifs », p.130, septembre 1998.
- [143] M. A. Ahmed, E. E. El-Katori, et Z. H. Gharni, Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sol-gel method, *J. Alloys Compd.*, 553; 2013: 19-29.
- [144] W. Yao, B. Zhang, C. Huang, C. Ma, X. Song, Q. Xu, Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions, *J. Mater. Chem.*, 22; 2012: 4050-4055.

- [145] L. Rout, P. Rengasamy, B. Ekka, A. Kumar, et P. Dash, Supported bimetallic AgSn nanoparticle as an efficient photocatalyst for degradation of methylene blue dye, *Nano*, 10; 2015: 1550059.
- [146] X. Yang, W. Chen, J. Huang, Y. Zhou, Y. Zhu, et C. Li, Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}@\text{TiO}_2$ -catalyzed photo-Fenton system, *Sci. Rep.*, 5; 2015.
- [147] Q. Wang, S. Tian, P. Ning, Degradation mechanism of methylene blue in a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by ferrocene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53; 2013: 643–649.
- [148] Q. Wang, S. Tian, J. Long, P. Ning, Use of Fe(II)Fe(III)-LDHs prepared by coprecipitation method in a heterogeneous-Fenton process for degradation of Methylene Blue, *Catal. Today*, 224; 2014: 41-48.
- [149] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives, *Chem. Eng. J.*, 158; 2010: 550–557.
- [150] S.-Q. Liu, L.-R. Feng, N. Xu, Z.-G. Chen, X.-M. Wang, Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid, *Chem. Eng. J.*, 203; 2012: 432–439.
- [151] Q. I. Rahman, M. Ahmad, S. K. Misra, M. Lohani, Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles, *Mater. Lett.*, 91; 2013: 170–174.
- [152] Q. Wang, G. Yun, Y. Bai, N. An, J. Lian, H. Huang, B. Su, Photodegradation of rhodamine B with  $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  composites under UV light irradiation, *Appl. Surf. Sci.*, 313; 2014: 537–544.
- [153] D. Xiao, Y. Guo, X. Lou, C. Fang, Z. Wang, J. Liu, Distinct effects of oxalate versus malonate on the iron redox chemistry: Implications for the photo-Fenton reaction, *Chemosphere*, 103; 2014: 354–358.
- [154] S. Guo, G. Zhang, J. Wang, Photo-Fenton degradation of rhodamine B using  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism, *J. Colloid Interface Sci.*, 433; 2014: 1–8.

Dans ce chapitre, nous exposons les produits et les réactifs, les différentes méthodes de dosage ainsi que les équipements d'analyses utilisés pour la réalisation de notre travail de recherche.

## II.1. Produits utilisés

### II.1.1. Réactifs et solvants

▪ Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	99 %, Reidel-de Haën
▪ Rhodamine B	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	98 %, Merck
▪ Acide oxalique	$H_2C_2O_4$	99.5 %, Prolabo
▪ Acide citrique	$C_5H_8O_7$	100 %, Prolabo
▪ Acide tartrique	$C_4H_6O_6$	99 % VWR Prolabo
▪ Acide malonique	$C_3H_4O_4$	99 % VWR, Prolabo
▪ Acide succinique	$C_4H_6O_4$	99 % VWR, Prolabo
▪ Acide perchlorique	$HClO_4$	60 %, Merck
▪ Sulfate de sodium	$Na_2SO_4$	99 %, Prolabo
▪ Carbonate de sodium	$Na_2CO_3$	99 %, Labosi
▪ Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	99.5 %, Panreac
▪ Chlorures de potassium	$KCl$	99,5 %, Labosi
▪ Chlorures de sodium	$NaCl$	99,5 %, Labosi
▪ Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2$	99.5 %, Prolabo
▪ Persulfate de sodium	$Na_2S_2O_8$	99 %, Prolabo
▪ Hydroxyde de sodium	$NaOH$	98 %, Carlo Erba Reagenti
▪ Sel de Mohr	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	99 %, Labosi

### Pour le dosage du Fe (II)

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

### Pour le dosage du peroxyde d'hydrogène

- $TiCl_4$ , 98 %, Fluka Analytical (Sigma Aldrich).
- Acide sulfurique, 97 %, Biochem.
- *Ter*-butanol, > 99%, Prolabo.

### **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

### **II.1.2. L'oxyde de fer naturel**

L'oxyde de fer naturel provient du gîte de fer de Chaabet El Ballout, situé dans la wilaya de Souk Ahras dans le Nord - Est de l'Algérie. Après broyage, la poudre a été bien lavée avec de l'eau ultra pure puis séchée à l'étuve à 45 °C. Nous avons calciné des échantillons de cet oxyde de fer naturel à différentes température (800 °C, 400 °C) pendant deux heures de temps.

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

Les différentes solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure en utilisant l'appareil Millipore. Les mesures et les ajustements du pH de toutes les solutions ont été réalisés à l'aide d'un pH-mètre de type «HANNA» équipé d'une électrode de verre combinée. Il est à noter que le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons commerciales de pH acide (pH = 4,7), basique (pH = 10) et neutre (pH = 7).

#### **▪ Solution mère de la RhB et du BM**

Les solutions mères de la rhodamine B et du bleu de méthylène sont préparées dans de l'eau ultra-pure. Pour obtenir  $10^{-3}$  M de chacun de ces deux colorants, nous avons fait dissoudre 0,479 g de la RhB et 0,319 g du BM dans des fioles de 1000 ml et les maintient sous agitation pendant une journée en abri de la lumière.

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

Dans une fiole de 1 litre, on met 600 ml d'une solution d'acétate de sodium concentré à 1 N, 360 ml d'acide sulfurique (1 N) et on complète avec de l'eau ultrapure.

#### **▪ Solution mère de 1,10-phénantroline (1 g.L<sup>-1</sup>)**

0,1 g de la 1,10-phénantroline a été diluée dans 1000 ml d'eau ultrapure à température ambiante et maintenue à l'abri de la lumière. Une agitation est maintenue jusqu'à une dissolution complète.

#### **▪ Solution d'acide de chlorure de titanium**

10 ml de chlorure de titanium ont été diluées dans un litre d'acide sulfurique concentré à 2 N.

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

2,4518 g de dichromate de potassium a été dissoute dans 1000 ml d'eau à température ambiante, la solution a été mise sous agitation à l'abri de la lumière jusqu'à la dissolution complète de celui-ci.

▪ **Solution d'acide de sulfate d'argent**

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

### II.3. Protocole de différentes méthodes de dosage

#### II.3.1. Dosage des ions de fer ferreux

Les concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  ont été déterminées par le dosage complexométrique, cette méthode est basée sur la formation d'un complexe de couleur rouge-orangé entre le Fe(II) et la 1,10-phénanthroline. Ce complexe est très stable, il se forme entre le Fe(II) coordonné par trois ligands de phénanthroline. En effet, dans une solution aqueuse, la phénanthroline se comporte comme 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.

Pour effectuer ce dosage, dans des fioles de 25 ml, nous avons versé un volume de 0,5 ml de l'échantillon à doser, 2,5 ml de tampon d'acétate (pH = 4,5) et 2,5 ml de 1,10-phénanthroline ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et en complète avec de l'eau ultra pure. Le mélange est laissé pendant environ une heure à l'obscurité avant la lecture de l'absorbance à 510 nm.

Pour déterminer l'absorbance réelle des ions Fe(II) présents dans le milieu réactionnel et éliminer celle due au colorant nous avons appliqué la relation (2.1)

$$A_{\text{Fe}^{2+}} = (\text{l'absorbance après dosage})_{510} - (\text{absorbance du colorant})_{510} \quad (2.1)$$

La courbe d'étalonnage représentée sur la figure II.1 nous a permis de déterminer la concentration de Fe(II) par interpolation, tout en appliquant la relation II.2. Le coefficient d'extinction molaire est égal à  $11180 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{510} \times 25}{0,5 \epsilon_{510}} \quad (2.2)$$



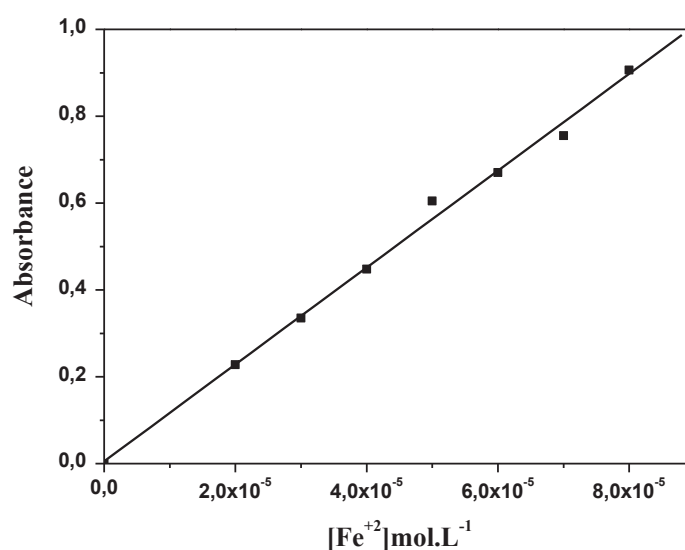


Figure II.1. Courbe d'étalonnage du Fe(II)

### II.3.2. Dosage de peroxyde d'hydrogène

La détermination de la concentration de peroxyde d'hydrogène par le chlorure de titanium permet une détection très élevée ( $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  mol/L ; ou 0,34 à 340 mg/L) par rapport aux autres méthodes. Le principe de cette technique est la formation d'un complexe jaune suite à la réaction des ions  $Ti^{4+}$  avec le peroxyde d'hydrogène en milieu acide pour produire l'acide pertitanique ( $H_2TiO_4$ ), selon la réaction [1]:



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

- 2 ml d'une solution d'acide de chlorure de titanium
- 2 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N).
- Un volume connu de l'échantillon à analyser et en complète avec de l'eau ultra-pure

Le mélange est laissé à l'obscurité pendant 10 minutes environ. La formation de couleur jaune est presque immédiate, et demeure très stable à température ambiante, l'absorbance de l'échantillon a été lue dans un spectrophotomètre UV-Visible à 410 nm, le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à  $\epsilon_{410} = 665 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La courbe d'étalonnage du peroxyde d'hydrogène est reportée sur la figure II.2.

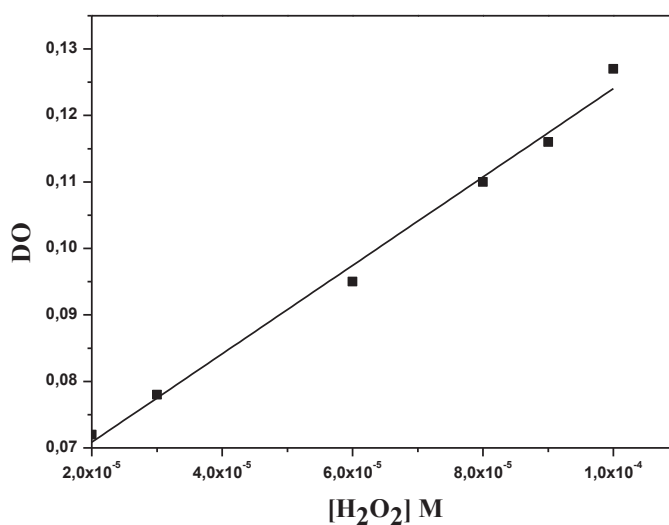


Figure II.2. Courbe d'étalonnage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La concentration de peroxyde d'hydrogène a été déterminée par la relation suivante (2.4).

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{(A_{\text{blanc}} - A_{\text{solution}})_{410} \times 25}{5 \epsilon_{410}} \quad (2.4)$$

### II.3.3. Demande chimique en oxygène

La DCO est l'une des principales méthodes qui sert à déterminer la pollution organique globale des eaux résiduaires ou naturelles. Cette technique est basée sur: i- l'oxydation des matières organiques de l'échantillon, à chaud et en milieu sulfochromique concentré, ii- 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 [2].

Le protocole d'analyse nécessite en premier temps le nettoyage rigoureux des tubes et leurs séchage dans l'étuve afin d'éliminer toute trace d'humidité. Ensuite, nous avons introduit les réactifs suivants :

- 3 ml de la solution acide (0,66 g de sulfate d'argent cristallisé dans 100 ml d'acide sulfurique concentré).
- 0,1 g de sulfate de mercure.
- 2 ml d'échantillon prélevé de chacune des solutions colorées préparées préalablement (ou d'eau ultra pure pour le blanc).

- 1 ml de dichromate de potassium ( $8,33 \times 10^{-3}$  M).

Après fermeture hermétique et homogénéisation des différents échantillons, nous avons placé les tubes dans un bloc chauffant de modèle WTW.CR3200 pendant 2 h à 148°C.

L'absorbance de différents échantillons préparés, ci-dessus, ont été déterminés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde de 440 nm, cette longueur d'onde correspond à l'absorption maximale du dichromate de potassium. La droite d'étalonnage représentant la DCO en fonction de l'absorbance est représentée sur la Figure II.3.

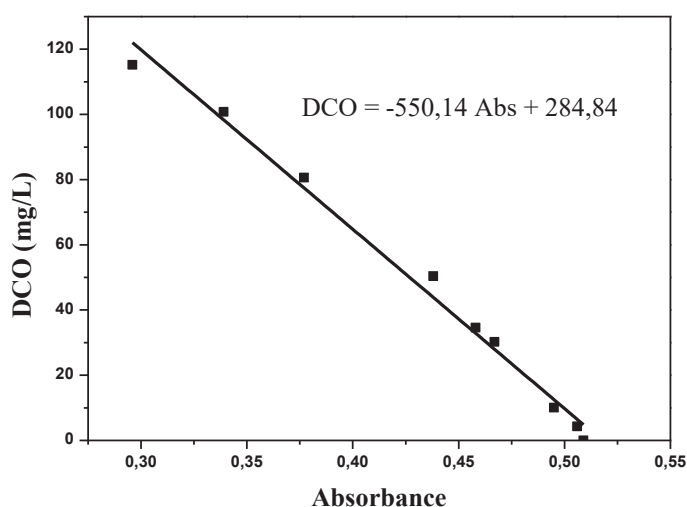


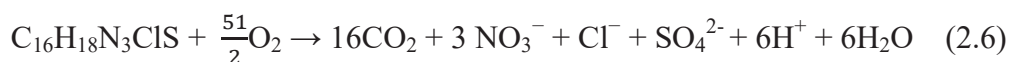
Figure II.3. Courbe d'étalonnage de la DCO

Les réactions responsables de la minéralisation totale de nos polluants sont :

Rhodamine B



Bleu de méthylène



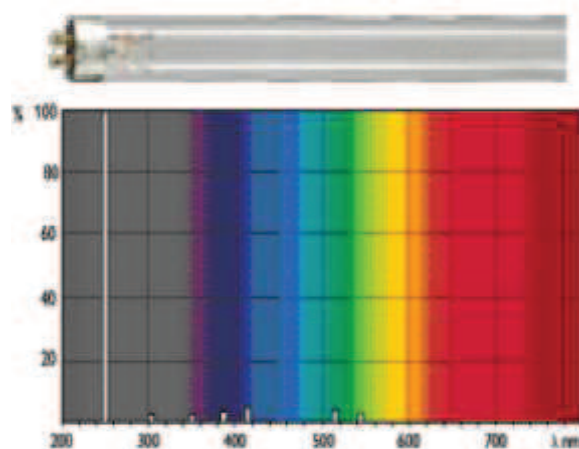
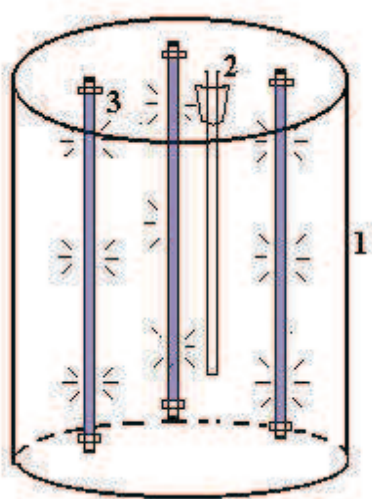
#### II.4. Dispositif d'irradiation

Au niveau du laboratoire, nous avons utilisé trois dispositifs d'irradiation, qui sont principalement constitués d'une enceinte cylindrique, d'un réacteur mené d'une double enveloppe permettant la circulation d'eau de façon à garder la température des solutions fixe à 20°C. L'homogénéisation de la solution est assurée par une agitation magnétique à l'aide d'un

agitateur. Selon la nature de la lampe et sa longueur d'onde d'irradiation, on distingue quatre dispositifs d'irradiation au niveau de notre laboratoire :

#### II.4.1. Dispositif d'irradiation à 254 nm

Les irradiations à 254 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. Un réacteur en quartz de diamètre égal à 2,5 cm est placé au centre. Il est équipé de trois lampes UV germicides, à vapeur de mercure, basse pression l'entourant dans une symétrie parfaite et émettant principalement avec une puissance plus de 80 % à 253,7 nm. Le réacteur et les lampes sont placés dans le sens vertical du cylindre (Figure II.4).



Spectre d'émission de la lampe germicide 30 W.

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

Figure II.4. Dispositif d'irradiation et spectre d'émission de la lampe à 254 nm

#### II.4.2. Dispositif d'irradiation monochromatique à 365 nm

A 365 nm, les irradiations ont été assurées à l'aide d'une enceinte cylindrique, menée de trois lampes UV (MAZDA) placées dans le sens vertical du cylindre et émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante). Le réacteur est en pyrex de diamètre de 2 cm est placée au centre (figure II.5).

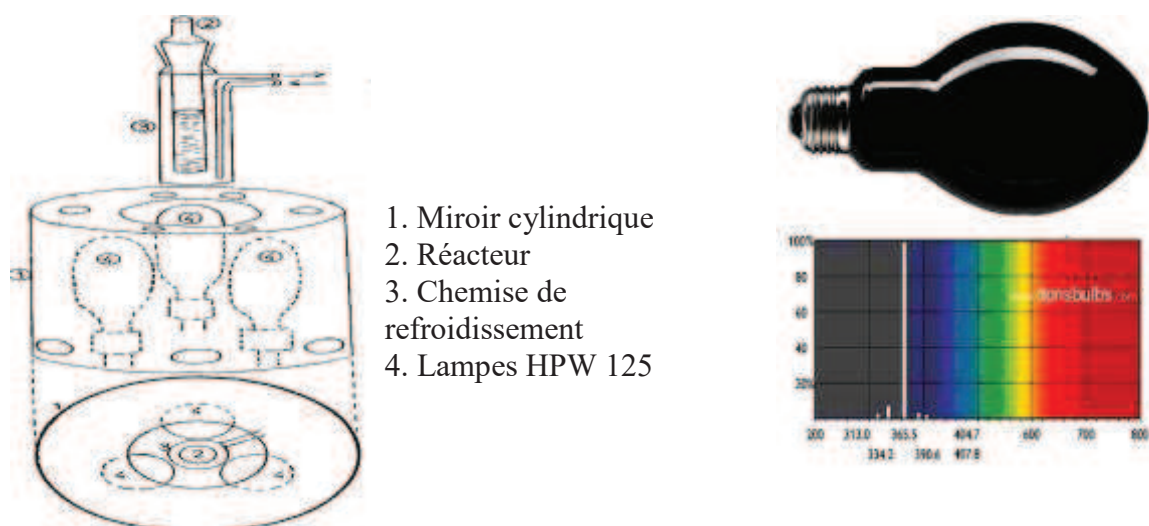


Figure II.5. Dispositif d'irradiation et spectre d'émission de la lampe à 365 nm

### II.4.3. Dispositif d'irradiation polychromatique à ( $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ )

Ce système d'irradiation est constitué d'un tube fluorescent « Philips TLAD 15 W/05 » ( $I = 0,45 \text{ mW cm}^{-1}$ ) placé à l'endroit de l'un des deux axes focaux d'un cylindre métallique à base elliptique (Figure II.6). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (Figure II.6).

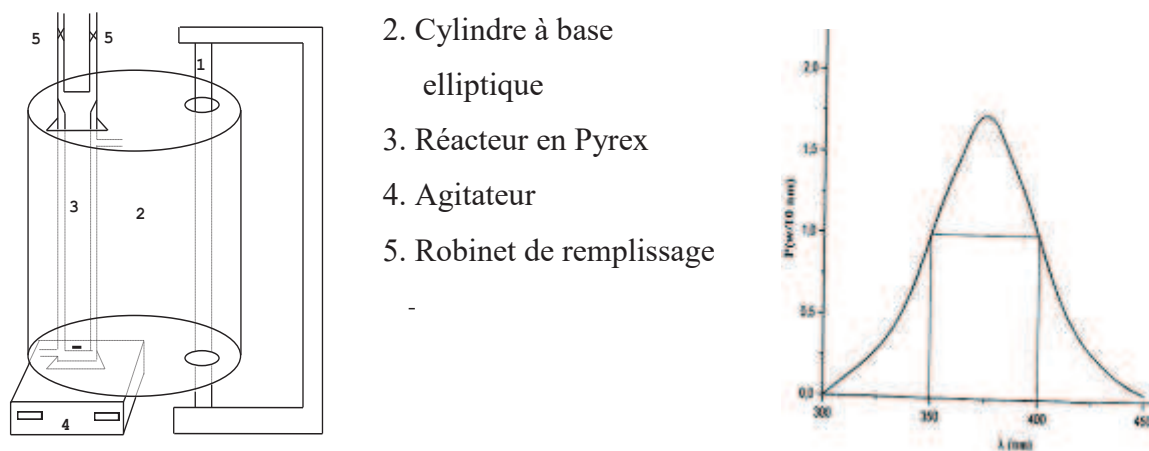


Figure II.6. Dispositif d'irradiation et Spectre d'émission de la lampe polychromatique ( $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ )

### II.4.4. Dispositif d'irradiation à 310 nm

Les irradiations à 310 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique, équipée d'un réacteur cylindrique en pyrex ( $d_{\text{int}} = 2 \text{ cm}$ ) qui est entouré de six lampes de type Duke Sun Lamp GL 20 W; ayant un maximum d'émissions vers 310 nm (figure II.7).

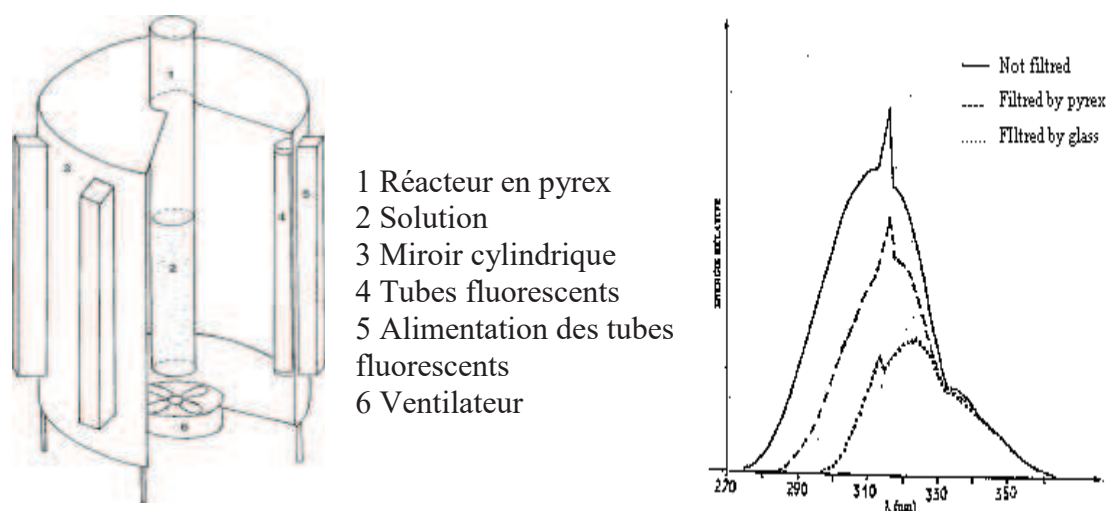


Figure II.7. Dispositif d'irradiation et spectre d'émission de la lampe à 310 nm

#### II.4.5. Plateforme solaire du laboratoire

Les irradiations solaires ont été réalisées à Constantine dans la station solaire du laboratoire LSTE (figure.II.8), durant les mois de Juin 2013 pendant des journées ensoleillées (latitude N, 600 m au-dessus du niveau de la mer) dans des réacteurs cylindriques en Pyrex, posés verticalement. D'autre part, le réacteur de la plateforme solaire a été utilisé pour suivre la photolyse du BM sous irradiation solaire.



Figure II.8. Plateforme solaire du laboratoire LSTE

## II.5. Equipements d'analyses

### II.5.1. Spectrophotomètre UV-Visible

Les spectres de différentes solutions et leurs absorbances ont été déterminés par un spectrophotomètre de type «Helios», cet appareil est informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm ont été utilisées.

### II.5.2. Radiomètre

L'intensité lumineuse des différents dispositifs d'irradiation ainsi de la lumière solaire ont été mesurée à l'aide d'un radiomètre de type VLX-3W de Vilber équipé de deux sondes centrées sur 254 et 366 nm et positionnées à la hauteur de l'échantillon.

## II.6. Démarche expérimentale

Dans cette étude, les deux polluants modèles sont le BM et la RhB. Pour étudier leurs éliminations par photolyse, le protocole est simple, il comporte à introduire des volumes de colorants pris de la solution mère puis compléter à 50 ml dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation (à 254 nm et 365 nm...), pour le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ou  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ , un volume approprié de chaque concentration de l'oxydant est ajouté avant de mettre les solution sous irradiation. Pour le réactif de Fenton, l'ajout des réactifs ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), à la solution contenant le polluant se fait l'un immédiatement après l'autre, l'addition du deuxième réactif et après avoir complété le volume avec de l'eau ultra pure et homogénéisation de la solution, détermine le temps zéro de la réaction. Par contre pour le procédé photo-Fenton, c'est l'exposition aux irradiations qui détermine le temps  $t = 0$  et qui se fait directement après homogénéisation de la solution contenant les trois réactifs. Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue.

Pour les expériences de la photocatalyse, après 30 minutes d'agitation dans l'obscurité pour homogénéiser la suspension : oxyde de fer/colorant en présence de différents additifs tels que l'acide oxalique, ions inorganique... et permettre que les équilibres d'adsorption rapides soient atteints, l'irradiation est mise en place. On effectue des prélèvements de 3 ml de suspension en fonction du temps d'irradiation. Les aliquotes sont ensuite filtrés sur filtres en acétate de cellulose de porosité de  $0,45 \mu\text{m}$ . Les filtres sont à usage unique.

**Références bibliographiques**

- [1] P. Baldoni-Andrey, Etude comparative de l'oxydation de composés aliphatiques en milieu aqueux par les procédés Fenton et photo-Fenton, Poitiers, 2001.
- [2] Association Française de Normalisation (AFNOR). Recueil de normes françaises. Eaux : méthodes d'essais. 342 p, 1979.



## Introduction

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. De nombreuses études ont montré que l'efficacité de la dégradation des polluants par la photolyse reste modérée [1][2], pour cela, plusieurs d'autres travaux ont été jugés nécessaires, le couplage des irradiations UV avec des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène et le persulfate [3][4][5] ou l'addition du fer ferreux au peroxyde d'hydrogène « réaction de Fenton » [6] pour dégrader des polluants organiques .

Dans ce chapitre, nous intéressons en premier temps à l'étude des propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et de la rhodamine B, de leurs utilisations et leurs toxicités. En deuxième partie, nous discutons les résultats que nous avons obtenus concernant l'élimination de ces deux colorants par photolyse directe à 254 nm. L'influence de quelques paramètres sur la cinétique de décoloration du BM et de la RhB tels que la concentration initiale du substrat, le flux photonique ainsi que l'ajout du peroxyde d'hydrogène et le persulfate ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ ) a été évalué. D'autre part, nous avons suivi la photodégradation de la RhB et du BM par le procédé de Fenton et de photo-Fenton.

### III.1. Etude des colorants en solution aqueuse

#### III.1.1. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et de la rhodamine B

##### III.1.1.1. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un dérivé de phénothiazine [7], un colorant cationique [8], il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [9], le plus courant c'est le trihydraté [10]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [11]. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et l'introduction d'un atome d'hydrogène [12].

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants:

- un antiseptique [13], un antirhumatismal [10];
- coloration du coton, bois, soie et papier [14];

- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [15];
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [7];
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [16];

### III.1.1. 2. Rhodamine B

La rhodamine B (RhB) est un colorant cationique appartient à la famille des xanthènes, il existe sous forme de cristaux de couleur rose. La RhB est utilisé dans le textile, la tannerie, la papeterie, la biologie et aussi utilisée comme un traceur fluorescent [17].

Les propriétés physico-chimiques du BM et de la RhB sont rassemblées dans le tableau III.1.

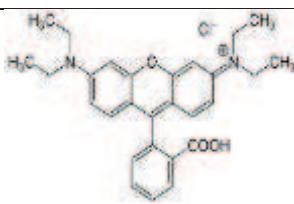
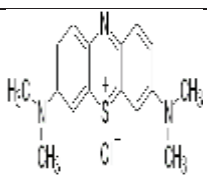
Propriétés	RhB	BM
Apparence	Cristaux rose	Cristaux bleu
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	479,02	319,85
Solubilité dans l'eau à 20 °C	$50 g \cdot L^{-1}$	$50 g \cdot L^{-1}$
Point de fusion °C	décomposition à $\approx 210$ °C	180
Formule développée		

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques de la RhB et du BM.

### III.1.2. Toxicité des deux colorants

#### III.1.2.1. Le BM

Bien que le BM ne soit pas trop dangereux, il a des effets nocifs sur les organismes vivants dans les eaux. Il peut provoquer l'augmentation du rythme cardiaque, des vomissements, choc, cyanose, la jaunisse et une nécrose tissulaire chez l'homme [18][19][20].

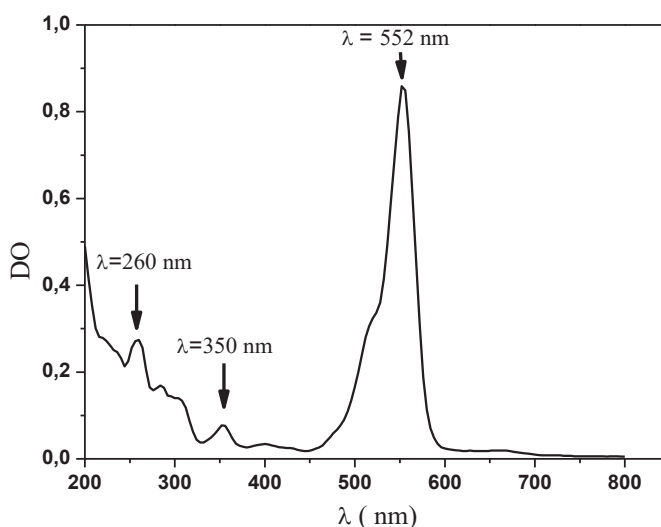
#### III.1.2.2. La RhB

La RhB est nocive en cas d'ingestion par l'être humain et les animaux, elle provoque une irritation de la peau, des voies respiratoires et des yeux [21]. Jain et collaborateur en 2007 [22] et Slimane et collaborateur en 2010 [23] ont prouvé la toxicité de la RhB envers les humains, les animaux et l'environnement.

### III.1.3. Etude spectrophotométrique de deux colorants

#### III.1.3. 1. Spectre UV-Visible de la RhB

Le spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de la RhB diluée à  $10^{-5}$  M (figure III.1) montre la présence de trois bandes essentielles, la première situées à 260 nm correspondant aux transitions  $\pi-\pi^*$ , une deuxième à 350 nm due aux transitions  $n-\pi^*$  et une troisième bande, la plus intense à 552 nm due à la conjugaison de la molécule. Ces trois bandes ont des coefficients d'absorption molaire de  $\varepsilon=26700$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,  $\varepsilon=7660$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et de  $\varepsilon= 85700$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> respectivement.



**Figure III.1** : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de la RhB diluée à  $10^{-5}$  M à  $\text{pH}_{\text{libre}} = 4,59$ .

#### III.1.3. 2. Influence du pH sur la RhB

Dans une solution aqueuse, la RhB forme trois types d'espèces protonées de différentes charges : le zwitterion ( $\text{RhB}^{\pm}$ ),  $\text{RhBH}^+$  et  $\text{RhBH}_2^{2+}$  selon le pH de la solution [24][25]. Ces espèces prédominent à  $\text{pH} > 4$ ,  $\text{pH}$  entre 1 et 3 et à  $\text{pH} < 1$  respectivement [25][26]. La figure III.2 représente les trois formes de la RhB.

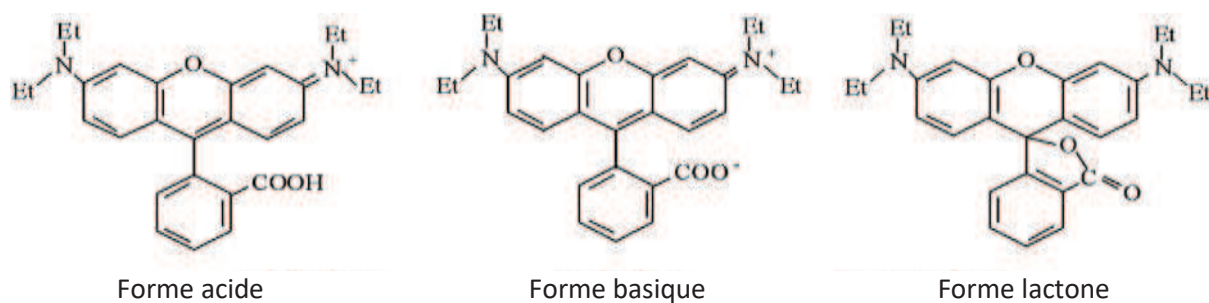


Figure III.2 : Différentes formes de la RhB.

Il apparait clairement sur la figure III.3 que le spectre de RhB est le même quel que soit le pH de la solution.

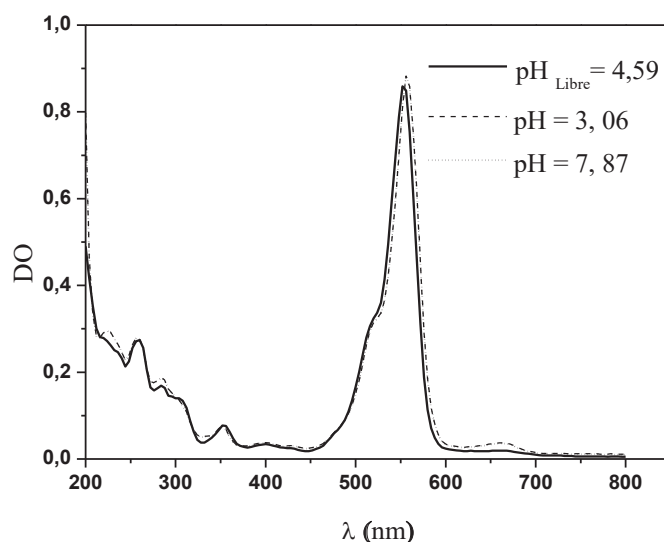
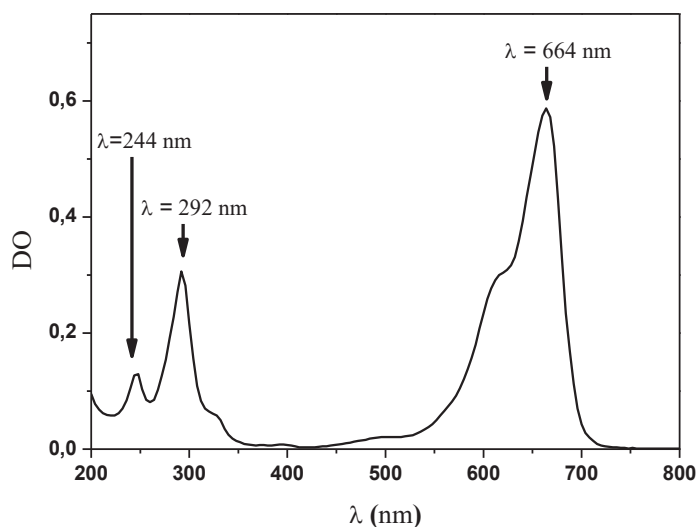


Figure III.3 : Spectre UV-Visible du RhB ( $10^{-5}$  M) à différents pH.

### III.1.3. 3. Spectre UV-Visible du BM

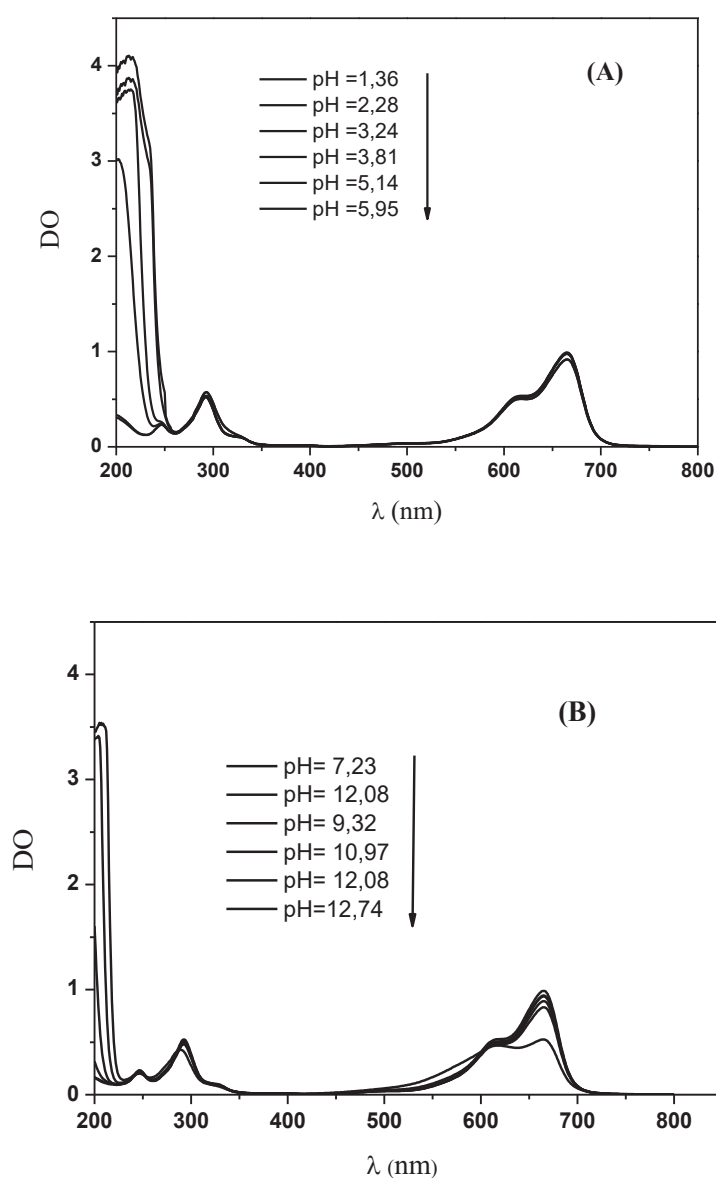
Le spectre d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène obtenu à pH naturel (pH=5,4) et en milieu dilué ( $10^{-5}$ M) présente une bande principale située à 664 nm avec un maximum d'absorption  $\epsilon=61777$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, due à la conjugaison du colorant et deux autres bandes moins intenses que la première à 292 nm et à 244 nm caractéristiques des transitions des cycles aromatiques  $\pi-\pi^*$ ,  $n-\pi^*$  respectivement. Les valeurs des coefficients d'absorption molaire du BM vaut 29856 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 292 nm et  $\epsilon=15961$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 244 nm (Figure III.4).



**Figure III.4** : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution du BM diluée à  $10^{-5}$  mol .L<sup>-1</sup> à pH<sub>libre</sub> = 5,4.

#### III.1.3. 4. Influence du pH sur le spectre UV-Visible du BM

Nous avons étudié l'influence du pH sur le spectre UV-Visible du BM dans la gamme allant de pH = 1 à pH = 13, la figure III.5.A réunit les spectres UV-Visible à différents pH acide (de pH=1 à pH=4) ainsi que celui à pH libre pH=5,4. Cependant, la figure III.5.B rassemble ceux pris à pH alcalin (en présence de NaOH).



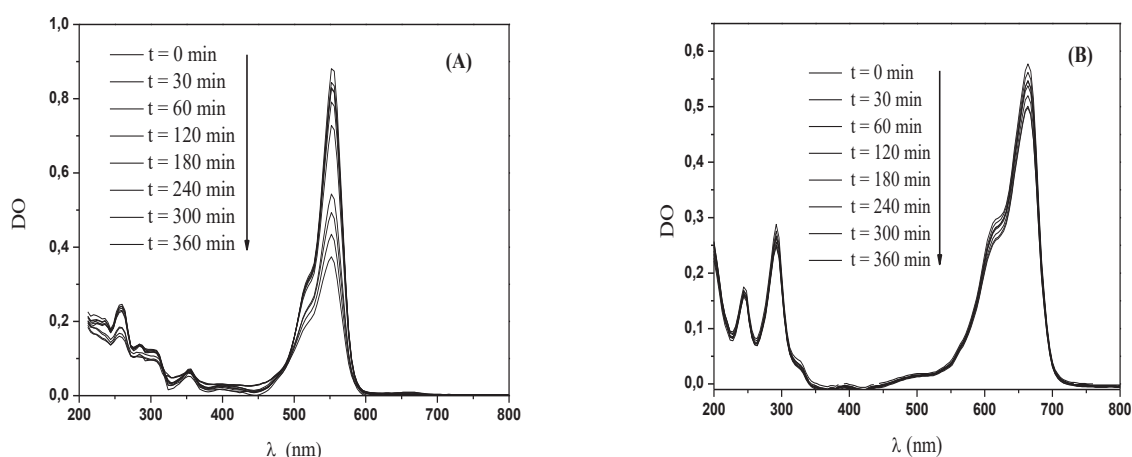
**Figure III.5.** Spectres UV-Visible du BM à différents pH A) à pH acide, B) à pH basique.

Contrairement aux spectres UV-Visible du BM à pH acide où il n'y a eu aucun changement ni sur l'allure des spectres ni sur les absorbances, à pH basique, les absorbances diminuent avec l'augmentation du pH de la solution. Par ailleurs, la solution de BM est de couleur bleue dans un environnement oxydant et devient incolore si elle est exposée à un agent réducteur [27]. Le même phénomène a été observé avec le vert de méthyle [28].

## III.2. Etude de la phototransformation directe de colorants

### III.2.1. Photolyse directe à 254 nm

La phototransformation directe du BM et de la RhB à 254 nm a été effectuée en utilisant des solutions diluées à  $10^{-5}$  M. le pH mesuré initialement est de 5,9 pour le BM et de 4,59 pour la RhB. Les figures III.6. A et III.6. B représentent l'évolution des spectres UV-Visible des colorants en fonction du temps d'irradiation.



**Figure III.6 :** Evolution du spectre UV-Visible d'une solution aqueuse diluée à  $10^{-5}$  M de :  
A) RhB, B) BM irradiée à 254 nm.

Les résultats reportés sur la figure III.6 A et B montrent que le bleu de méthylène se décolore d'une manière très lente comparativement à la rhodamine B à cette longueur d'onde d'irradiation. On observe une diminution importante de l'absorbance de la RhB en fonction du temps d'irradiation. Au bout de 360 minutes d'irradiation le pourcentage de la photodégradation du BM et de la RhB est de 13 % et 51 % respectivement.

#### III.2.1. 1. Etude cinétique

La détermination des cinétiques de réactions photochimiques est indispensable pour l'optimisation des systèmes industriels. En général, l'évolution de la phototransformation directe des composés organiques est exploitable par la loi cinétique du pseudo premier ordre.

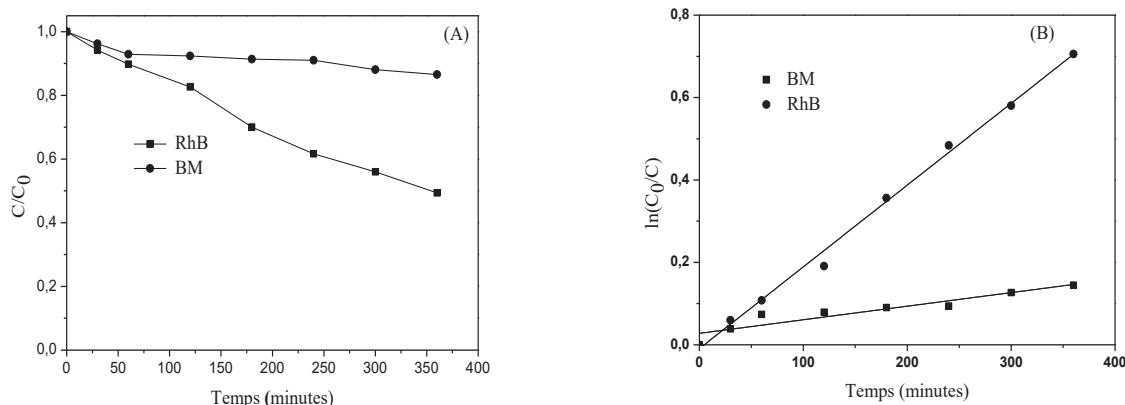


Figure III.7 : Cinétique de phototransformation directe du BM et de la RhB à 254 nm.

La figure III.7 A montre que la phototransformation directe des colorants suit une cinétique d'ordre 1, les constantes apparentes sont égales à  $3,29 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  et à  $1,98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  pour le BM et la RhB respectivement (figure III.7B).

### III.2.2. Influence de la concentration initiale des colorants

L'influence de la concentration initiale des colorants sur la décoloration de la solution a également été étudiée pour une gamme de concentration allant de  $10^{-6} \text{ M}$  à  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Les résultats sont présentés sur les figures III.8 A et B.

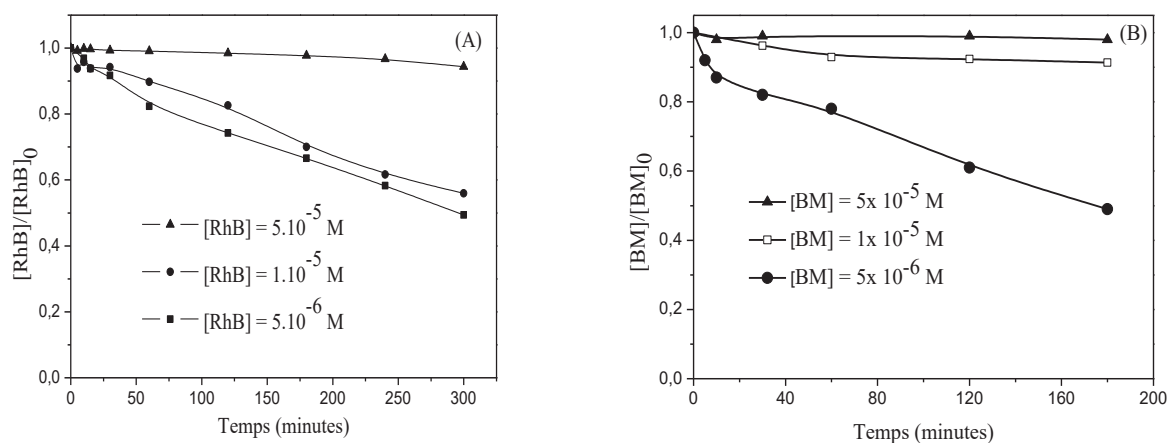


Figure III. 8: Influence de la concentration initiale du colorant sur sa photolyse directe à 254 nm : A) RhB, B) BM.

Les figures III.8 A et B montrent clairement que la vitesse de décoloration diminue lorsque la concentration initiale de colorant augmente. Le tableau III.2 rassemble les taux de décoloration des colorants après cinq heures d'irradiation.

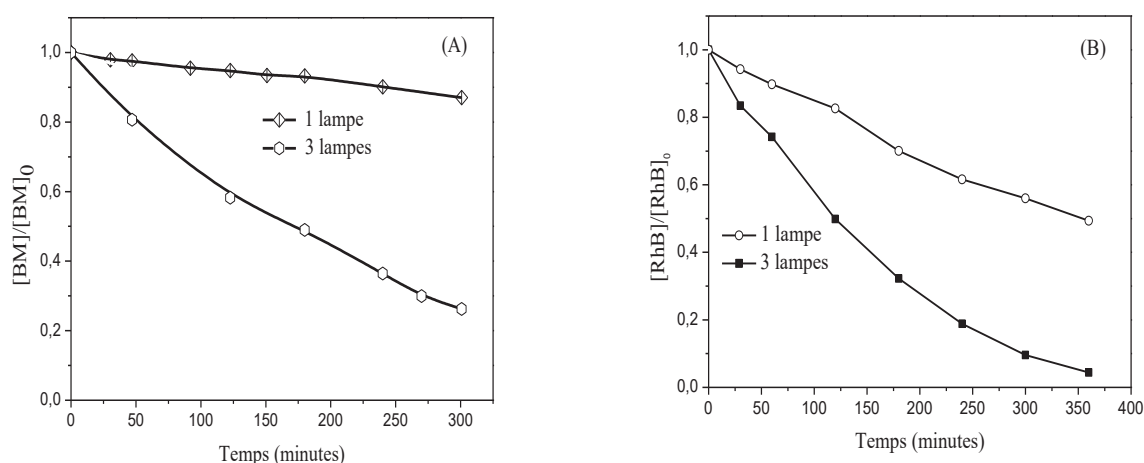


	$5.10^{-5}$ M	$1.10^{-5}$ M	$5.10^{-6}$ M
BM	/	13	35
RhB	6	44	51

**Tableau III. 2:** Taux de décoloration du BM et de la RhB après cinq heures d'irradiation à 254 nm.

### III.2.3. Influence de l'intensité du flux photonique

Le dispositif d'irradiation à 254 nm est équipé de trois lampes. Cette caractéristique a été exploitée pour examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident ( $I_0$ ) sur la décoloration du BM ( $10^{-5}$  M) et de la RhB ( $10^{-5}$  M).



**Figure III. 9:** Influence de l'intensité du flux photonique incident sur la cinétique de décoloration de A) BM, B) RhB ( $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) ;  $\lambda_{irr} = 254$  nm.

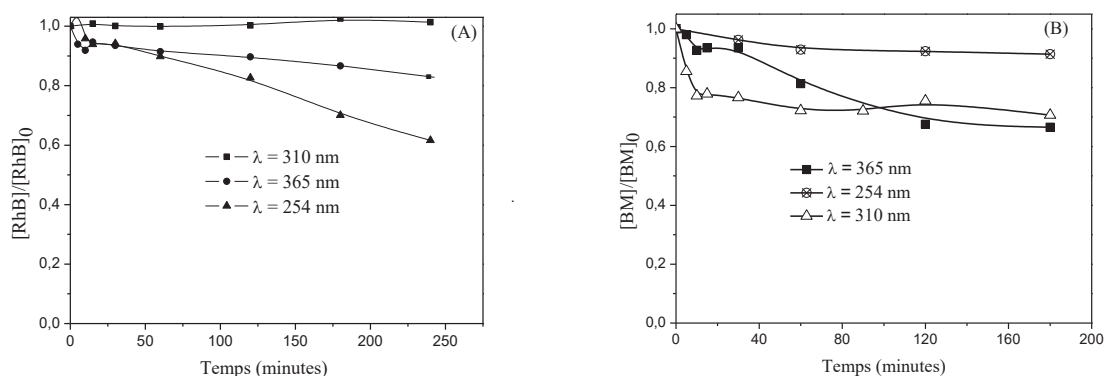
Les courbes présentées sur les figures III.9 A et B indiquent que les pourcentages d'élimination des colorants augmentent lorsque l'intensité incidente augmente (le nombre de lampe). Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et donc d'une dégradation plus rapide de colorant (Tableau III.3). Cependant, le rapport entre le nombre de lampe n'est pas le même entre les taux d'élimination, par exemple, pour le BM, le taux d'élimination avec 3 lampes est 5 fois plus élevés qu'avec une lampe.

Flux photonique	1 lampe	3 lampes
RhB %	45	90
BM %	13	74

**Tableau III. 3:** Pourcentages d'élimination des colorants pour différentes intensités du flux photoniques incidents.

### III.2.4. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Dans le but de montrer l'effet de la nature de la source d'irradiation sur la photolyse directe du BM et de la RhB, des solutions de polluants diluées à  $10^{-5}$  M ont été exposées aux irradiations monochromatiques ; à  $\lambda = 254$  nm,  $\lambda = 310$  nm et polychromatique  $\lambda$  comprise entre 300 et 450 nm avec un maximum à 365 nm. Les cinétiques de disparition de ces deux colorants sont représentées sur les figures III. 10. A et B.



**Figure III. 10 :** Influence du flux photonique sur la décoloration du : A) RhB, B) BM.

Les intensités lumineuses de différentes sources d'irradiation étudiées sont mesurées en utilisant un radiomètre VLX 3W avec des sondes de 254 nm, 310 nm et de 365 nm. Les valeurs obtenues pour chaque source d'irradiation, ainsi, les taux de décoloration du BM et de la RhB sont représentés sur le tableau III.4.

$\lambda$ d'irradiation (nm)		254	310	300 – 450
Intensité lumineuse ( $\text{mW cm}^{-2}$ )		0,04	0,18	0,45
% de dégradation	RhB	30	0	13
	BM	10	30	32

**Tableau III.4 :** Intensité lumineuse et pourcentage de dégradation du BM et de la RhB pour les différentes sources d'irradiation.

Nous avons observé sur les figures III.10 A et B que les cinétiques de photodégradation de la RhB et du BM sont considérablement affectées par le type de la lumière d'irradiation, les taux de décoloration reporté sur le tableau III.5 confirment que ; pour la RhB, le meilleur pourcentage de décoloration a été obtenu à 254 nm, ceci peut s'expliquer par l'énergie très puissante de cette

lampe à cette longueur d'onde d'un côté et d'un autre par le spectre d'absorption UV-Visible du colorant, celui-ci montre la présence d'une bande d'intensité considérable à cette longueur d'onde. Cependant, à 310 nm, le taux de décoloration de la RhB est insignifiant par rapport à celui obtenu à 365 nm. Cela est dû à la large bande d'émission de la lampe polychromatique (largeur de la bande 50 nm) ainsi qu'à la faible intensité lumineuse à 310 nm par rapport à celle de la polychromatique à 365 nm.

Par contre, le meilleur pourcentage de la dégradation du BM a été obtenu à 365 nm ceci peut être expliqué par le fait que ce dernier absorbe considérablement la lumière à cette longueur d'onde.

Donc, on peut dire que l'effet de la longueur d'onde sur le pourcentage de décoloration s'explique par :

- i- la différence des absorptivités,
- ii- de l'intensité du flux lumineux.

### III.3. Photooxydation des colorants par $H_2O_2$ à 254 nm

#### III.3.1. Caractéristiques spectrophotométriques du peroxyde d'hydrogène

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  $18,6 M^{-1} cm^{-1}$  (figure III.11).

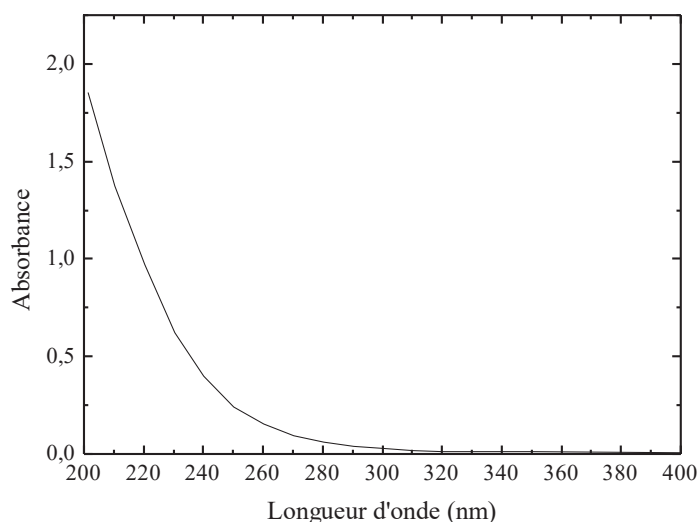
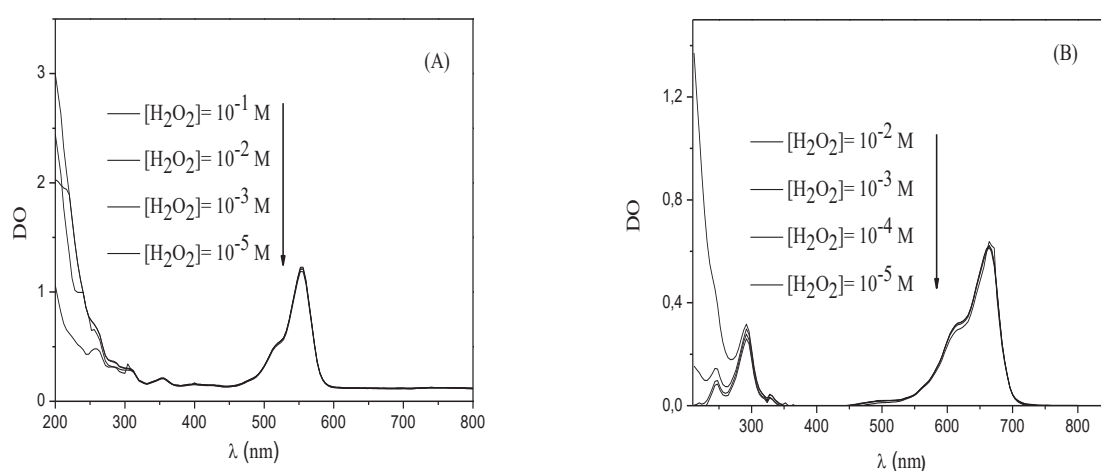


Figure III.11: Spectre du peroxyde d'hydrogène ( $10^{-3}M$ ) à  $pH_{libre} = 5.56$

### III.3.2. Etude thermique du mélange colorant-peroxyde d'hydrogène

Comme il est très connu, le peroxyde d'hydrogène est un oxydant très fort. Afin de bien illustrer l'efficacité du système  $H_2O_2/UV$  pour la dégradation du BM et de la RhB, nous avons jugé nécessaire d'étudier la possibilité d'une réaction entre le colorant et le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité. Pour cela, nous avons préparé plusieurs solutions avec une concentration constante en BM et en RhB ( $10^{-5}$  M) et des concentrations variables du peroxyde d'hydrogène, allant de  $10^{-5}$  M à  $10^{-1}$  M. Les figures III. 12 A et B représentent les spectres UV-Visible du mélange colorant-peroxyde d'hydrogène après trois heures de contact à l'obscurité pour les différentes concentrations étudiées.

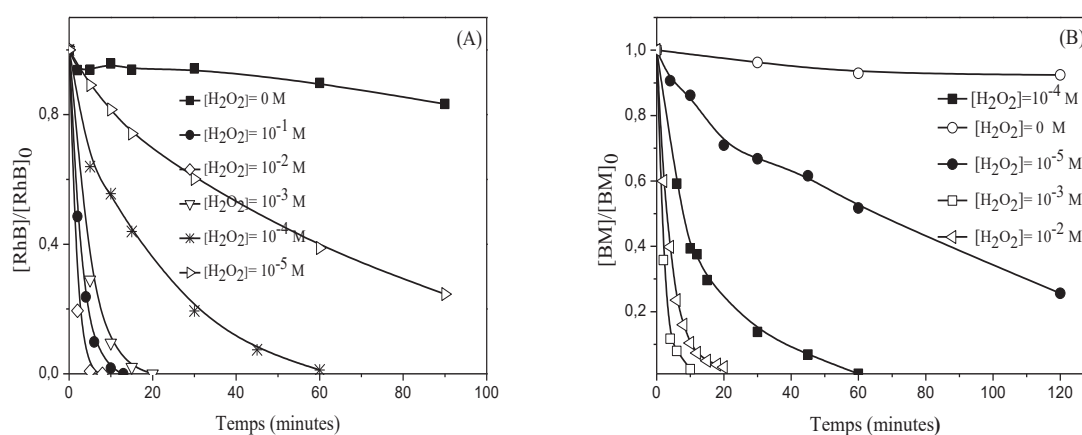


**Figure III. 12 :** Variation du spectre UV-Visible des colorants ( $10^{-5}$  M) en présence du peroxyde d'hydrogène: A) RhB, B) BM.

Il apparait clairement que le BM et la RhB sont insensibles au peroxyde d'hydrogène dans le domaine de concentration étudiée (figures III.12 A et B). Cependant nous avons constaté des changements dans la zone comprise entre 200 nm et 350 nm, ce fait résulte de la somme des deux spectres de mélange (du colorant et du peroxyde d'hydrogène).

### II.3.3. Etude photochimique

La réactivité du procédé  $H_2O_2/UV$  pour la décoloration du BM et de la RhB a été suivie à 254 nm. Dans le but d'optimiser la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène, nous avons utilisé une série de concentration de ce dernier allant de  $10^{-5}$  M jusqu'au  $10^{-1}$  M et en maintenant la concentration du BM et de la RhB fixe ( $10^{-5}$  M). Les figures III.13 A et B représentent les cinétiques de décoloration des deux colorants.



**Figure III.13 :** Influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de décoloration du: A) RhB, B) BM.

Les résultats consignés dans les figures III. 13 A et B montrent que les cinétiques de décoloration du BM et de RhB sont considérablement améliorées lorsqu'on couple le peroxyde d'hydrogène aux irradiations UV à 254 nm. Cette amélioration est due à la production des radicaux hydroxyle par la photolyse directe de celui-ci comme il est décrit par l'équation (3.1) [29] [30].



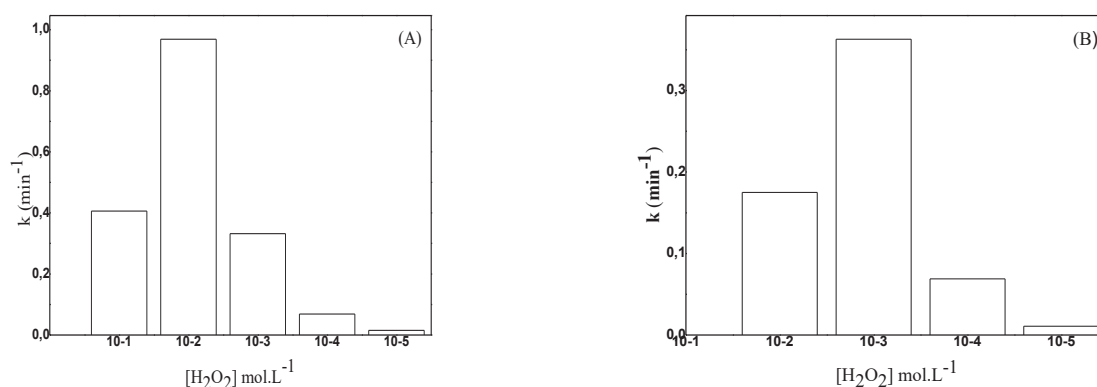
### III.3.3. 1. Approche cinétique

Les valeurs des coefficients de corrélation reportées sur le tableau III.5 confirment que le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  est correctement décrit par la loi cinétique du pseudo premier ordre (coefficients de corrélations proches de l'unité).

Colorant	RhB		BM		
	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	K ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	K ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
	$10^{-5}$	0,015	0,999	0,0108	0,988
	$10^{-4}$	0,069	0,982	0,069	0,966
	$10^{-3}$	0,332	0,973	0,363	0,985
	$10^{-2}$	0,969	0,998	0,175	0,969
	$10^{-1}$	0,406	0,998	/	/

**Tableau III.5 :** Constantes apparentes et coefficients de corrélation de photodégradation de la RhB et du BM par le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/254 \text{ nm}$  en fonction de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène.

Les histogrammes des figures III.14 A et B illustrent la variation des constantes apparentes de vitesse de la décoloration de la RhB et du BM en fonction de la variation des concentrations initiales du peroxyde d'hydrogène. Nous avons constaté que la vitesse de décoloration augmente sensiblement avec l'augmentation de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène jusqu'à une certaine valeur ( $10^{-2}$  M pour la RhB et  $10^{-3}$  M pour le BM). Au-delà de cette valeur, un ralentissement de la cinétique a été observé parce que le peroxyde d'hydrogène réagit avec les radicaux hydroxyle créant un effet d'auto-inhibition (Eq. 3.2).



**Figure III. 14** : Constantes apparentes de décoloration de : A) BM et B) RhB en fonction de la concentration initiale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont rapporté l'effet d'auto-inhibition du peroxyde d'hydrogène sur les processus de dégradation des polluants organiques quand il est très concentré [31][32][33].

#### III.4. Photooxydation des colorants par le persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) à 254 nm

En solution aqueuse, le persulfate possède aussi un pouvoir oxydant très puissant, il a un potentiel standard d'oxydoréduction égal à 2,01 V. Ce fort potentiel lui confère un pouvoir oxydant voisin de celui du peroxyde d'hydrogène (1,78 V). Par ailleurs, à 254 nm, son coefficient d'absorption molaire est égal à  $(\epsilon_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}})_{254\text{nm}} = 20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [34]. Le spectre UV-Vis d'une solution du persulfate diluée à  $10^{-3}$  M montre que ce dernier absorbe entre 200 et 300 nm (figure III.15).

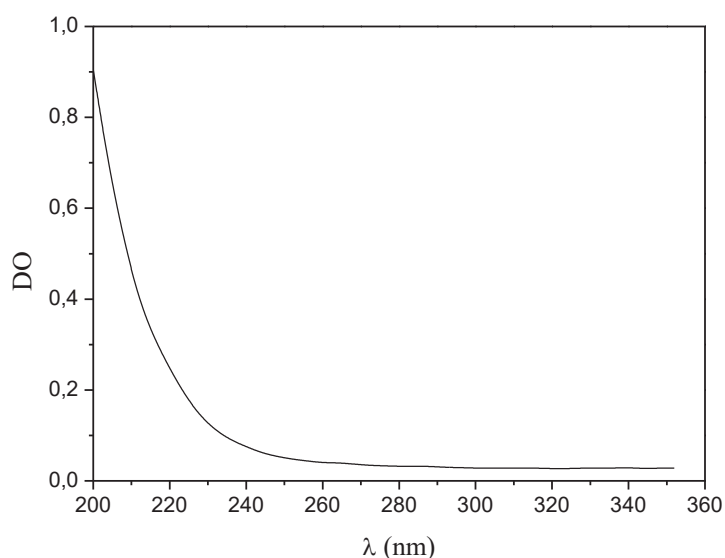


Figure III.15: Spectre du persulfate de potassium ( $10^{-3}$  M) à  $\text{pH}_{\text{libre}} = 3,92$

Dans cette partie nous allons vérifier l'influence du persulfate de potassium sur le BM et la RhB en absence et en présence de la lumière.

### III.4.1. Etude thermique

Des essais d'oxydation de la RhB et du BM par le persulfate ont été effectués avec des solutions de concentration fixe en colorant ( $10^{-5}$  M) et des concentrations variables de persulfate (de  $10^{-5}$  M-  $10^{-2}$  M). La variation des concentrations de colorants en fonction du temps pour différentes concentrations de persulfate à l'obscurité est enregistrée dans les figures III.16 A et B.

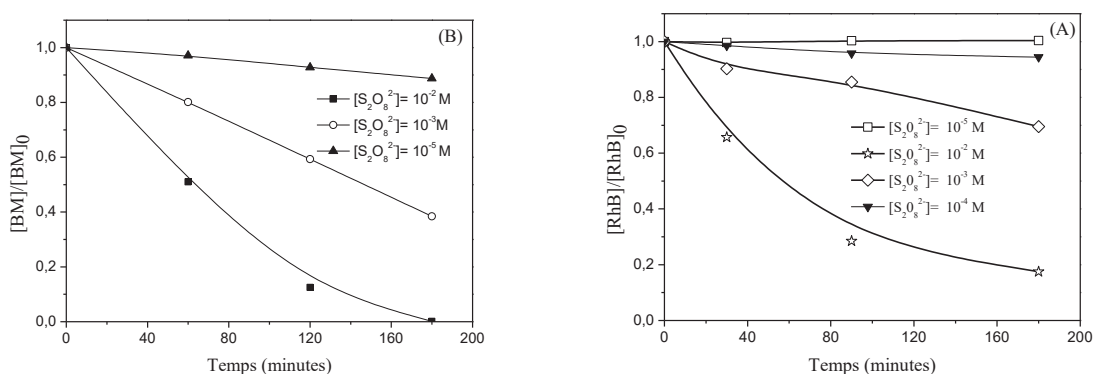
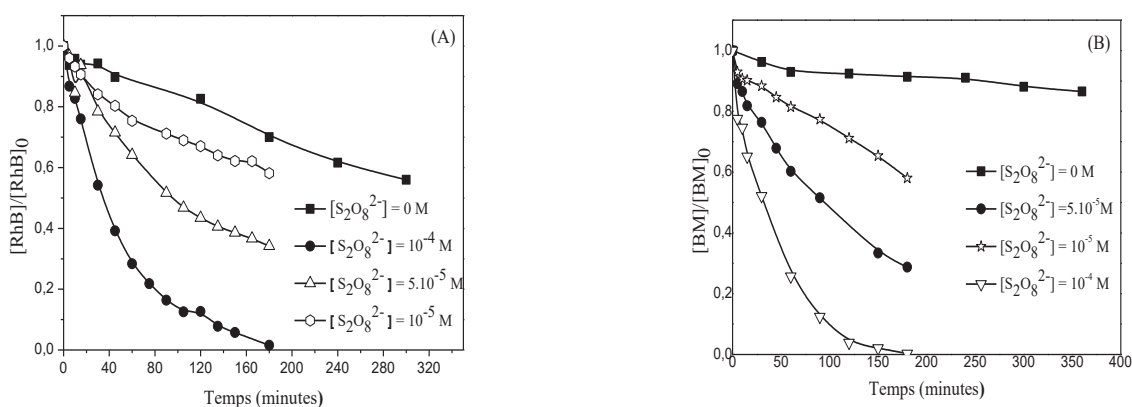


Figure III.16 : Influence de différentes concentrations du  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  sur les deux colorants à l'abri de la lumière ; A) RhB, B) BM

Contrairement au peroxyde d'hydrogène, le persulfate oxyde le BM et la RhB à l'obscurité lorsque sa concentration est supérieure à  $10^{-3}$  M, le pourcentage de décoloration croît avec l'augmentation de la concentration initiale de l'oxydant. Cependant, il devient quasi nul lorsque la concentration du persulfate est égale ou inférieure à  $10^{-4}$  M. Barlett et Cotman ont annoncé que l'activation thermique du persulfate est due à la rupture homolytique de la liaison O-O et la formation de deux radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [35]. Par ailleurs, le BM s'oxyde d'avantage que la RhB par le persulfate, il disparaît complètement en présence de  $10^{-2}$  M au bout de trois heures de réaction.

### III.4.2. Etude photochimique

Après l'étude thermique, nous avons irradié à 254 nm des solutions aqueuses du BM et de RhB en présence de persulfate avec des concentrations variables ;  $10^{-5}$ M,  $5 \times 10^{-5}$ M et  $10^{-4}$ M. Les figures III.17 A et B représentent les cinétiques de la photodégradation de ces deux colorants.



**Figure III.17.** Cinétique de photodégradation des colorants à 254 nm en présence du persulfate; A) RhB, B) BM.

Le taux de décoloration du BM et de la RhB augmente avec l'augmentation de la dose du persulfate induite initialement. La RhB et le BM sont totalement disparus au bout de trois heures d'irradiation lorsque la dose initiale du persulfate est égale à  $10^{-4}$  M. Cependant, pour des concentrations égales à  $0 \text{ M}$ ,  $10^{-5} \text{ M}$  et  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  en persulfate, les taux de décoloration sont de 9 %, 42 % et 71 % pour le BM et de 30 %, 42 % et 66 % pour la RhB respectivement. Tsao et Wilmart [36] ont montré que la photolyse directe du persulfate conduit à la formation de deux radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , ce radical possède un potentiel d'oxydoréduction élevé qui lui assure un pouvoir oxydant considérable.



Il est admis que, la photolyse de l'ion persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) à 254 nm conduit à la formation du radical  $SO_4^{\cdot-}$ . Le radical obtenu est un puissant oxydant ( $E_0 SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-}=2.43$  V) et présente une très large bande d'absorption entre 300 et 600 nm avec un maximum à 254 nm et un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de  $1300 \pm 300 M^{-1} cm^{-1}$ .

### III.4.2. 1. Approche cinétique

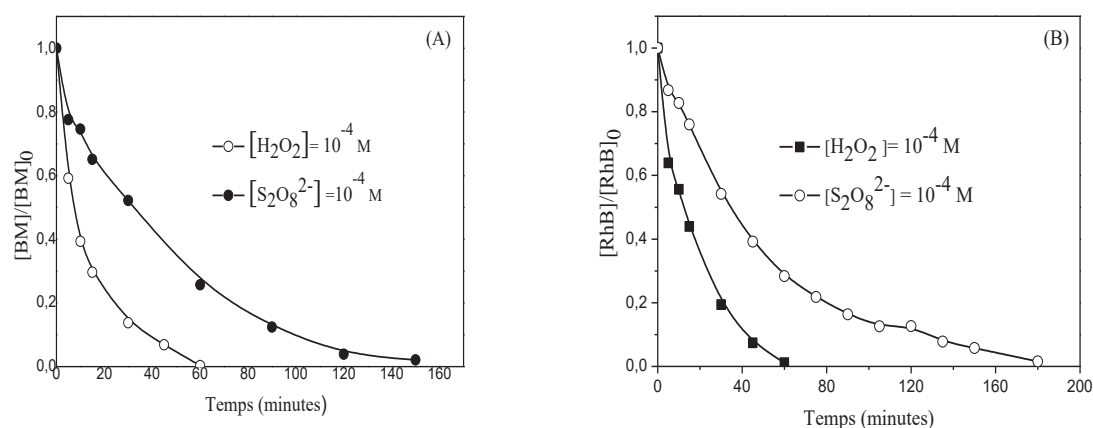
On se basant sur l'allure des spectres de la photodécoloration du BM et de la RhB en présence du persulfate, on peut prévoir que ce procédé suit une loi cinétique d'ordre 1. Le tableau III.6 rassemble les constantes apparentes et les coefficients de corrélation des colorants en présence du persulfate.

$[S_2O_8^{2-}](mol.L^{-1})$	RhB		BM	
	$R^2$	$K (min^{-1}) \times 10^2$	$R^2$	$K (min^{-1}) \times 10^2$
$10^{-5}$	0.984	0.3	0.976	0.6
$5. 10^{-5}$	0.991	0.6	0.994	0.7
$10^{-4}$	0.988	2	0.966	3

**Tableau III.6:** Constantes apparentes et coefficients de corrélation de la photodécoloration du BM et de la RhB par le procédé  $S_2O_8^{2-}/254$  nm.

### III.5. Etude comparative entre le système $H_2O_2/UV$ et $S_2O_8^{2-}/UV$

Il apparait clairement que le procédé  $H_2O_2/UV$  est plus efficace pour la décoloration du BM et aussi de RhB que le système  $S_2O_8^{2-}/UV$  (figures III.18 A et B). Pour une concentration en oxydant égale à  $10^{-4}$  M ( $H_2O_2$  et  $S_2O_8^{2-}$ ), le temps nécessaire pour atteindre la décoloration totale par le procédé  $S_2O_8^{2-}/UV$  est pratiquement trois fois le temps requis par le procédé  $H_2O_2/UV$ .

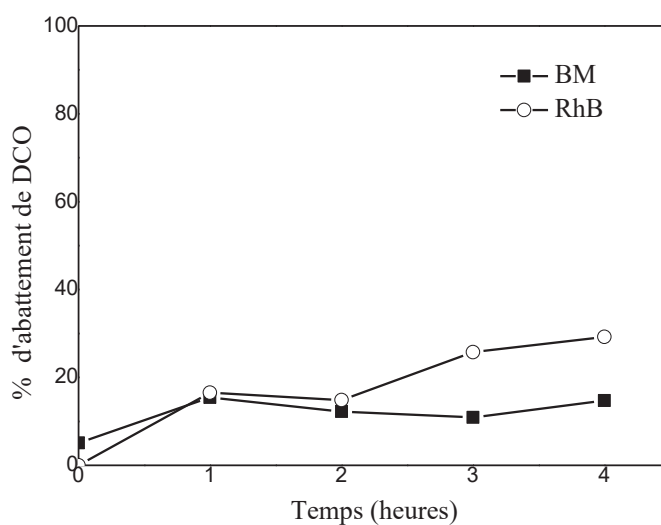


**Figure III.18** : Comparaison entre le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV vis-à-vis de la décoloration du : A) BM, B) RhB.

Bien que le SO<sub>4</sub><sup>-</sup> réagit comme le radical hydroxyle. Neta *et coll* (1977) [37] et Steenken *et coll* (1977) [38] ont montré que ce radical présente une plus grande sélectivité, c'est pour ça le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV apparait plus reproductible que le système S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV. Le même résultat a été obtenu par Aliouche et ses collaborateurs 2015 [4] en dégradant l'alizarine jaune en présence de persulfate et du peroxyde d'hydrogène.

### III.5. 1. Minéralisation du BM et de RhB

Le but des procédés de traitement des effluents est de décomposer les polluants organiques et leurs photoproduits en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Comme le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV a donné des taux d'élimination du BM et de la RhB plus élevés que ceux obtenus par le procédé S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV, nous avons préféré suivre la minéralisation en fonction du temps d'irradiation par le biais de la DCO pour les deux colorants avec le procédé le plus performant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV). Les résultats sont reportés sur la figure III.19.



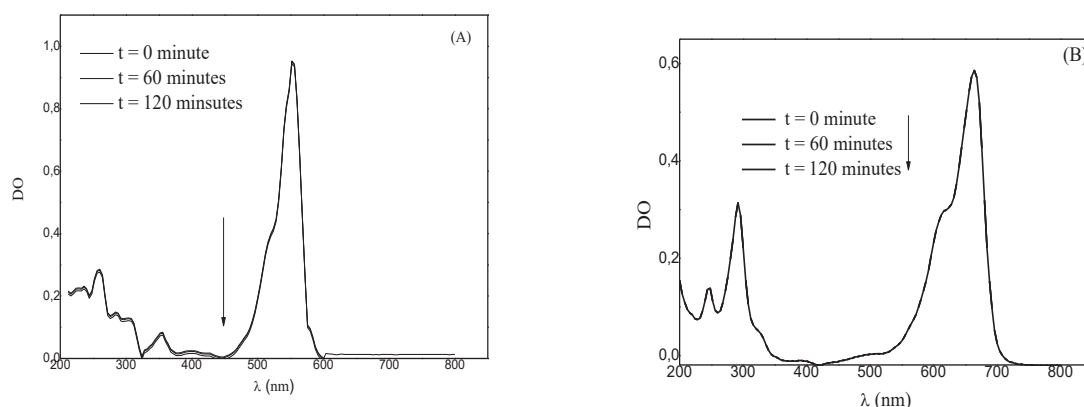
**Figure III.19** : Evolution du taux de minéralisation du BM et de la RhB par le procédé  $H_2O_2/UV$ .

La figure III.19 montre que le procédé  $H_2O_2/UV$  élimine complètement les colorants dans moins de 15 minutes d'irradiation, mais il ne conduit pas à une oxydation complète de la charge organique contenue dans la solution même après une longue durée de traitement (240 minutes). Des rendements d'oxydation très faibles de l'ordre de 15 % et 28 % sont atteints après 240 minutes de réaction pour la RhB et le BM respectivement.

Ces résultats soulignent que les produits de photooxydation de ces deux colorants sont récalcitrants au traitement par ce procédé comme cela a été démontré par Brillas et al. (2003) [39] et Sirés et al. [40]. Alors, un temps supplémentaire d'irradiation est nécessaire pour atteindre la minéralisation totale.

### III.6. Oxydation de colorants par le réactif de Fenton et de photo-Fenton

Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction de Fenton sont le fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) libéré dans la solution à partir du sel du Mohr ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) et le peroxyde d'hydrogène. Ces deux réactifs peuvent créer eux-mêmes des réactions avec le polluant. Pour le peroxyde d'hydrogène, à l'obscurité, nous avons confirmé précédemment l'absence de réaction d'oxydation de la RhB et du BM par ce dernier pour une gamme de concentration allant de  $10^{-5}$  M jusqu'à  $10^{-1}$  M. Par ailleurs, la possibilité d'avoir une complexation du colorant avec le fer ferreux a été évaluée par le suivi des changements des spectres d'absorption UV-Visible de ces deux colorants en fonction du temps (figures III.20 A et B).

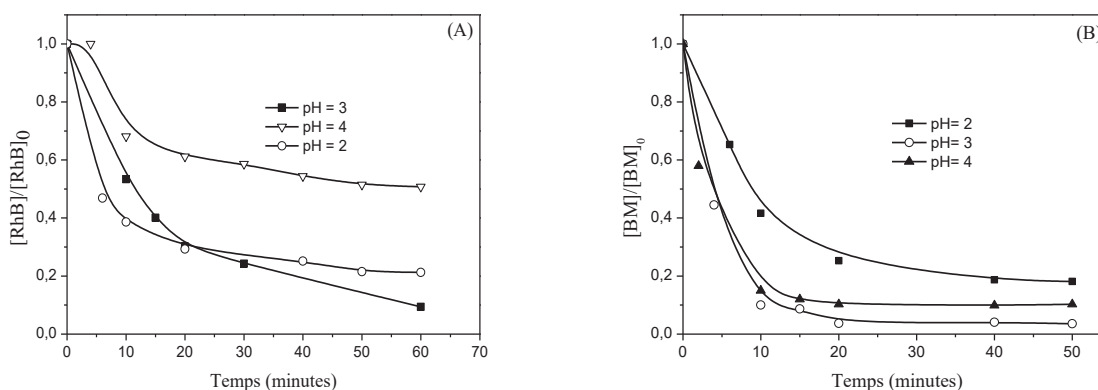


**Figure III.20:** Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible du colorant seul et en présence du  $\text{Fe}^{2+}$  ( $5 \times 10^{-5}$  M), A) RhB, B) BM.

Les figures III.20 A et B montrent que le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse contenant la RhB ou le BM ( $10^{-5}$  M) et du fer(II) ( $5 \times 10^{-5}$  M) est semblable à celui du colorant seul. On observe que la structure du colorant est intacte, ce qui confirme l'absence de réaction entre le fer (II) et les deux colorants dans nos conditions expérimentales.

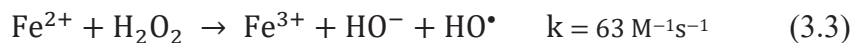
### III.6.1. Effet du pH sur la réaction de Fenton

Les figures III.21 A et B représentent les cinétiques de photodégradation du BM et de la RhB par le réactif de Fenton ( $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-4}$  M,  $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}$  M) à différents pH.



**Figure III.21.** Cinétique de dégradation de la RhB (A) et du BM (B) par le réactif de Fenton,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-4}$  M,  $[\text{Fe}^{2+}]=5 \times 10^{-5}$  M à différents pH

La dégradation de la RhB et du BM est importante lorsqu'on associe le fer(II) à la solution du peroxyde d'hydrogène (figures III.21 A et B). Cela est dû à la production des radicaux hydroxyle( $\text{HO}^\bullet$ ), espèces très réactives vis-à-vis des polluants organiques (3.3).



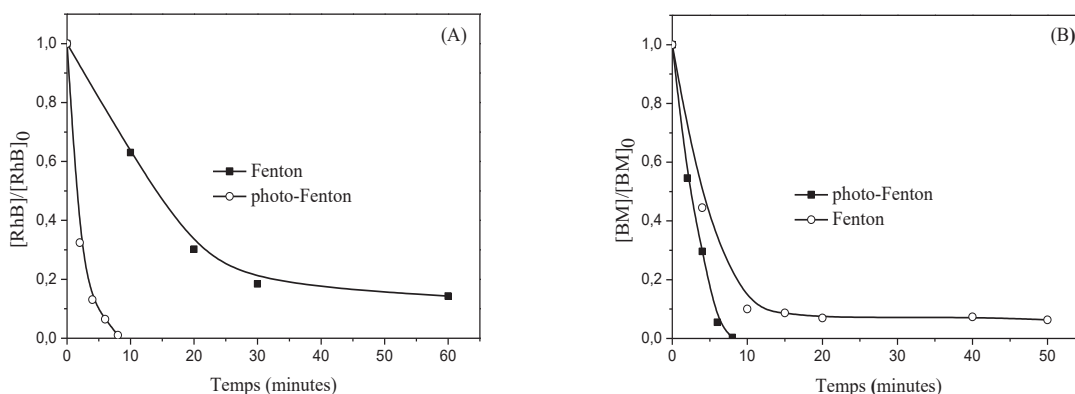
Par ailleurs, pour le BM, nous avons observé un palier après 20 minutes de la réaction de Fenton, Ce palier montre que le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé avant l'oxydation totale du BM à l'obscurité.

Pour un rapport fixe de  $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ , le rendement de la réaction est affecté par le pH de la solution, les résultats montrent que le maximum de dégradation a été obtenu à  $\text{pH} = 3$ . Ces résultats sont en bon accord avec les conclusions de différents auteurs [41] [42]. En effet, à pH libre ( $\text{pH} = 4,25$  pour le BM et  $4,35$  pour la RhB) et lorsque le peroxyde d'hydrogène est en excès, la dégradation diminue à cause du fait que le peroxyde d'hydrogène est instable et se décompose en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  tout en perdant ses capacités d'oxydation; ce taux de conversion augmente avec le pH [43]. En plus, il est connu que le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyle diminue lorsque le pH augmente [44]. En outre, à des pH a alentour de 5 ou plus, la cinétique est totalement inhibée à cause de la précipitation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sous forme d'hydroxyde ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). D'autre part, à de très faibles valeurs de pH ( $\leq 2$ ), la réaction est ralentie. Deux raisons sont responsables de ce phénomène, premièrement, par rapport aux espèces de fer formées à cette valeur de pH (les espèces  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ), qui réagissent plus lentement avec le peroxyde d'hydrogène par rapport au espèces  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . En outre, la solvation du peroxyde d'hydrogène en présence d'une forte concentration d'ions  $\text{H}^+$  et la formation des ions oxonium stables  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ . Cette forme acide du peroxyde d'hydrogène électrophile restreint fortement sa réactivité avec le fer ferreux [24].

L'effet du pH sur la cinétique dégradation du BM et de la RhB montre que le procédé Fenton est plus performant à pH 3, car le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux sont plus stables à cette valeur de pH.

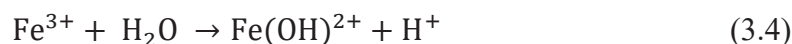
### III.6.2. Procédé de photo-Fenton

Les figures III.22 A et B présentent les cinétiques de dégradation de la RhB ( $10^{-5} \text{ M}$ ) et du BM ( $10^{-5} \text{ M}$ ) par le procédé Fenton et photo-Fenton. La concentration du peroxyde d'hydrogène et celle du Fe(II) sont égales à  $10^{-4} \text{ M}$  et à  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  respectivement, le pH de la solution a été initialement fixé à 3 par l'acide perchlorique et les irradiations sont effectuées à 254 nm.



**Figure III.22:** Comparaison entre le réactif de Fenton et de photo-Fenton, A) RhB, B) BM

La dégradation totale de la RhB par le procédé photo-Fenton a été obtenue en 10 minutes d'irradiation et en 8 minutes pour le BM. L'amélioration de la dégradation de ces colorants est due à la production supplémentaire des radicaux hydroxyle par deux voies principales. En effet, en solution aqueuse et à  $pH = 3$ , l'espèce prédominante de l'ion ferrique est  $Fe(OH)^{2+}$ , formé dans l'étape antérieure lors de la décomposition de  $H_2O_2$  par les ions ferreux (Eq.3.3). Ce complexe absorbe à 297 nm avec un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon = 2000 M^{-1}cm^{-1}$  [45]. Le  $Fe(OH)^{2+}$  se photo-réduit, générant le  $Fe^{2+}$  et donnant naissance au radical hydroxyle (Eq.3.4 et 3.5) [46].



Cette réaction est une voie supplémentaire de production des radicaux  $HO\cdot$  et accélère la transformation de colorants. Simultanément, elle assure la promotion du cycle catalytique du fer grâce à la régénération rapide de  $Fe^{2+}$  et renforce donc l'action oxydante du réactif de Fenton.

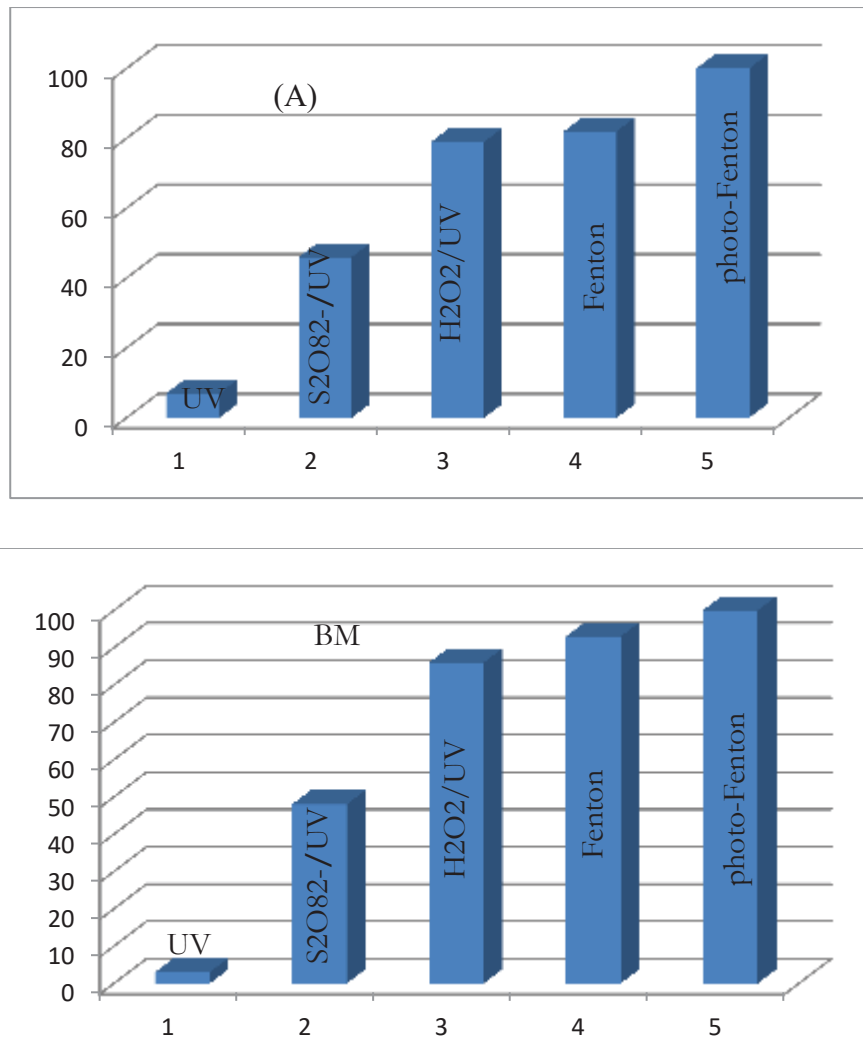
En plus, le peroxyde d'hydrogène se photolyse à cette longueur d'onde (254 nm) et génère aussi les radicaux hydroxyle (3.1).



### III.7. Etude comparative de différents procédés de dégradation en milieu homogène

Pour comparer les performances de différents procédés utilisés pour la dégradation du BM et de la RhB en milieu homogène, nous avons présenté des histogrammes dans les figures 23 A et B, les taux d'élimination obtenus au bout de 30 minutes de réaction, à savoir la photolyse directe à 254 nm, la photo-oxydation par le peroxyde d'hydrogène et par le persulfate, le procédé de

Fenton et de photo-Fenton, en présence de concentrations identiques en  $[H_2O_2] = 10^{-4}$  M,  $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-4}$  M et en  $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-5}$  M, sous irradiation UV à 254 nm.



**Figure III.23.** Comparaison de performance de différents procédés en milieu homogène vis-à-vis de la décoloration du : A) RhB, B) BM

Il ressort de ces histogrammes que le taux de dégradation le plus élevé a été obtenu par le procédé de photo-Fenton que ce soit pour le BM ou pour la RhB. En outre, le même ordre d'efficacité a été obtenu pour les différents procédés précités pour les deux colorants. Par ailleurs, nous n'avons pas constaté de différences appréciables entre les colorants, cela est dû à la non sélectivité des radicaux hydroxyle mais seulement à leurs quantités formées par chaque procédé.

### III.8. Conclusion

A travers les résultats de ce chapitre, on peut conclure que :

- ✓ La RhB est plus photolysable que le BM à 254 nm et le contraire s'est produit à 365 nm.
- ✓ A 254 nm, le pourcentage de disparition de la RhB et du BM est plus important pour les solutions diluées.
- ✓ La décoloration totale du BM et de la RhB par le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a été réalisée dans moins de 15 minutes d'irradiation. Cependant, le taux de minéralisation reste insignifiant après un temps d'irradiation plus long (4 heures).
- ✓ Le procédé  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  est moins efficace que le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  du point de vue décoloration et minéralisation.
- ✓ Le procédé photo-Fenton est le plus performant pour la dégradation de la RhB et du BM.

### Références bibliographiques

- [1] BELHADJ HAMZA, Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse. Thèse de magister, Université de Constantine 1. 2011.
- [2] Aliouche sihem, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, Thèse de magister, Université de Constantine 1, 2007.
- [3] K. Djebbar, S. Aliouche, H. Chenini, T. Sehili, Decolourization process of an azoïque dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium. *Desalination* 247; 2009: 412-422.
- [4] S. Aliouche, K. Djebbar, T. Sehili, Removal of an azo dye (Alizarin yellow) in homogeneous medium using direct photolysis, acetone/UV,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ , and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{heat}$ . *Desalination and water treatment*. 57; 2015: 18181-18193.
- [5] I. Bousnoubra, K. Djebbar, A. Abdessemed, T. Sehili, Decolorization of methyl green and bromocresol purple in mono and binary systems by photochemical processes: direct UV photolysis, Acetone/UV and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . A comparative study, *Desalination and water treatment*. 2016: 1-16.
- [6] S. Fassi, K. Djebbar, I. Bousnoubra, H. Chenini T. Sehili Oxidation of bromocresol green by different advanced oxidation processes: Fenton, Fenton-like, photo-Fenton, photo-Fenton-like and solar light. Comparative study, *Desalination and water treatment*. 52; 2014: 4982-4989.



- [7] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A*. 64; 2006: 693–697.
- [8] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36; 1988: 214-224.
- [9] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem.* 14; 2012: 8074–8082.
- [10] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*. 2006.
- [11] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162; 2010: 250–256.
- [12] T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19; 1907: 647-670.
- [13] K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B*. 84; 2001: 57– 71.
- [14] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177; 2010: 70–80.
- [15] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1; 2011: 69-72.
- [16] P. Barriot, V. Danel : *Intoxications aiguës en réanimation*; Groupe liaisons S.A. 2ème Edition 1999.
- [17] S. D. Richardson, C. S. Willson, and K. A. Rusch, Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system, *Groundwater*, 42; 2004: 678–688.
- [18] M.S.U.Rahman, J.I. Han, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 10; 2012:865-870.
- [19] R. Asahi, T. Morikawa, T.Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *J. Sci.* 293: 2001: 269-271.

- [20] Y. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J.C. Zhao, N. Serpone, Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under UV irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 140; 2001: 163–172.
- [21] J. Rochat, P. Demenge, J.C. Rerat, Toxicologie study of a fluorescent tracer : rhodamine B, *Toxicol. Eur.Res.*1;1978: 23-26.
- [22] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A.Mittal, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *J. Environ.Manage.*85; 2007: 956-964.
- [23] M. Slimane, H. Oualid, S. Fethi, C. Mahdi, P. Christian, Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of rhodamine B in aqueous phase, *J. Hazard. Mater.* 175; 2010: 593–599.
- [24] K. Shakir, A.F. Elkafrawy, H.F. Ghoneimy, S.G.E. Beheir, M. Refaat, Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation, *Water Res.* 44; 2010:1449–1461.
- [25] G. Parisi, P. Santoro, Spectrophotometric study of several rhodamines commonly used in microscopy, *Boll. Sot. Ital. Biol. Sper.* 58; 1982: 683–689.
- [26] A.V. Deshpande, U. Kumar, Effect of method of preparation on photophysical properties of RhB impregnated sol–gel hosts, *J. Non-Cryst. Solides.* 306; 2002: 149–159.
- [27] H. R. Pouretedal, A. Kadkhodaie. Synthetic CeO<sub>2</sub> nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: Kinetics and mechanism. *Chinese journal of catalysis.* 31; 2010:1328-1334.
- [28] Bousnoubra ibtissem, Etude comparative de la photodegradation du vert de methyle par divers procedes photochimique en milieu aquex, Thèse de magister, 2010.
- [29] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. Photochemical process of water treatment. *Chem. Rev.* 93; 1993: 671-698.
- [30] Venkatadri R., Peters R.W. Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10; 1993: 107-131.
- [31] Aleboye A., Moussa Y., Aleboye H., Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *J. Separation and Purification Technology*, 43; 2005: 143-148.
- [32] Galindo C., Jacques P., Kalt A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *J. Photochem. Phohotobiol, A : Chem,* 141; 2001: 47-56.

- [33] Behnajady M. A., Modirshahla N., Shokri M. J. Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters. *Chemosphere*, 55; 2004: 129.
- [34] Mark G., Schuchmann M.N., Schuchmann H.P. Von Sonntag C. The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of *tert*-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 55; 1990: 157-168.
- [35] Bartlett P.D et Cotman J.D. The Kinetics of the Decomposition of Potassium Persulfate in Aqueous Solutions of Methanol. *Journal of the American Chemical Society*, 71; 1949: 1419- 1422.
- [36] Tsao M. S, Wilmarth W.K. The Aqueous Chemistry of Inorganic Free Radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate–hydroxyl radical interconversion equilibrium. *Journal of Physical Chemistry* 63; 1959: 346-353.
- [37] Neta P., Madhavan V., Zemel H et Fessenden R.W. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *Journal of the American Chemical Society*. 99; 1977: 163-164.
- [38] Steenken S., O'Neill P et Schulte-Frohlinde D. Formation of radical zwitterions from methoxylated benzoic acids. 1. One electron oxidation by thallium(2+), silver(2+), and sulfate(1-) ions. *Journal of Physical Chemistry* 81; 1977: 26-30.
- [39] E. Brillas, M.A. Banos, J.A. Garrido, Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-ethoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochim. Acta*, 48; 2003: 1697-1705.
- [40] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez , E. Brillas, N. Oturan, 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.* 72; 2007: 382-394.
- [41] Scott M. Arnold, William J. Hickey, Robin F. Harris. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification. *Environ. Sci. Technol*, 29; 1995: 2083-2089 .
- [42] Robinson T., McMullan G., Marchant R et Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biores. Technol*, 77; 2001: 247- 255 .

- [43] Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification *Trans Faraday Soc*, 47; 1951: 591- 616.
- [44] H.R. Eisenhauser, Oxidation of Phenolic Wastes, *Journal Water Pollution Control Federation* 36; 1964: 1117–1127.
- [45] I. Vagner, H, Strehlow, G. Z. Busse. Phys. Flash photolysis of nitrate ions in aqueous solutions *Chem. Neue Folge*. 123; 1980: 1-133.
- [46] BELAIDI sihem, Dégradation des dimethylphenols (xylenols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse, Université de Constantine 1, 2015.

## **Introduction**

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les propriétés photocatalytiques d'un nouveau catalyseur qui est un oxyde de fer naturel. Dans l'optique de bien illustrer son efficacité, nous avons jugé nécessaire de suivre en premier temps son pouvoir à adsorber le BM et de la RhB parce que l'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, procédé hétérogène nécessite un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques en phase liquide jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique des polluants organiques. Cependant, il est indispensable de mentionner les différentes propriétés physico-chimiques de ce minerai avant son application que ce soit comme un adsorbant ou un catalyseur.

Pour ce fait, nous détaillerons en premier lieu les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse à savoir ; Diffraction des rayons X (DRX), Fluorescence, Spectroscopie Infrarouge (IR), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), le Raman, l'analyse du Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour mesurer l'aire spécifique et la mesure du point de charge nulle (PCZ) de ce dernier. Ensuite, nous montrons le comportement de l'oxyde de fer en solution aqueuse et en termine par l'étude du comportement de la RhB et du BM en solution à l'obscurité en présence de cet oxyde de fer naturel.

### **IV.1. Caractérisation de l'oxyde de fer naturel**

#### **IV.1.1. Localisation du minerai**

Sur le Nord Est de l'Algérie, il se trouve une importante chaîne montagneuse, d'où il provient notre oxyde de fer naturel, plus précisément au gisement de Chaabet El Ballout. Ce dernier est situé dans la commune d'Ain Zana à 5 Km à l'Ouest de la wilaya de Souk Ahras, au Sud de la route reliant celle-ci à Ghardimaou en Tunisie. Le gîte s'étend sur une surface d'environ de 5 Km carrée, il 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 (Figure IV.1).



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

#### IV.1.2. Nature minéralogique

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

#### IV.1.3. Analyse par Fluorescence X

##### ➤ Protocole d'analyse

Pour la réalisation de cette analyse, nous avons préparé l'échantillon sous forme de perle à l'aide d'une perleuse selon les étapes suivantes :

- On pèse 1,6 gramme de l'échantillon à analyser
- Mélanger avec 8 grammes de fondant (33 % de métaborate de lithium et 66 % de tetraborate de lithium).
- Mettre dans la perleuse à 1200 °C (pour la fusion).
- Après refroidissement on obtient un disque de 3 mm d'épaisseur qu'on appelle perle.

Cet échantillon a été analysé à l'aide de l'analyseur à fluorescence X de marque MagiX PRO du fabricant PANALYTICAL.

Les résultats de l'analyse chimique quantitative de l'oxyde de fer naturel sont représentés dans le tableau VI.1.

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

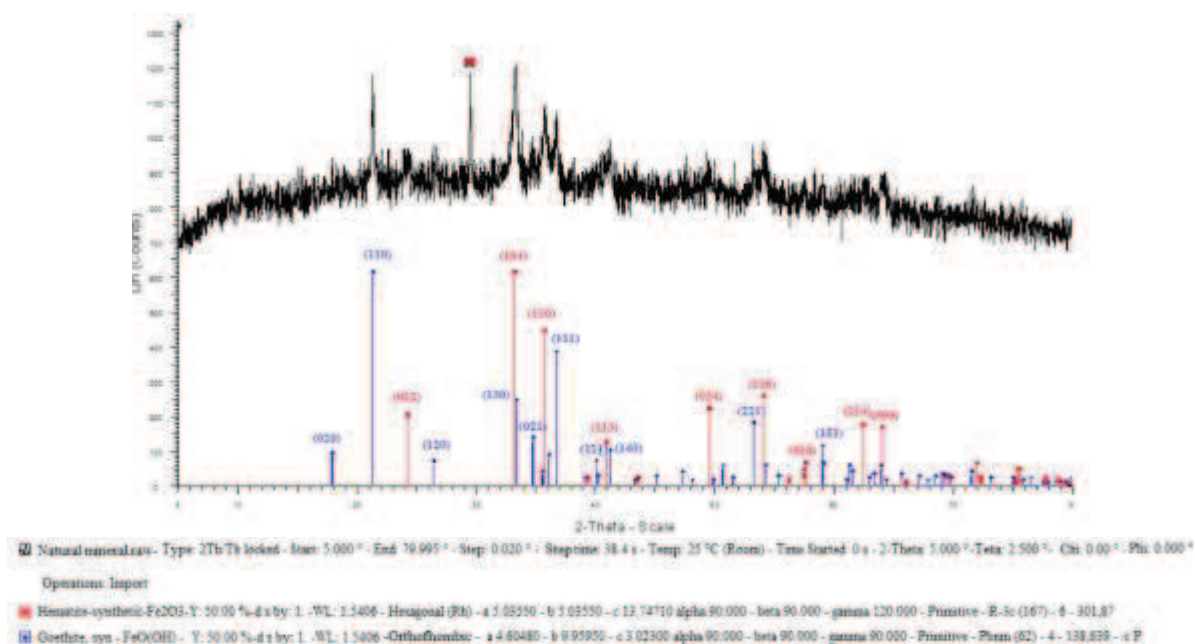
**Tableau VI.I :** Composition chimique (en % massique) de l'oxyde de fer naturel obtenue par fluorescence X.

Les résultats de la fluorescence X révèlent que l'OFN est principalement constitué d'une hématite (89 %).

#### IV.1.4. Diffraction des rayons X

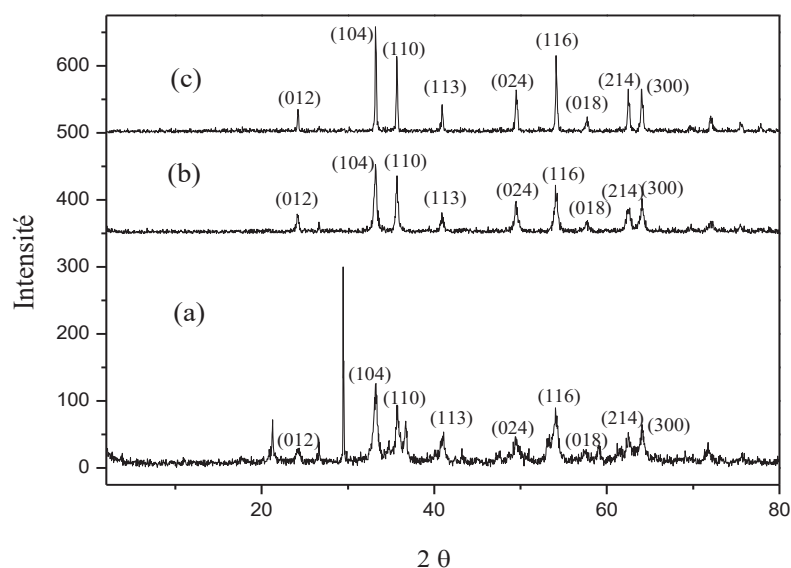
La DRX est une méthode d'analyse sert à l'identification et le contrôle de la pureté d'un produit. Ainsi, elle donne des informations supplémentaires sur la structure du matériau à analyser telles que la taille des cristaux, la perfection cristalline [1]. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes, chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

Pour la réalisation de cette analyse, nous avons utilisé un appareil équipé d'un diffractomètre de type PHILIPS PW2400 RX (Eindhoven, Germany). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle  $2\theta$  5-79,995° avec un pas de 0,020°. Sur la figure IV.2, nous représentons le diffractogramme d'un échantillon de l'oxyde de fer naturel, ce dernier montre la présence de neuf pics caractéristiques (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4), (1 1 6), (0 1 8), (2 1 4) et (300) attribués à l'hématite [2] 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). En plus des pics caractéristiques de l'hématite et de la goethite, nous avons constaté un pic supplémentaire situé à  $2\theta = 29,5$ , qui indique que notre oxyde de fer n'est pas totalement pure.



**Figure IV.2 :** Diffractogramme des rayons X de l'oxyde de fer naturel non calciné.

Nous avons ainsi analysé d'autres échantillons de l'OFN, calcinés à différentes température. Les diffractogrammes de celui-ci calciné à 800 °C (Figure IV-3b) et à 1000 °C (Figure IV-3c) montrent la disparition des pics caractéristiques de la goéthite et du pic d'impureté aussi, en plus d'une conversion de la forme cristalline mixte en une hématisation complètement pure. On constate aussi que l'intensité des pics a augmenté avec l'augmentation de la température de calcination.



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



#### IV.1.5. Analyse par Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge fournit un moyen rapide d'identification, elle s'est basée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. Pour effectuer cette analyse, on mélange l'échantillon avec le KBr en poudre dans un mortier d'agate et comprimé en disque. Les spectres infrarouges de l'oxyde de fer naturel sont enregistrés dans la gamme de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant un spectrophotomètre IR Hyper Shimadzu E (figure IV.4).

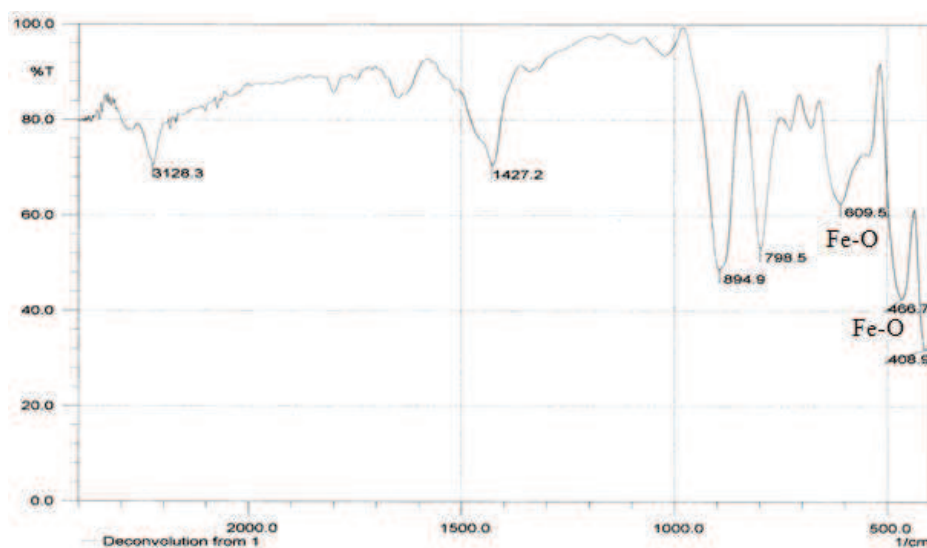


Figure IV.4 : Spectre IR d'un échantillon de l'oxyde de fer naturel.

La spectroscopie IR de plusieurs oxyhydroxydes de fer tel que de l'hématite, la lepidocrocite et la Goethite a été étudiée par Kustova et ces collaborateurs [3]. Ils ont noté que les vibrations inférieures à 620  $\text{cm}^{-1}$  pourraient caractériser la liaison Fe-O. De même Schwertmann et Cornell ont signalé que les bandes caractéristiques de l'hématite sont situées vers 345, 470 et 540  $\text{cm}^{-1}$  [1]. Ainsi, les bandes situées vers 408, 466 et 609  $\text{cm}^{-1}$  pourraient être attribuées à la vibration des groupements Fe-O.

#### VI.1.6. Mesure de la surface spécifique

Dans le domaine de la photochimie, la surface spécifique d'un catalyseur joue sur l'efficacité du procédé, elle doit être assez élevée pour une bonne adsorption des polluants à la surface des photocatalyseurs. Pour notre oxyde de fer, les mesures ont été réalisées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller, dans laquelle l'adsorption de  $\text{N}_2$  à 77 K a été appliquée et un sorptomètre (Quantachrome) a été utilisé. Le tableau IV.2 représente les valeurs des surfaces spécifiques ainsi

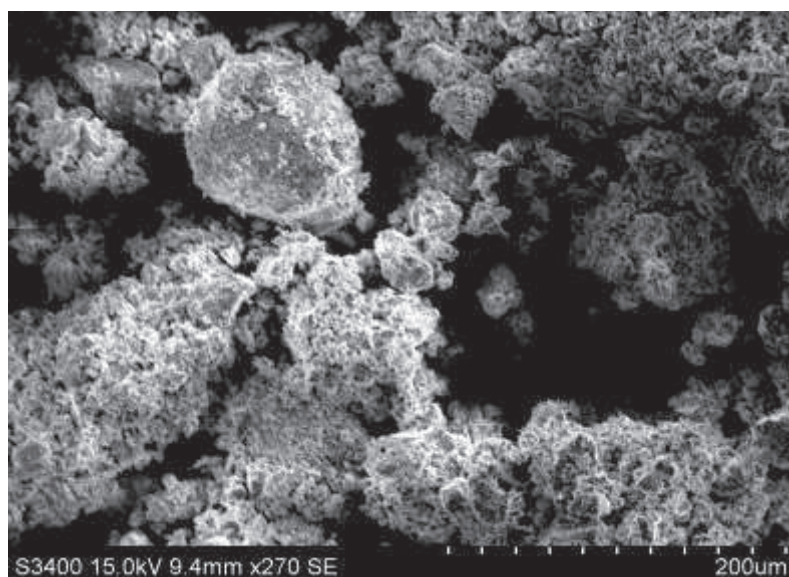
que le volume total des pores des poudres d'oxydes de fer naturel calcinés à différentes températures.

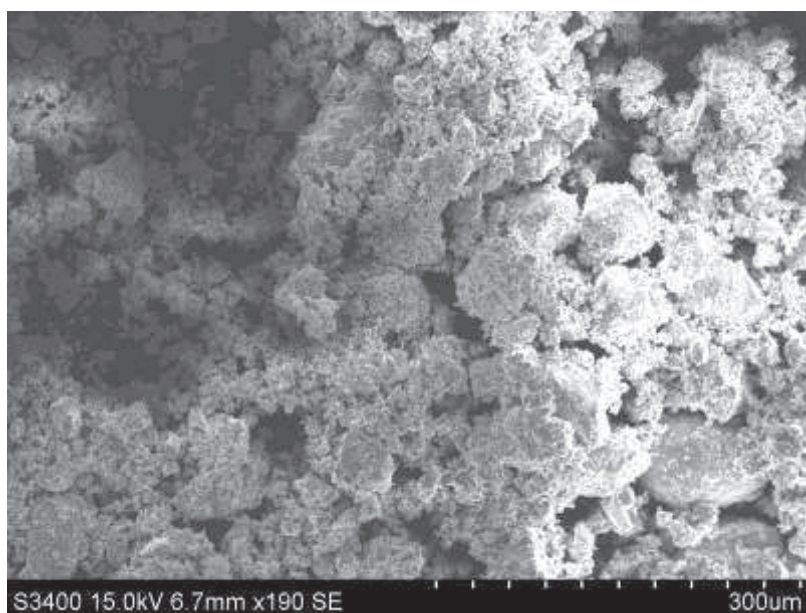
T° de Calcination (°C)	Surface Spécifique ( $m^2 g^{-1}$ )	Volume Totale des Pores ( $cm^3 g^{-1}$ )
Brute	79,015	0,0892
400	70.253	0.0853
1000	1,215	0,0206

**Tableau IV.2 :** Surface spécifique et volume total des pores de différents échantillons de l'oxyde de fer naturel.

### VI.1.7. Observation par Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en trois dimensions avec un grossissement modéré, en utilisant le principe des interactions électrons-matière, elle permet d'identifier la taille des cristaux et la morphologie du solide [1]. Dans le but d'avoir des informations sur la taille et la morphologie des particules de l'OFN, nous avons fait appel à la Microscopie Electronique à Balayage à l'aide d'un microscope électronique de type HITACHI S-3400.



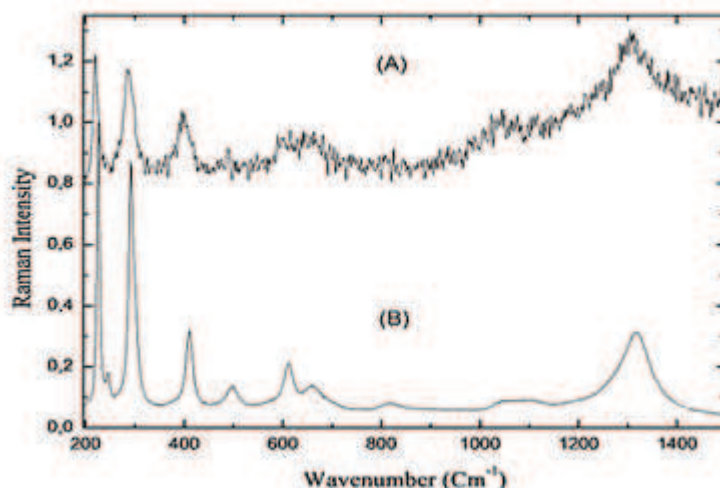


**Figure IV.5:** Images du MEB d'un échantillon de l'oxyde de fer naturel.

Les images du MEB de l'OFN reportées sur la figure IV.5 montrent que le système est ouvert avec une surface spécifique importante et une taille moyenne des particules d'environ de 1,46  $\mu\text{m}$ .

#### **VI.1.8. Le Raman**

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau, porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Concernant notre oxyde de fer, la mesure Raman a été effectuée en utilisant un spectromètre SENTERRA Bruker fonctionnant à la température ambiante, ( $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$  et puissance laser = 1 mW).

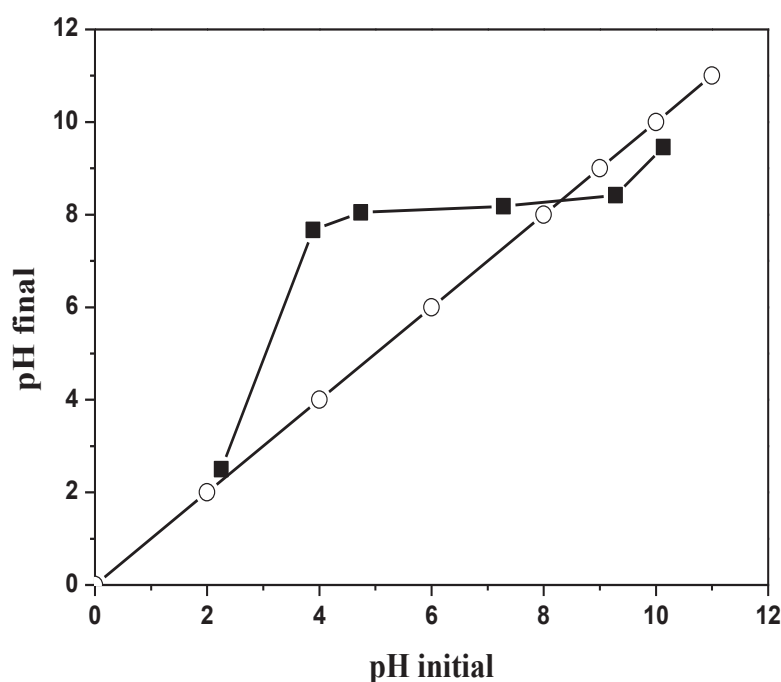


**Figure IV.6.** (A) Spectre Raman de l'OFN collecté à 785 nm et une puissance laser de 1Mw. (B) Spectre Raman d'une hématite collecté à 632.8 nm par le laboratoire de Sciences de la Terre ENS-Lyon.

La figure IV.6 présente le spectre Raman d'une hématite synthétique ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et celui de notre oxyde de fer naturel. Le spectre de l'OFN (spectre A) a sept pics caractéristiques situés à 226, 245, 292, 299, 411, 497, 612  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribués à l'hématite (spectre B) [4]. Des pics supplémentaires ont été également observés, dont, ils sont liés à d'autres éléments présents en faibles proportions.

#### IV.1.9. Détermination du point de charge nulle $\text{pH}_{\text{PZC}}$

Dans la littérature, plusieurs méthodes concernant la détermination du point de charge nulle  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ont été décrites. La méthode suivie dans cette thèse est celle décrite par Ferro-Garcia et al. [5] et Sontheimer et al. [6]. Elle consiste à ajouter 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 de l'oxyde de fer naturel, l'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures, et le pH final est alors noté. Sur la figure IV.7, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition de l'oxyde de fer naturel) en fonction du pH initial ajusté [7].



**Figure IV.7:** Détermination du point de charge nulle de l'oxyde de fer naturel.

Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de l'oxyde de fer naturel correspond au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de notre matériau, il est de 8,3. 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 [7].

#### IV.1.10. Analyse dispersive en énergie des rayons X

Sur un échantillon brut de notre oxyde de fer naturel, la microanalyse EDAX exprimée en pourcentage en poids de l'élément a été effectuée en trois points différents. Il apparaît sur la figure IV.8 que les pics les plus intenses sont ceux du fer et de l'oxygène (éléments dominants dans la composition de l'OFN).

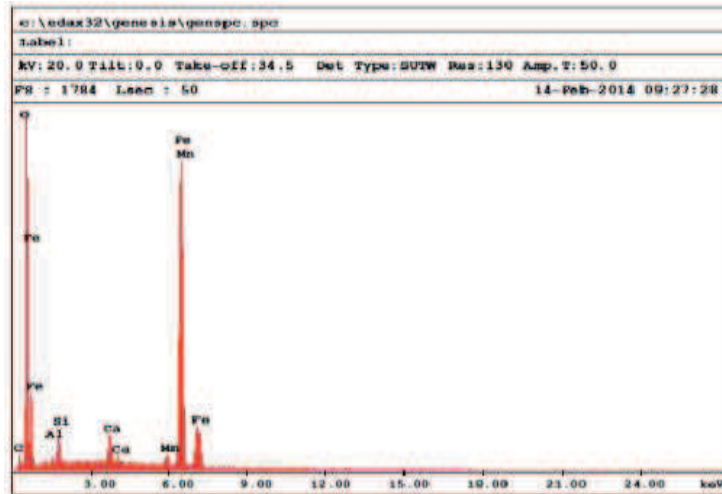


Figure IV.8 : Spectre EDAX de l'oxyde de fer naturel

D'après le tableau IV.3, les pourcentages du fer et de l'oxygène sont estimés à 50 et 38 % en masse respectivement, cela 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.

Elément	C	O	Al	Ca	Mn	Fe	Si
Concentration %	7.4±2.3	38±2	0.5±0.1	2.1±0.3	1.50±0.25	50±3	1.53±0.1

Tableau IV.3: Composition élémentaire de la surface de l'OFN

#### IV.1.11. Spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques de la poudre de l'oxyde de fer ont été examinées par spectroscopie d'absorption UV-Vis (figure IV.9). Des fortes absorbances dans toute la région 400-800 nm ont été observées, principalement associées à des atomes de fer et à la présence d'oxyde de fer [8]. On peut observer que le spectre d'absorption présente une large bande d'absorption qui s'étend de 250 nm jusqu'à 600 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  $Fe^{3+} 3d \rightarrow 3d$ .

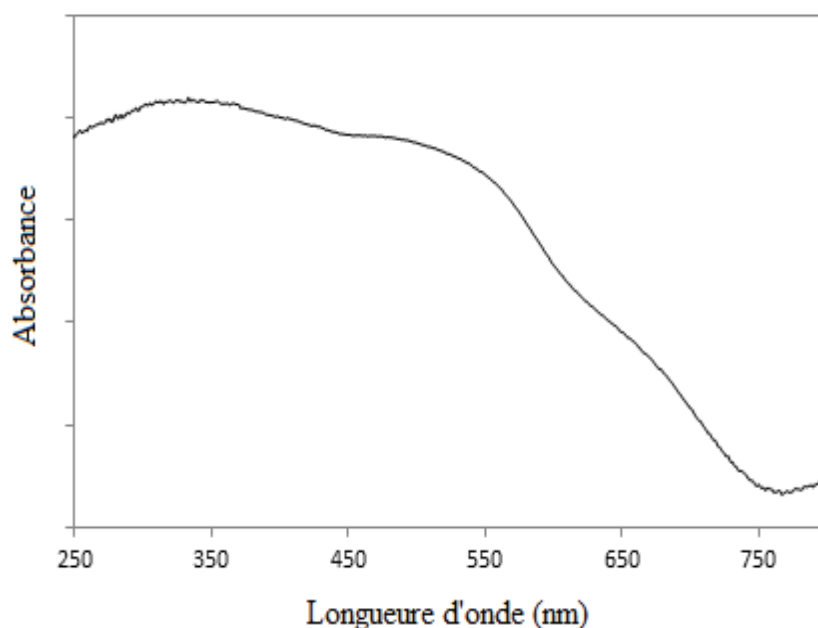


Figure IV.9 : Spectre d'absorption UV-visible de l'OFN

## IV.2. Comportement de l'oxyde de fer naturel en solution aqueuse

Dans une solution aqueuse, le pourcentage de solubilité des oxydes de fer varie d'un oxyde à un autre. Généralement, la solubilité des oxydes de fer ferrique est faible par rapport à celle des oxydes de fer ferreux, qui est modérée, sauf aux acidités extrêmes, ces composés maintiennent un niveau très faible de fer dans la solution [2].

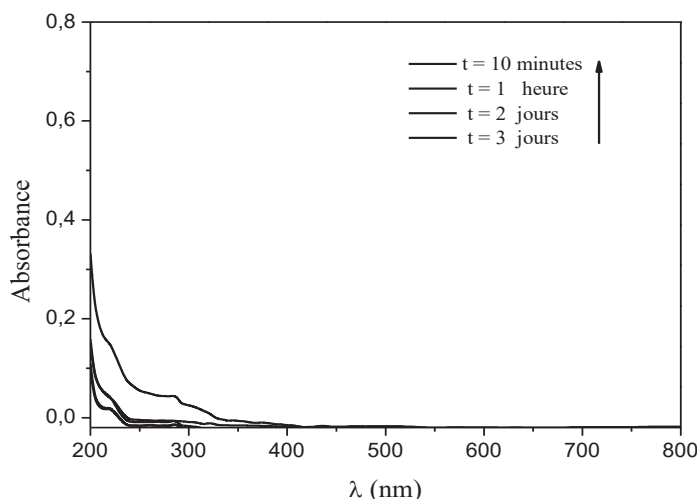
Pour éclairer le comportement de notre oxyde de fer dans une solution aqueuse sous divers conditions, nous avons au préalable lavé notre oxyde de fer afin d'éliminer le maximum d'impuretés. Le lavage consiste à mettre une suspension de l'OFN dans de l'eau ultra pure sous agitation continue à température ambiante. Après filtration, le solide récupéré a été séché à 45°C dans une étuve. Le pH final du filtrat est égal à 8,4.

### IV.2.1. Spectre UV-Visible de l'OFN à pH naturel (pH = 8,4)

Nous avons suivi l'évolution des spectres UV-Vis de l'oxyde de fer naturel ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) en maintenant la solution sous agitation à température ambiante et à l'obscurité pendant 3 jours.

Le pH naturel est de 8,4. Après chaque prélèvement, l'échantillon a été filtré à l'aide d'un filtre millipore  $0,45 \mu\text{m}$ . Les spectres obtenus à différents temps ne présentent aucune absorbance appréciable (Figure IV.10). Par ailleurs, le suivi de la variation de la concentration des ions ferreux formés au cours de la dissolution de l'OFN a été étudié par complexométrie à la

phénantroline. La présence du  $\text{Fe}^{2+}$  dans les filtrats à différents temps d'agitation n'a jamais pu être mise en évidence, ce qui montre la stabilité de l'hématite et la non dissolution de celle-ci à pH naturel.

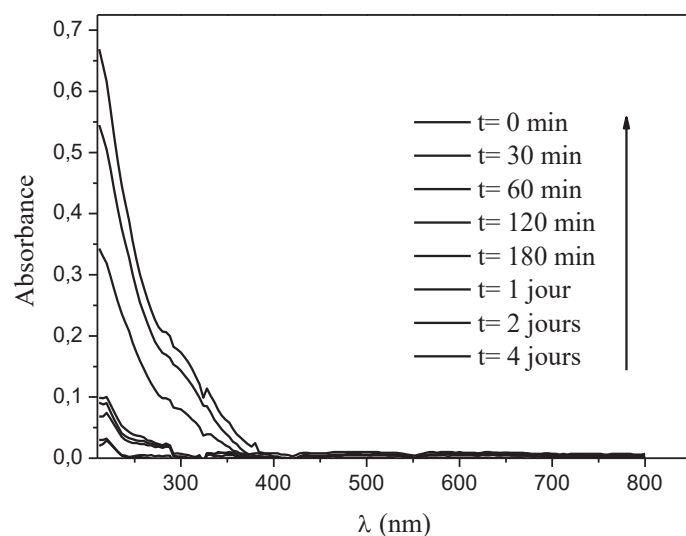


**Figure IV.10 :** Evolution du spectre UV-Visible d'un mélange  $\text{H}_2\text{O}$  – Oxyde de fer naturel ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) à pH libre (pH = 8,4).

#### IV.2.2. Spectre UV-Visible de l'OFN à pH acide

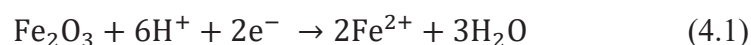
Afin de voir le comportement de l'OFN à pH acide, nous avons suivi l'évolution spectrale d'une suspension de  $1\text{ g.L}^{-1}$  de ce dernier (pH= 2) au cours du temps d'agitation à température égale à  $20^\circ\text{C}$  pendant 4 jours. Il ressort à travers la figure IV.11 qu'une modification appréciable est apparue au fur et à mesure que la solution vieillit. Cette modification est due probablement à la dissolution de l'OFN et la formation des espèces de fer qui absorbent dans ce domaine. En 1981, Sidhu et ses collaborateurs ont observé la dissolution des oxydes de fer en présence d'acide chlorhydrique (HCl) et de l'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) [9], ils ont rapporté que trois étapes principales sont responsables du phénomène de dissolution des oxydes de fer dans les acides minéraux (HCl,  $\text{HClO}_4$ ...) qui correspondent à la protonation, à la complexation et à la réduction.





**Figure IV. 11.** Evolution spectrale d'une suspension de l'OFN (1 g.L<sup>-1</sup>) dans une solution aqueuse acidifiée par l'acide perchlorique à pH= 1,7 et T= 20 °C pendant 4 jours.

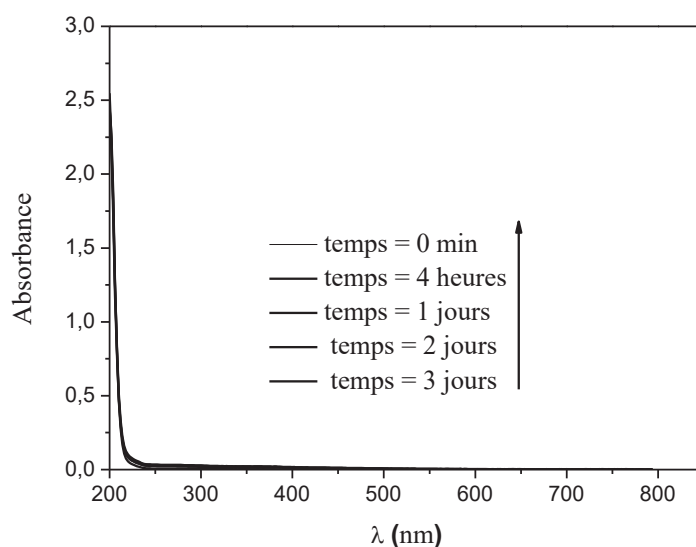
La formation des ions ferreux à partir d'une dissolution réductrice de l'hématite est donnée par l'équation(4.1) [10] [11].



Cependant, les résultats d'analyse ne montrent aucune formation de cet élément dans la solution, cela est probablement dû au fait que le  $\text{Fe}^{2+}$  se réoxyde rapidement en  $\text{Fe}^{3+}$  ou bien sa concentration est en dessous de la limite de détection de la méthode utilisée (dosage par la phénantroline). Par ailleurs, Sidhu et al. [9] ont étudié la dissolution de quelques oxydes de fer dans le HCl (0,5 M à 25 °C), le taux de solubilisation est classé comme suit lepidocrocite > magnetite > akageneite > maghemite > hématite > goethite.

#### IV.2.3. Spectre UV-Visible de l'OFN à pH basique

Nous avons procédé de la même manière que pour le suivi du comportement de l'OFN à pH acide afin d'étudier l'effet du pH basique sur ce dernier (pH modifié par le NaOH). Comme le montre la figure IV.12, aucune variation de l'absorbance n'a été observée en fonction du temps d'agitation, ce qui confirme que l'OFN n'est pas soluble à ce pH = 11,8.



**Figure IV.12.** Evolution spectrale d'une suspension d'OFN ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) dans une solution aqueuse à  $\text{pH}= 11,8$  à  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 jours.

### IV.3. Etude du système colorant/ oxyde de fer naturel en solution aqueuse

Après l'étude caractéristique du minerai et l'investigation de son comportement à différents pH, nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'adsorption de la RhB et du BM sur l'oxyde de fer naturel. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption ont été étudiés, ainsi que l'influence de quelques paramètres physico-chimiques, tel que la dose de l'adsorbant, la concentration de colorant et l'effet du pH.

#### IV.3.1. Capacité d'adsorption

A une température donnée, la capacité d'adsorption d'un substrat est définie par la quantité de celui-ci (volume ou masse) adsorbée sur un support. Elle est influencée par plusieurs paramètres, la taille des particules de l'adsorbat, sa solubilité dans l'eau, sa surface spécifique et sa composition chimique...

La capacité d'adsorption peut être déterminée par la relation suivante (Eq4.2):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (4.2)$$

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_0$  : concentration initiale du substrat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

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

v : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

le rendement d'adsorption du substrat sur le catalyseur est défini par :

$$R\% = 100 \times \left( \frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \quad (4.2)$$

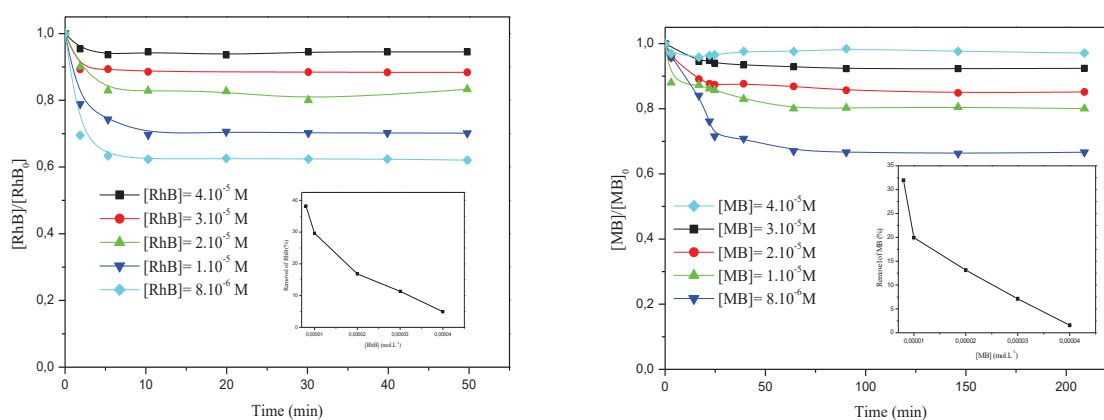
où :

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

$C_e$  : concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

### VI.3.2. Influence de la concentration initiale de colorant

L'influence de la concentration initiale de la rhodamine B et du bleu de méthylène dans le processus d'adsorption sur l'oxyde fer naturel a été étudiée dans la gamme de  $8.10^{-6}$   $\text{mol.L}^{-1}$  à  $4.10^{-5}$   $\text{mol.L}^{-1}$  tout en maintenant les autres paramètres constants ( $[\text{OFN}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figure IV.13 :** Influence de la concentration initiale de colorants; A) BM, B) RhB, sur leurs pourcentages d'élimination.

Les résultats reportés en insertion des figures VI.13 (A) et (B) montrent que le pourcentage d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de colorants, il passe de 2 % à 33 % pour le BM et de 5 % à 38 % pour la RhB lorsque les concentrations initiales de colorants passent de  $4 \times 10^{-5}$   $\text{mol.L}^{-1}$  à  $8 \times 10^{-6}$   $\text{mol.L}^{-1}$ .

Par ailleurs, on note que, le pourcentage d'adsorption du BM sur l'OFN est proche de celui de la RhB, ceci peut être dû à la nature des interactions entre les colorants qui sont tous les deux cationiques et les particules de l'oxyde de fer naturel.

Du point de vue cinétique, l'adsorption du BM et de la RhB est rapide au début du processus puis elle devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation jusqu'à atteindre l'équilibre. Pour les deux colorants, l'adsorption se produit en deux étapes ; concernant le bleu de méthylène, plus de 80 % sont adsorbées pendant les premières 30 minutes. Après, la vitesse d'adsorption diminue progressivement et s'annule au cours du temps après 60 minutes ce qui correspond au temps d'équilibre. Pour la rhodamine B, la première étape se termine en dix minutes (90 % de la RhB adsorbée) et le temps d'équilibre est atteint au bout de 15 minutes. Cela peut être interpréter par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps.

### IV. 3.3. Ordre cinétique de l'adsorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Ces modèles permettent de modéliser les cinétiques d'adsorption de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. Ainsi, comprendre les phénomènes à l'interface entre l'adsorbant et les molécules du polluant en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption. Dans cette étude, nous avons utilisé les lois cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-deuxième ordre pour décrire l'adsorption du BM et de la RhB sur l'oxyde de fer naturel.

#### IV. 3.3.1. Modèle du pseudo premier ordre

La cinétique du pseudo premier ordre, comme la représente l'expression de Lagergren [12] suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la quantité adsorbée à cet instant  $t$  ( $q_t$ ) et que l'adsorption est réversible [13], c'est à dire, la rapidité de la sorption est d'autant plus importante que le système est loin de l'équilibre. La loi de la vitesse s'écrit (Eq 4.2):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.2)$$

$q_t$ : quantité d'adsorbant adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$k_1$ : constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo - premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$ : le temps (min).

L'ensemble des constantes caractérisant l'adsorption du BM et de la RhB sur l'oxyde de fer naturel calculés selon la loi cinétique du pseudo premier ordre sont réunie dans le tableau. IV. 1.

#### IV. 3.3.2. Modèle de pseudo- deuxième ordre

Selon la littérature, la loi cinétique du pseudo-deuxième-ordre est la plus adaptée à l'adsorption des différents polluants [14][15][16], ce modèle prend en considération au même temps ; le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et aussi celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La vitesse de réaction de pseudo-deuxième-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle de pseudo-deuxième-ordre peut être représenté sous la forme suivante (Eq 4.3) [17]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.3)$$

$k_2$ : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième-ordre ( $\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Le tableau IV.1 rassemble les constantes d'adsorption de la RhB et du BM selon le modèle cinétique étudiés.

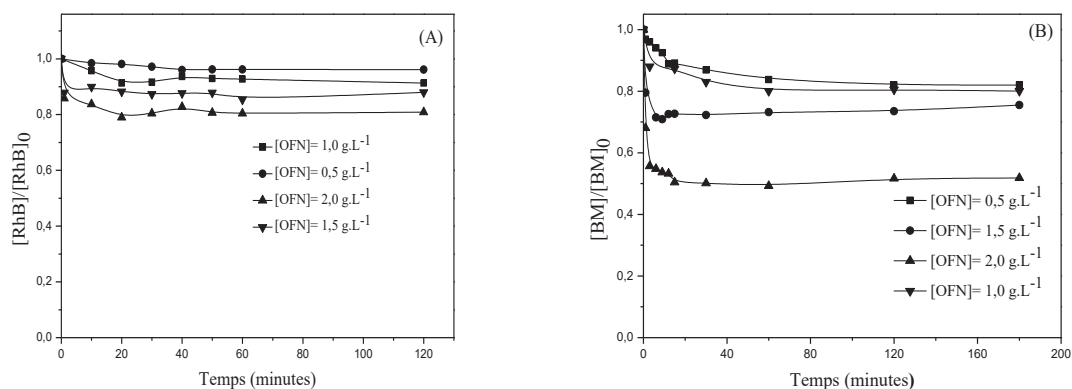
Concentration initiale de colorant ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
	$q_e$ ( $\text{mol.g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mol.g}^{-1}$ )	$R^2$
[MB]= $4.10^{-5}$	-	-	-	$2.93 \times 10^5$	$7.96 \times 10^{-7}$	0.964
[MB]= $3.10^{-5}$	$10^{-6}$	$9.41 \times 10^{-3}$	0.81	$5.29 \times 10^4$	$3.89 \times 10^{-6}$	0.998
[MB]= $2.10^{-5}$	$1.12 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-2}$	0.85	$5.34 \times 10^4$	$2.5 \times 10^{-6}$	0.999
[MB]= $1.10^{-5}$	$8.38 \times 10^{-6}$	$5.09 \times 10^{-4}$	0.87	$8.96 \times 10^4$	$1.48 \times 10^{-6}$	0.999
[MB]= $8.10^{-6}$	$6.77 \times 10^{-6}$	$7.99 \times 10^{-4}$	0.88	$4.89 \times 10^4$	$1.55 \times 10^{-6}$	0.997
[RhB]= $4.10^{-5}$	$4.78 \times 10^{-7}$	$5.97 \times 10^{-2}$	0.74	$7.73 \times 10^5$	$2.24 \times 10^{-6}$	0.998
[RhB]= $3.10^{-5}$	$7.61 \times 10^{-7}$	$5.99 \times 10^{-2}$	0.74	$8.83 \times 10^5$	$3.62 \times 10^{-6}$	0.998
[RhB]= $2.10^{-5}$	$2.86 \times 10^{-6}$	$5.54 \times 10^{-2}$	0.98	$2.39 \times 10^5$	$3.45 \times 10^{-6}$	0.999
[RhB]= $1.10^{-5}$	$5.53 \times 10^{-6}$	$1.01 \times 10^{-3}$	0.91	$6.14 \times 10^5$	$3.73 \times 10^{-6}$	0.999
[RhB]= $8.10^{-6}$	$1.07 \times 10^{-6}$	$1.92 \times 10^{-2}$	0.51	$4.67 \times 10^5$	$2.41 \times 10^{-6}$	0.998

**Tableau IV.1:** Paramètres de cinétique d'adsorption (Pseudo 1<sup>er</sup> ordre et pseudo 2<sup>ème</sup> ordre) du BM et de RhB sur l'OFN.

Les résultats obtenus montrent que pour toutes les concentrations de la RhB et du BM, les coefficients de corrélation calculés (tableau IV.1) sont plus proches de l'unité pour le pseudo deuxième ordre que pour le pseudo premier ordre, cela démontre que le modèle cinétique de pseudo 2<sup>ème</sup> ordre est plus adapté pour décrire l'adsorption de colorants sur l'oxyde de fer naturel que le modèle cinétique du pseudo 1<sup>er</sup> ordre. Ce résultat est en accord avec la littérature, où l'adsorption de plusieurs colorants cationiques sur différents adsorbants (montmorillonite, argile...) est bien décrite par la loi cinétique du pseudo-deuxième ordre [18] [19] [20].

#### IV.3.4. Influence de la concentration initiale de l'OFN

Afin de vérifier l'influence de la masse d'adsorbant sur la cinétique et le rendement d'adsorption de la RhB et du BM sur l'oxyde de fer, nous avons effectué une série d'expériences, en maintenant la concentration des colorants constantes ( $[BM] = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[RhB] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), la température est fixée à 20 °C et la dose d'adsorbant varie entre 0,5 g.L<sup>-1</sup> et 2,0 g.L<sup>-1</sup>. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les figures IV.14.



**Figure IV.14:** Influence de la dose de l'oxyde de fer sur la cinétique d'adsorption :  
A) RhB, B) BM à 20 °C.

Les cinétiques d'élimination de la RhB et du BM s'accroissent avec l'augmentation de la dose de l'oxyde de fer naturel (figure IV.14 (A) et (B)). Les pourcentages d'adsorption des deux colorants augmentent avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, ils sont égales à 18 %, 20 %, 27 % et 50 % pour le BM et à 4 %, 7 %, 15 % et 20 % pour la RhB, cela pour des doses en oxyde de fer égales à 0,5 g.L<sup>-1</sup>, 1,0 g.L<sup>-1</sup>, 1,5 g.L<sup>-1</sup> et 2,0 g.L<sup>-1</sup> respectivement.

En effet, l'augmentation de la dose d'adsorbant pour une concentration fixe en colorant génère un nombre important de sites libres sur la surface de l'adsorbant [21]. Pour cela, l'adsorption du BM et de la RhB est plus importante pour les doses les plus élevées d'adsorbants.

### IV.3.5. Isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption ont été proposés dans la littérature afin de modéliser l'adsorption de nombreux polluants sur différents adsorbants : l'isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et d'Elovich. Dans ce travail, deux modèles d'isothermes d'adsorption seulement sont utilisés pour interpréter l'adsorption de la RhB et du BM sur l'oxyde de fer naturel; l'isotherme de Langmuir et de Freundlich sont simples et les plus cités dans la littérature. Les isothermes d'adsorption ont été obtenus en présentant différentes concentration du BM et de la RhB (entre  $8 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $4 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) et une concentration en oxyde de fer de 1.0 g.L<sup>-1</sup>. Il apparaît clairement sur la figure IV.15 que lorsque la concentration initiale en colorant augmente, la quantité adsorbée augmente. Selon la classification de Gille et al, l'isotherme d'adsorption des deux colorants est de type L [22].

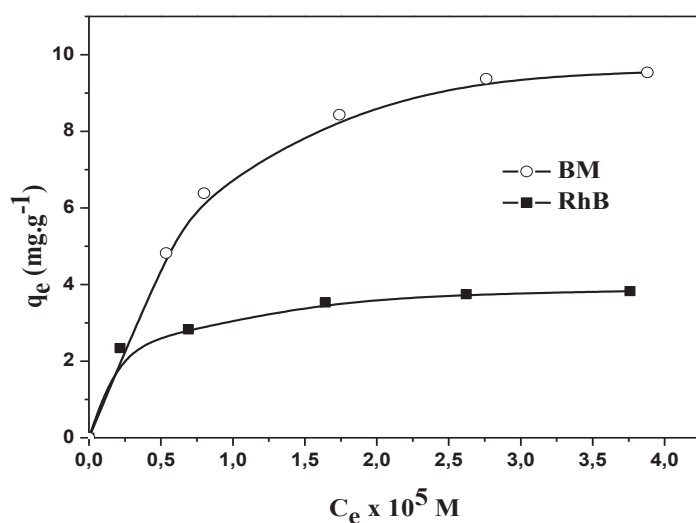


Figure IV .15: Isotherme d'adsorption du BM et de la RhB sur l'oxyde de fer naturel.

#### IV.3.5.1. L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est le modèle le plus utilisé pour interpréter les résultats obtenus lors de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Trois hypothèses principales ont été mises par Langmuir pour établir son équation [23] [24];

- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du substrat (adsorption localisée),
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule adsorbée,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre molécules adsorbées).

A une température constante, la quantité adsorbée  $q_t$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ , à la concentration d'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $k$  par l'équation:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{kC_e}{1+kC_e} \quad (4.4)$$

Où

$C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_{\text{max}}$  : Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$k$ : Constante d'équilibre d'adsorption dépendant de la température ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

La linéarisation de l'équation IV.4 se fait selon deux formes :

- ✓ Selon la représentation de Stumm et Morgan ou ils représentent  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  [25] (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}}} + \frac{1}{q_{\text{max}}kC_e} \quad (4.5)$$

- ✓ Selon Weber, la présentation linéaire de l'équation de Langmuir est comme suit (forme II) [26]:

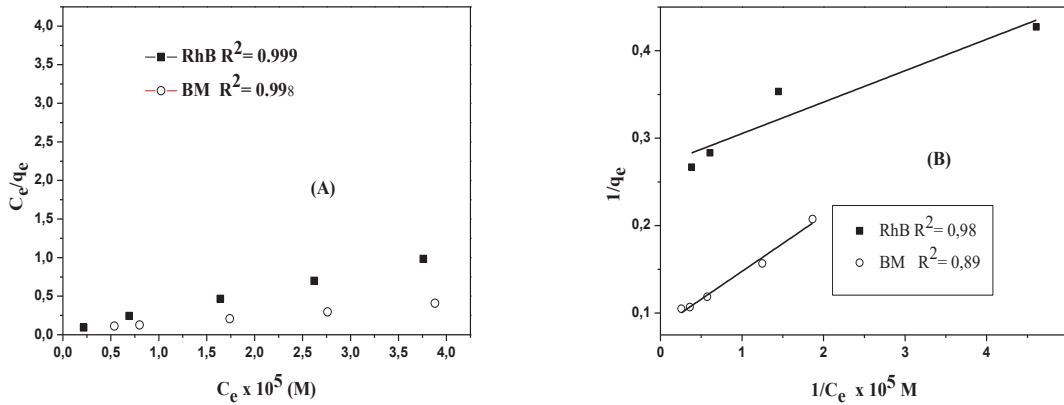
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II.6})$$

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et de la rhodamine B sur l'oxyde de fer naturel à différentes concentrations initiales en colorant, modélisés selon l'équation de Langmuir (forme I et forme II) sont représentées sur les figures IV.16 A et B.

Les résultats obtenus montrent que les coefficients de corrélation pour l'équation de Langmuir forme II sont plus élevés que ceux de la forme I. Pour le BM, les coefficients de corrélation sont



de  $R^2 = 0,89$  et  $R^2 = 0,99$  pour la forme I et forme II respectivement, cependant, ils sont de  $R^2=0,98$  et  $R^2=0,99$  pour la RhB. Donc, l'adsorption de ces deux colorants sur l'oxyde de fer naturel est bien décrite par la forme II de l'équation de Langmuir.



**Figure IV.16:** Modélisation de l'adsorption de la RhB et du BM sur l'OFN selon l'équation de Langmuir; A) Forme II, B) forme I.

#### IV.3.5.2. Isotherme de Freundlich

En 1907, Freundlich a proposé un modèle d'adsorption en supposant que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène en multicouche, et que la quantité adsorbée augmente avec la concentration selon l'équation suivante:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (4.7)$$

$q_e$ : Quantité du colorant adsorbée par masse d'unité d'OFN ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$k_f$ : Paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^n$ )

$C_e$ : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$n$ : Paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement.

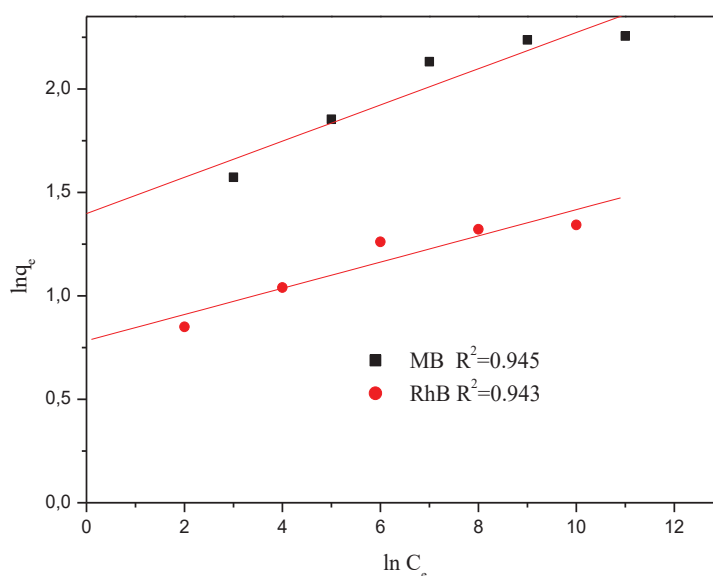
Pour décrire l'isotherme de Freundlich, nous avons appliqué une transformation linéaire à l'équation (4.7):

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.8)$$

Le rapport  $1/n$  est le facteur d'hétérogénéité [27], il a plusieurs significations ;  
*i-* Si  $(1/n)$  est égal à l'unité, l'adsorption est linéaire, ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) de point de vue énergie et

aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant. *ii-* Quand la valeur de  $1/n$  est plus petite que 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent. *iii-* Lorsque la valeur de  $1/n$  est plus grande que 1, le lien d'adsorption devient faible; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption.

La figure IV.17 représente les isothermes d'adsorption du BM et de la RhB selon le modèle de Freundlich. Les constantes caractéristiques de cet isotherme et les valeurs des coefficients de corrélation sont reportées sur le tableau IV.2.



**Figure IV.17:** Modélisation de l'adsorption du BM et de la RhB sur l'OFN selon le modèle de Freundlich.

Colorant	Langmiur			Freundlich		
	$K_L(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_{\max}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_f(\text{mg} \cdot \text{g} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^n)$	n	$R^2$
BM	1,56	11,28	0,998	6,477	2,93	0,967
RhB	4,41	4,05	0,999	3,098	5,44	0,991

**Tableau IV.2 :** Constantes d'adsorption de langmuir et de Freundlich pour la RhB et le BM sur l'OFN

Les coefficients de corrélation reportés sur le tableau IV.2 sont plus proches de l'unité pour l'isotherme de Langmuir que celui de Freundlich que ce soit pour le BM ou pour la RhB. Cela signifie que l'adsorption de ces deux colorants sur l'oxyde de fer naturel se déroule en monocouche. Les capacités maximales d'adsorption sont égales à 11,28 mg.g<sup>-1</sup> pour le BM alors qu'elle est égale à 4,05 mg.g<sup>-1</sup> pour la RhB. On note que, la capacité d'adsorption du BM est plus élevée que celle de la RhB. Cette différence observée est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules de l'adsorbat puisque chaque colorant possède une structure chimique particulière, il peut interagir différemment avec le matériau.

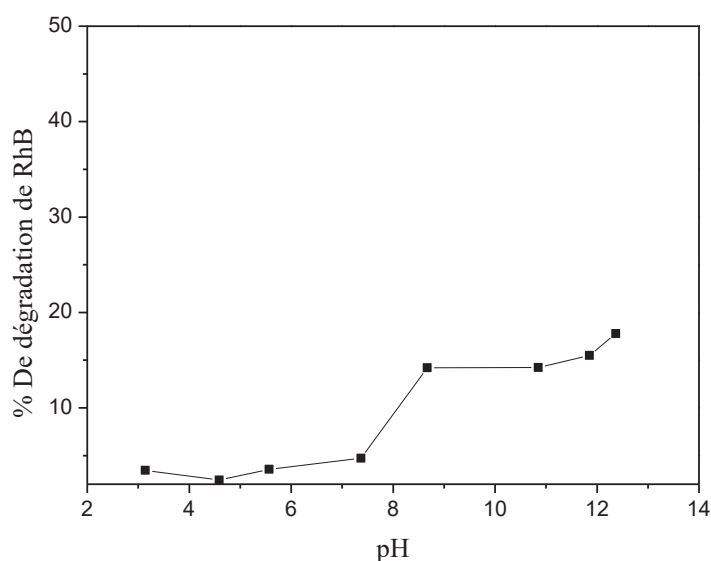
#### IV.3.6. Influence du pH

Le pH est un paramètre important dans le traitement des effluents organiques, il conditionne à la fois l'état de la surface du solide ainsi que l'état moléculaire dans lequel se trouve le composé présent dans la solution. Il peut donc affecter la capacité d'adsorption du solide.

Dans le but d'illustrer l'effet de ce paramètre sur la quantité adsorbée de la RhB et du BM sur l'OFN, nous avons effectué une série d'expériences en variant ce paramètre et en maintenant la concentration initiale de colorant constante ( $[BM]= 10^{-5}$  M,  $[RhB]= 4 \times 10^{-5}$  M), la dose de l'OFN égale à 1g.L<sup>-1</sup> et la température de la solution fixée à 20 °C. La variation des pourcentages d'adsorption de la RhB et du BM sur l'OFN en fonction du pH est représentée sur la figure VI.18 et la figure IV.19 respectivement.

##### IV.3.6. 1. Rhodamine B

En solution aqueuse, la RhB existe sous trois types d'espèce protonnée selon la valeur du pH (voir la page 57), l'oxyde de fer naturel est chargé positivement à pH inférieur à 8,3 et négativement à pH supérieur à 8,3 (le point de charge zéro de l'oxyde de fer naturel est égal à 8,3).

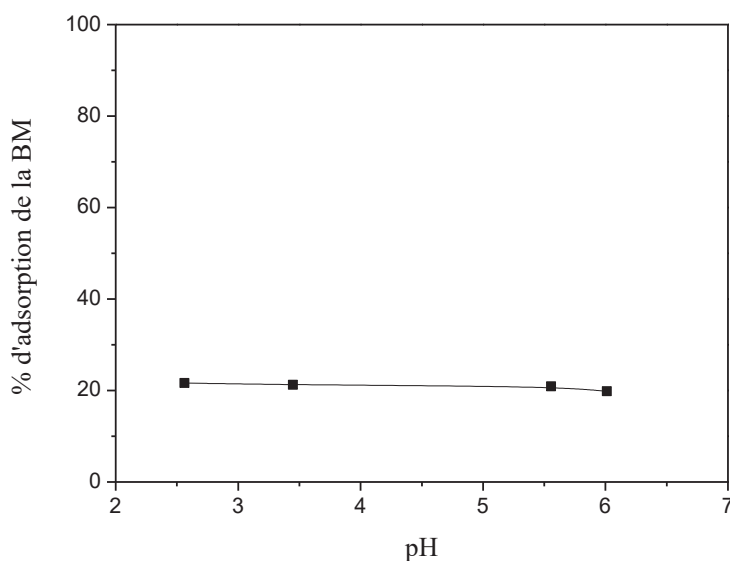


**Figure IV.18:** Influence du pH sur l'adsorption de la rhodamine B ( $5 \times 10^{-4}$  M) en présence de l'oxyde fer naturel ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Pour un pH inférieur à 4, la RhB existe sous la forme  $\text{RhBH}^+$  et  $\text{RhBH}_2^{2+}$  et l'OFN est chargé positivement, donc on observe une répulsion électrostatique entre le colorant et l'adsorbant ce qui explique le pourcentage d'adsorption négligeable dans ce domaine de pH. Lorsque le pH est supérieur à 4, la RhB existe sous la forme  $\text{RhB}^-$ , le pourcentage d'adsorption de la RhB augmente. Ceci s'explique par l'existence d'une force électrostatique d'attraction entre la surface de l'oxyde de fer naturel et celle de la RhB.

#### IV.3.6. 2. Bleu de méthylène

Comme le BM se décolore tout seul à pH basique (diminution de la densité optique de toutes les bandes de ce colorant), l'étude de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du BM sur l'oxyde de fer naturel a été faite seulement dans l'intervalle de pH entre 2 et 6 (figure IV.19).



**Figure IV.19:** Influence du pH sur l'adsorption du BM ( $10^{-5}$  M)  
En présence de l'OFN ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) à  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Dans la gamme de pH étudié, le BM garde sa charge positive et l'OFN est chargé positivement (pH inférieur au point de charge zéro), le pourcentage d'adsorption obtenu ne résulte pas des forces électrostatiques.

#### IV.4. Conclusion

A travers toutes les analyses effectuées, nous confirmons que l'oxyde de fer naturel est constitué majoritairement de l'hématite (plus de 89%) avec une surface spécifique modérée, égale à  $79\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

L'étude cinétique de l'adsorption du BM et de la RhB sur l'OFN montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus puis elle devienne de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 30 minutes, et que le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second-ordre.

Les isothermes d'adsorption de la RhB et du BM sur l'oxyde de fer étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant.

Le pH de la solution n'a pas d'influence sur l'adsorption du BM sur l'oxyde de fer pour la gamme étudiée. Cependant, pour la RhB, nous avons observé que le pourcentage d'adsorption augmente lorsque le pH est supérieur à 4.

### Références bibliographiques

- [1] U. Schwertmann, R. M. Cornell, Iron oxides in the laboratory, 2nd Ed., WILEYVCH, Weinheim, 2000.
- [2] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides: Structure, Properties, Reaction occurrences and uses, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003: 29–31.
- [3] G.N. Kustova, E.B. Burgina, V.A. Sadykov, and S.G. Poryvaev. Vibrational spectroscopic investigation of the goethite thermal decomposition products, *Phys. Chem. Minerals*. 18; 1992: 379-382.
- [4] De Faria, D. L. A., S. Venâncio Silva, and M. T. De Oliveira. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*. 28; 1997: 873–78.
- [5] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir*. 14; 1998: 1880-1886.
- [6] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, Activated carbon for water treatment, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe, 1988.
- [7] S. BELAIDI, Dégradation des diméthylphénols (xylenols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2015.
- [8] 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*. 70; 1985:1262-1269.
- [9] 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*. 29; 1981: 269-276.
- [10] D. Beydoun, Development of a novel magnetic photocatalyst: Preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems, University of New South Wales, 2000.
- [11] MC. Lu, Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite, *Chemosphere*. 40; 2000: 125-130.
- [12] A. Ahmed, B. Hameed, N. Aziz, Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling, *J. Hazard. Mater*. 141; 2007: 70-76.

- [13] D. Feng, C. Aldrich, et H. Tan, Removal of heavy metal ions by carrier magnetic separation of adsorptive particulates, *Hydrometallurgy*. 56; 2000: 359-368.
- [14] L. Wang et J. Li, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto crofton weed stalk, *BioResources*. 8; 2013: 2521-2536.
- [15] PY. H. Ming-Shen Chiou, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, *Dyes Pigments - Dye pigment*. 60; 2004: 69-84.
- [16] Zeynep Eren, Filiz Nuran Acar, Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies, *Desalination*.194; 2006: 1-10.
- [17] G. McKay, YS. Ho, The sorption of lead (II) on peat. *Water Research*. 33; 1999: 578–84.
- [18] A. Gürses, C. .Doğar, M. Yalcın, M. Acıkyıldız, R. Bayrak, S. Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *J. Hazard. Mater*. 131; 2006: 217–228.
- [19] E. Eren, B. Afsin, Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *J. Hazard. Mater*. 166; 2009: 830–835.
- [20] S. Eftekhari, A. Habibi-Yangjeh, Sh. Sohrabnezhad, Application of AlMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: thermodynamic and kinetic studies, *J. Hazard. Mater*. 178; 2010: 349–355.
- [21] A. Gürses, C. .Dogar, M. Yalcın, M. Acıkyıldız, R. Bayrak, S. Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye "methylene blue" onto clay, *J. Hazard. Mater*. 131; 2006: 217–228.
- [22] CH. Giles, TH. Macewan, D. Smith, *J. Chem*. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Soc. XI*. 1960: 3973-3993.
- [23] Saha A., Goldstein S., Cabelli D., Czapski G. Determination of optimal conditions for synthesis of peroxy nitrite by mixing acidified hydrogen peroxide with nitrite, *Free radical biology & medicine*. 24; 1998: 653-659.
- [24] Denicola A., Freeman B.A., Trujillo M., Radi R. Peroxynitrite reaction with carbon dioxide/bicarbonate: Kinetics and influence on peroxynitrite-mediated oxidations, *Archives of biochemistry and biophysics*. 333; 1996: 49-58.
- [25] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J. Wiley & sons 1981.

- [26] H. TANG, W.ZHOU, Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels, *J. Hazard. Mater.* 2012: 216-225.
- [27] McKay G, Blair HS, Gardner JR. Adsorption of dyes on chitin I: equilibrium studies. *J App Poly Sci.* 27; 1982: 3043–57.



## Partie 1 : La rhodamine B

### Introduction

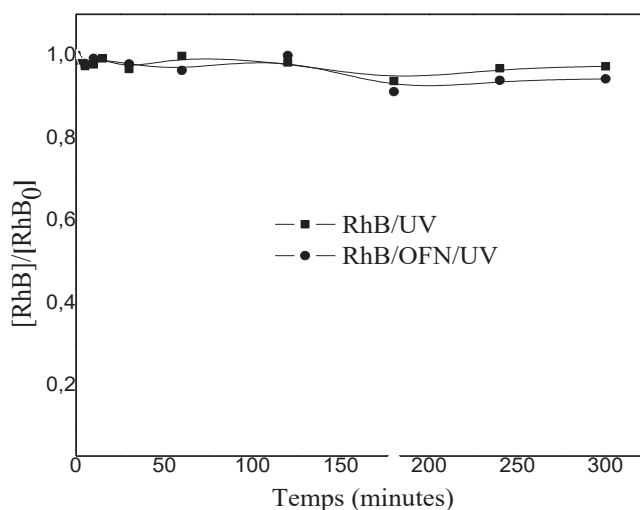
Après l'étude de l'adsorption de la RhB sur l'oxyde de fer naturel, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à sa dégradation par voie photochimique en présence du minerai naturel. Dans un premier temps, l'étude de l'influence de quelques paramètres sur la cinétique de la dégradation de la RhB en présence de l'oxyde de fer naturel seul a été étudiée.

En deuxième partie, l'activation de l'oxyde de fer avec de l'acide oxalique a été élaborée ainsi que l'influence de plusieurs facteurs physico-chimiques sur le rendement de la photodégradation tels que la concentration en acide oxalique, la concentration en substrat, la concentration en oxyde de fer naturel et le pH du milieu réactionnel.

L'influence de quelques ions inorganiques tels que les chlorures, les carbonates et les sulfonates sur ce processus a été détaillée.

### V.1. Etude de l'élimination de la RhB par le système oxyde de fer /UV

Dans le but d'illustrer l'efficacité de notre OFN, nous avons irradié une solution de la RhB ( $[RhB] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en présence de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de l'OFN à pH libre (pH= 8,3) et à température fixe, égale à  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ . Dans la figure V.1, Il apparait clairement que la cinétique de la photodégradation de la RhB en présence de l'OFN a la même allure que sa photolyse directe.

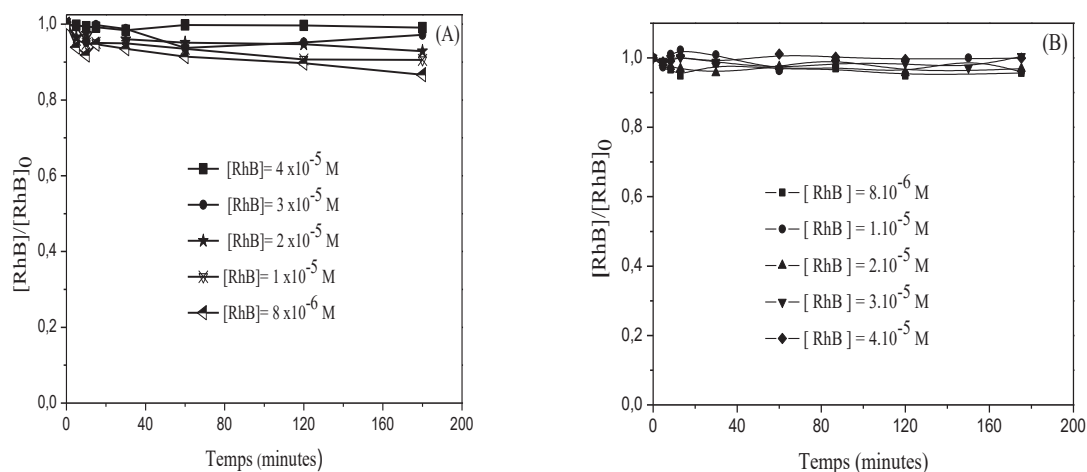


**Figure V.1** : Photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en présence et en absence de l'OFN ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) sous irradiation polychromatique, pH= 8,3 et T=20 °C

Selon la littérature, la dissolution des oxydes de fer est très faible à pH basique. Comme notre oxyde de fer naturel est constitué de 89 % d'hématite et le pH de la solution est environ de 8,6, la photodégradation de la RhB est négligeable en présence de ce dernier [1].

### V.1.1. Influence de la concentration initiale du colorant

Etant donné que la réactivité d'un catalyseur est étroitement liée à la concentration initiale du polluant, nous avons suivi les cinétiques de photodégradation de plusieurs solutions de la RhB avec des concentrations allant de  $8.10^{-6}$  M à  $4.10^{-5}$  M seuls et en présence d'une suspension de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de l'OFN. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures V.2. (A), la figure V.2 (B) réunit les cinétiques de photolyse directe de ces solutions.



**Figure V.2:** Influence de la  $[RhB]_0$  sur sa cinétique de photodégradation à 365 nm; (A) en présence de l'oxyde de fer ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ), (B) par photolyse directe.

Nous avons observé une légère amélioration du rendement d'élimination de la RhB en présence du minerai. Le taux de décoloration passe de 2 % à 8 % lorsque la concentration du colorant passe de  $4.10^{-5}$  M à  $8.10^{-6}$  M. Pour bien comprendre si la dégradation de la RhB est due à l'ajout de l'OFN ou seulement c'est une conséquence de l'absorption de la lumière UV-Visible par le colorant (photolyse directe), nous avons étudié la photolyse directe de ces solutions avec la même source d'irradiation. Les cinétiques reportées sur la figure V.2B montrent que le pourcentage de dégradation est du même ordre que celui obtenu par la photocatalyse. Donc, on peut déduire que cette dégradation est due à la diminution de l'absorbance de colorant par la photolyse directe et que la photocatalyse est insignifiante dans nos conditions expérimentales.

Malgré que l'énergie de la bande gap des oxydes de fer est petite (2,2 eV) [2] par rapport à celle des oxydes de zinc et de titane (3,2 eV) [3], l'effet photoinducteur des oxydes de fer reste loin d'être aussi efficace que les deux autres catalyseurs [4].

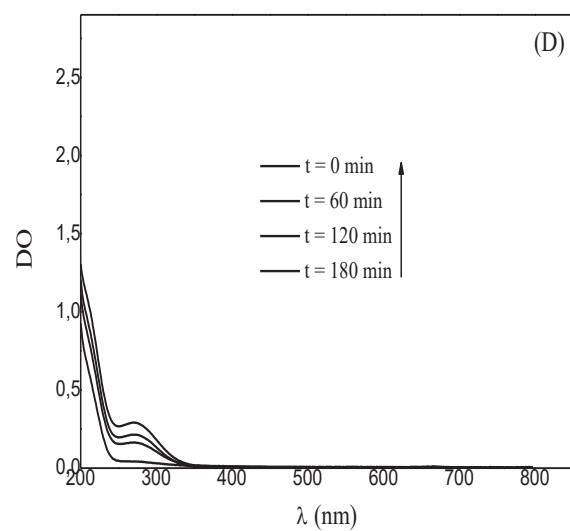
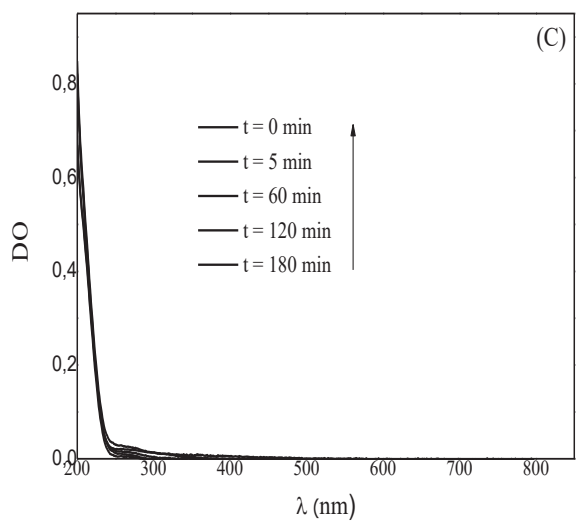
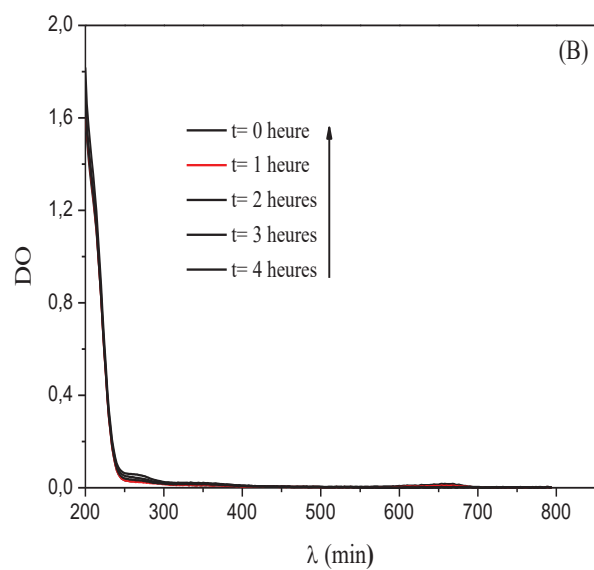
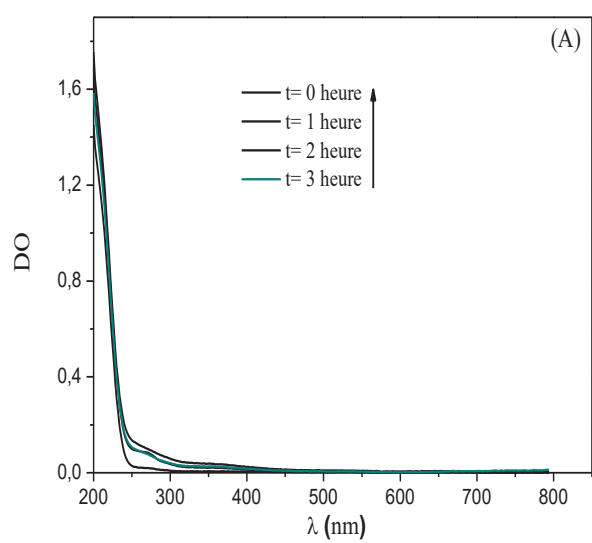
Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié la dissolution des oxy(hydroxy)des de fer en présence des acides organiques et inorganiques. En 1993, Pehkonen et al. ont étudié la dissolution de lepidocrocite, de la goethite et de l'hématite dans l'acide formique, acétique et oxalique [5]. En 1999, Chiarizia et Horwitz ont étudié la dissolution de la goethite dans plusieurs acides organiques (carboxyliques et diphosphoniques) en présence des agents réducteurs [6]. D'autre part, le couplage des oxy(hydroxy)des de fer avec un acide carboxylique peut conduire à la création du système de like-Fenton sans l'ajout de peroxyde d'hydrogène, de nombreux travaux ont exposé l'efficacité de ce procédé [7][8][9].

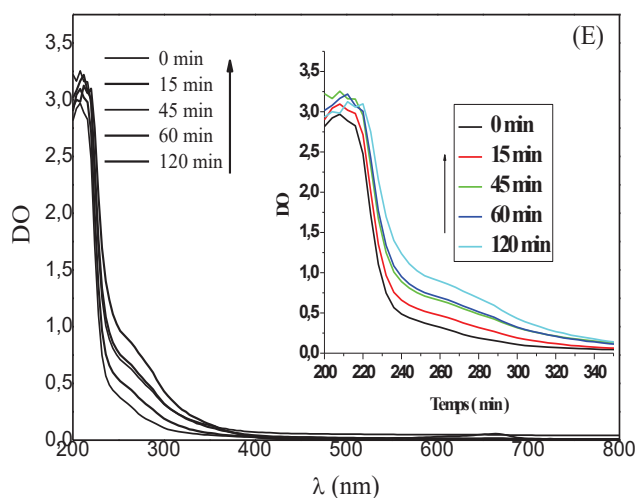
Dans cette optique, nous avons étudié la photodégradation hétérogène de la RhB en présence de l'oxyde de fer naturel avec différents acides carboxyliques en solution aqueuse.

## **V.2. Activation de l'oxyde de fer avec les acides carboxyliques**

### **V.2.1. Etude thermique du mélange oxyde de fer-acide carboxylique**

Nous avons suivi le comportement de l'oxyde de fer naturel en présence de différents acides carboxyliques, à savoir, l'acide citrique, l'acide succinique, l'acide tartrique et l'acide oxalique. Pour cela, nous avons suivi l'évolution des suspensions de l'oxyde de fer naturel- acide carboxylique ( $1\text{g.L}^{-1}$  -  $5 \times 10^{-3}$  M) sous agitation à 20 °C et à l'obscurité. La variation du pH, ainsi que la concentration de Fe(II) a été suivie.



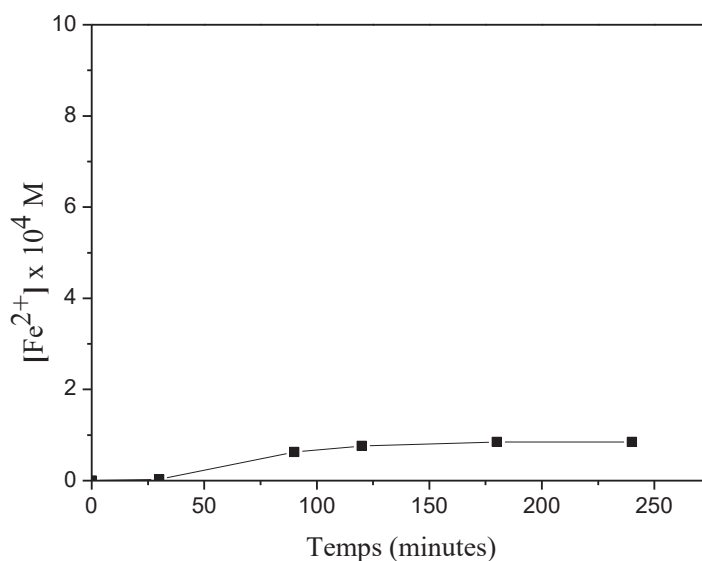


**Figure V.3** : Dissolution de l'OFN ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) dans les différents acides carboxyliques ; A) acide citrique, b) acide tartrique, C) succinique, D) malonique, E) oxalique.

Le suivi par spectrophotomètre UV-Visible d'une suspension de l'OFN avec les différents acides carboxyliques montre qu'aucun changement sur l'allure des spectres de l'OFN dans l'acide citrique, tartrique et succinique n'a été observé contrairement à l'acide oxalique et malonique où on a observé une augmentation de l'absorbance entre 200 nm et 300 nm. Cette augmentation peut s'expliquer par l'apparition des espèces de fer qui absorbent dans cette gamme de longueurs d'onde.

Plusieurs études ont été reportées sur la dissolution des oxydes de fer en présence des acides carboxyliques, ils ont montré l'existence d'une forte relation entre le taux de la dissolution et la quantité des ions ferreux dissoute dans la solution [10] [11]. Deux étapes primordiales sont nécessaires pour le mécanisme de la dissolution; la première étape est la phase d'induction pendant laquelle les ions  $\text{Fe(II)}$  sont générés dans la solution, la seconde, c'est la période dont la dissolution est accélérée par les ions ferreux ayant été produits au cours de la période d'induction [12] [13]. Pour mettre en évidence la formation des ions  $\text{Fe(II)}$  lors de la dissolution de notre oxyde de fer en présence de différents acides carboxyliques, nous avons effectué un dosage de complexométrie par la phénantroline de différents échantillons recueillis au cours de temps d'agitation. Les résultats démontrent l'absence des ions  $\text{Fe(II)}$  en présence des différents acides carboxyliques, ce qui démontre la non dissolution de l'oxyde de fer naturel dans l'acide citrique,

l'acide tartrique, l'acide succinique et l'acide malonique contrairement à l'acide oxalique d'où nous avons détecté une faible quantité de Fe(II) sous nos conditions expérimentales (figure V.4).



**Figure V.4 :** Suivi de la concentration des ions Fe(II) dans une suspension de l'OFN (1 g.L<sup>-1</sup>) en présence de l'acide oxalique (5x10<sup>-3</sup> M) à T=20 °C, pH= 2,89.

Par ailleurs, le pH de la solution n'a pas été changé au cours de la réaction de la dissolution de notre oxyde de fer naturel en présence de tous les acides carboxyliques (tableauV.1).

Acide carboxylique	tartrique	citrique	oxalique	malonique	succinique
pH	3,7	3,2	2,8	2,9	3,7

**Tableau V.1 :** Valeurs du pH pour les différents acides carboxyliques.

### V.2.2. Etude thermique du mélange RhB - Acide carboxylique

Pour vérifier la possibilité d'une réaction thermique entre le colorant et chaque acide carboxylique étudié. Nous avons suivi l'évolution spectrale d'une solution de RhB diluée à 4x10<sup>-5</sup> M avec 5x10<sup>-3</sup> M de l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide malonique, l'acide succinique et l'acide oxalique séparément, le mélange est maintenu sous agitation pendant 180 minutes à l'abri de la lumière et à température fixe (20 °C). Les résultats obtenus (figure V.5) montrent une variation nulle de la concentration de colorant en fonction du temps quel que soit l'acide étudié, ce qui confirme que la RhB est insensible à ces acides carboxyliques dans nos conditions expérimentales.

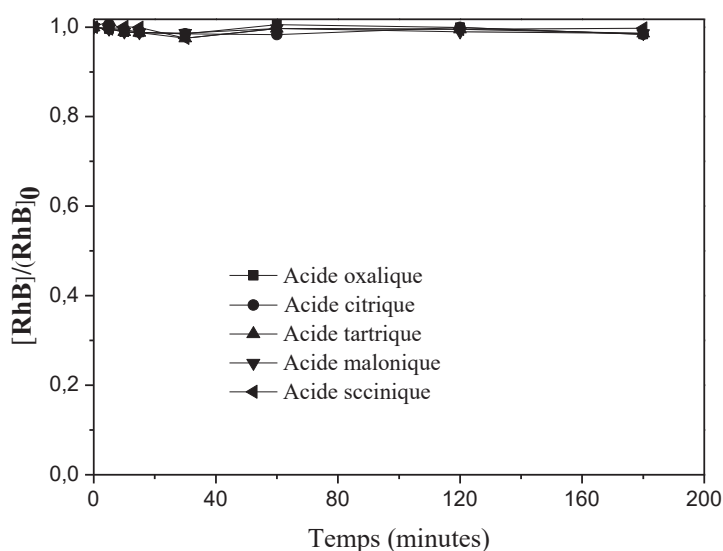
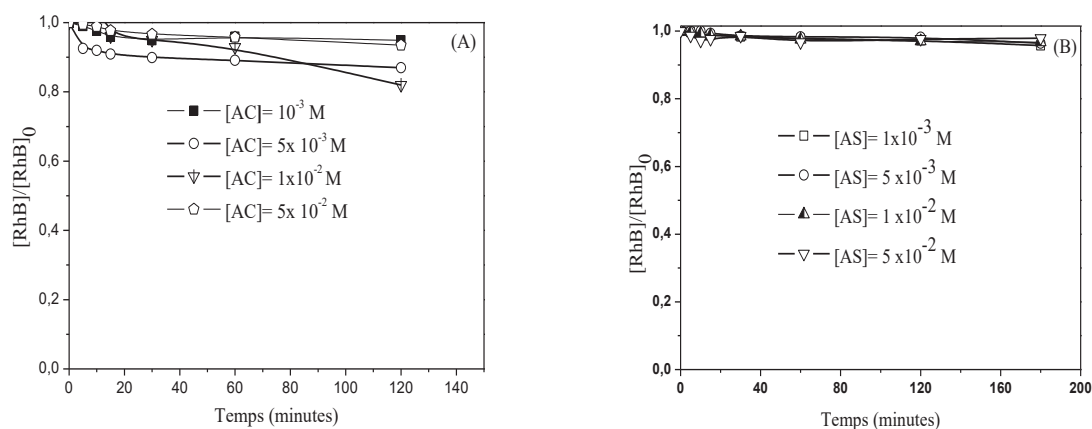
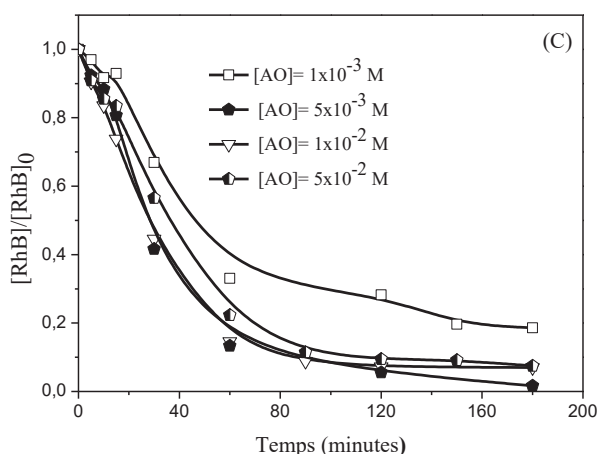


Figure V.5: Etude thermique du mélange RhB- Acide carboxylique ( $4 \times 10^{-5}$  M-  $5 \times 10^{-3}$  M).

### V.2.3. Etude photochimique du mélange RhB-OFN-acide carboxylique

Après l'étude du comportement thermique de mélange colorant-acide carboxylique et de l'oxyde de fer naturel. La dégradation photochimique de la RhB dans une suspension de l'oxyde de fer naturel en présence de trois acides carboxyliques séparément (l'acide l'acide succinique, l'acide citrique et l'acide oxalique) a été détaillée. Les conditions opératoires sont :  $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{RhB}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  et la longueur d'onde d'irradiation est comprise entre 300 et 450 nm, la concentration initiale de l'acide carboxylique varie de  $10^{-3} \text{ M}$  à  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$  et la température a été fixée à  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.6.





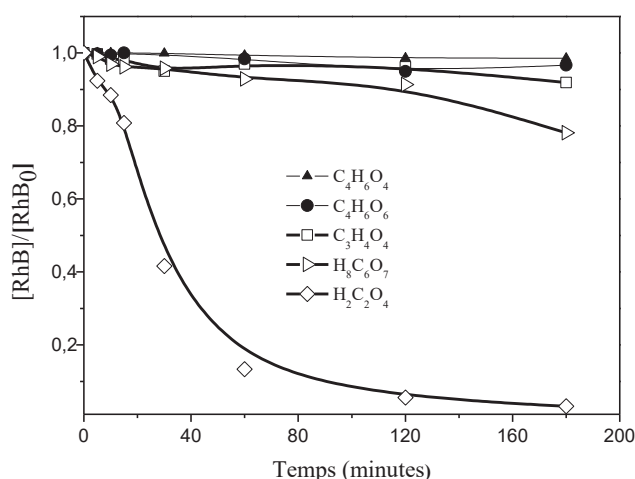
**Figure V.6 :** Cinétiques de photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en présence de l'OFN ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et de ; A) acide citrique, B)-Acide succinique, c)- Acide oxalique.

Les figures V.6 (A), (B) et (C) montrent que les cinétiques de la photodégradation de la RhB en présence de l'oxyde de fer naturel restent insignifiantes lorsqu'on ajoute de l'acide succinique quel que soit sa concentration initiale. D'autre part, elle est faiblement modérée en présence de l'acide citrique, cependant, en présence de l'acide oxalique, la photodégradation du colorant est nettement améliorée. L'accélération de la cinétique de la photodégradation de la RhB augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'acide oxalique jusqu'à  $5 \times 10^{-3}$  M, au-delà de cette valeur nous observons une inhibition de la cinétique de la photodégradation de la RhB.

#### V.2.4. Comparaison de réactivité de différents acides carboxyliques

Comme le montrent les résultats du précédent paragraphe, une dégradation optimale de la RhB en présence de l'OFN a été obtenue lorsqu'on ajoute  $5 \times 10^{-3}$  M de l'acide oxalique, sur la figure V.7, nous avons réuni les cinétiques d'élimination de ce polluant en présence de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de l'OFN et  $5 \times 10^{-3}$  M de l'acide citrique, de l'acide tartrique, de l'acide succinique, de l'acide malonique et de l'acide oxalique.





**Figure V.7 :** Cinétiques de photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en présence de  $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$  et d'acide carboxylique  $5 \times 10^{-3}$  M.

Les cinétiques de la photodégradation de la RhB montrent clairement que l'acide oxalique est le plus efficace (figure V.7), les pourcentages d'élimination calculés au bout de trois heures d'irradiation (tableau V.2) illustrent que l'ordre d'efficacité est classé comme suit : succinique < tartrique < malonique < citrique < oxalique.

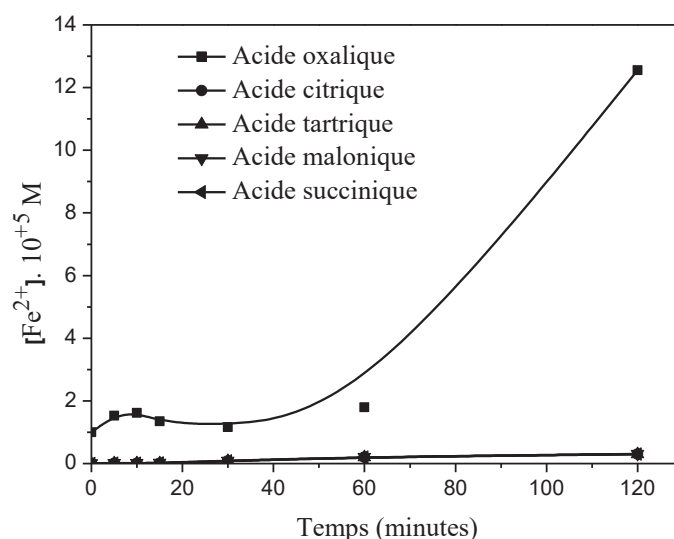
Acide	succinique	tartrique	malonique	citrique	oxalique
% de dégradation	2	4	8	22	100

**Tableau V.2:** Pourcentage de photodégradation du RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en présence de l'OFN ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et  $5 \times 10^{-3}$  M d'acide carboxylique.

Selon la littérature, l'effet de différents acides carboxyliques peut être expliqué en tenant compte de leurs acidités et leurs capacités de former un complexe avec les oxydes de fer. L'agent idéal qui peut former un ligand avec les oxydes de fer et induit leurs dissolution doit être un acide relativement fort possédant un anion [11] [1]. Le composé qui est proche de ces conditions est bien l'acide oxalique, qui possède une acidité modérée caractérisée par les valeurs suivantes de  $\text{pK}_{a1} = 1,25$  et  $\text{pK}_{a2} = 4,27$ . En plus, l'acide oxalique est connu aussi par son excellent pouvoir à former des complexes de haute stabilité avec le Fe(III) (constantes de stabilité  $\beta_1 = 7,53$ ;  $\beta_2 = 13,64$  et  $\beta_3 = 18,49$ ) [14].

### V.2.4. 1. Formation du fer

Pour voir l'influence de la quantité de fer dissoute sur la photodégradation de la RhB, nous avons dosé le Fe(II) lors de l'élimination de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) par l'oxyde de fer ( $1 \text{g.L}^{-1}$ ) et en présence de  $5 \times 10^{-3}$  M de différents acides carboxyliques. La figure V.8 représente la quantité de Fe(II) formée en présence de différents acides carboxyliques en fonction du temps d'irradiation. Une quantité importante des ions Fe(II) a été obtenue en présence de l'acide oxalique, alors qu'elle est sous la limite de détection en présence des autres acides, ceci peut expliquer la faible efficacité de l'acide citrique, l'acide succinique, l'acide tartrique et l'acide malonique comparativement à celle de l'acide oxalique [1].

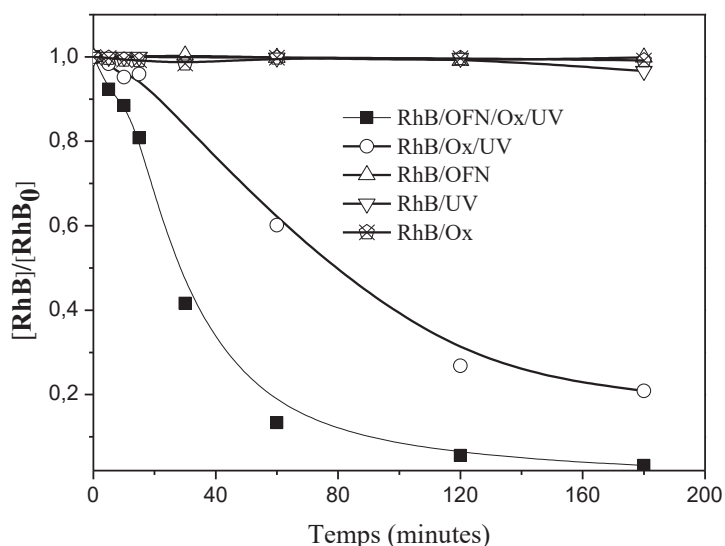


**Figure V.8** : Evolution de la concentration de Fe(II) lors de la photodégradation de la RhB en présence de l'OFN ( $1 \text{g.L}^{-1}$ ) et les différents acides carboxylique.

L'acide oxalique est plus efficace que les autres acides carboxyliques envers la photodégradation de la RhB en présence de l'oxyde de fer naturel. En effet, les complexes formés entre les oxalates et le fer ont une absorption dans l'UV et même dans le domaine du visible. Ils pourront donc subir sous irradiation un mécanisme de photo-oxydo-réduction impliquant un transfert de charge entre le ligand et le métal comme dans le cas des complexes aqueux. L'absorption de la lumière par ces complexes va conduire à la formation d'espèces radicalaires qui sont capables d'attaquer et de dégrader d'autres composés chimiques présents dans le milieu réactionnel. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons une étude paramétrique afin d'optimiser le système oxyde de fer naturel/acide oxalique.

### V.3. Mise en évidence du système oxyde de fer naturel-acide oxalique

Pour bien illustrer l'efficacité du système OFN/AO/UV, nous avons réuni les cinétiques de dégradation de la RhB par photolyse directe à 365 nm, par photocatalyse en présence de 1 g.L<sup>-1</sup> de l'OFN seul, en présence de l'acide oxalique seul et en présence de l'OFN et de l'acide oxalique (5x10<sup>-3</sup> M) ensemble à 365 nm (figure V.9).



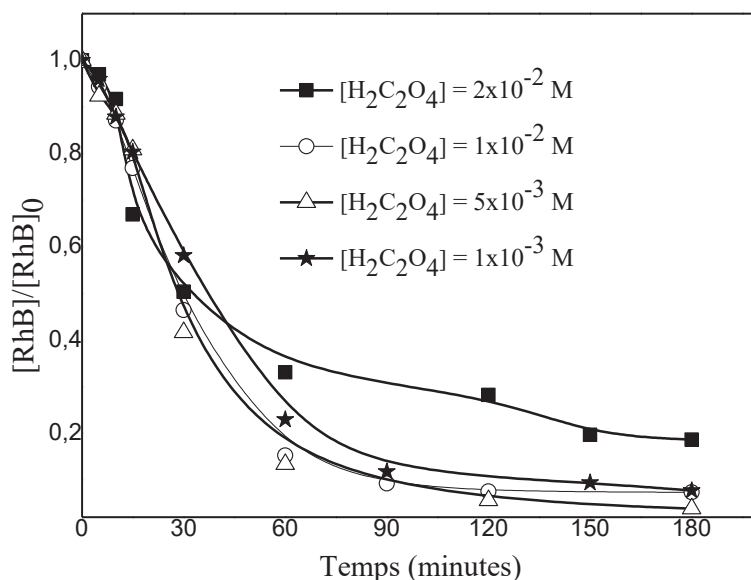
**Figure V.9 :** Cinétiques de la photodégradation de la RhB (4x10<sup>-5</sup> M) sous différents conditions; [AO]= 5x10<sup>-3</sup> M, [OFN]= 1 g.L<sup>-1</sup>, T= 20 °C

Il apparait clairement sur la figure V.9 que l'élimination de la RhB par photolyse et par photocatalyse en présence de l'OFN est négligeable. La RhB est insensible à l'acide oxalique en absence de la lumière. Cependant, sous irradiation polychromatique, elle se dégrade en présence de l'AO et son pourcentage d'élimination est égal à 78 % au bout de trois heures, cela s'explique par la formation de radicaux hydroxyle lors de la photolyse de l'acide oxalique [11]. Par ailleurs, le couplage de l'oxyde de fer avec l'acide oxalique conduit à l'élimination totale de la RhB au bout de trois heures d'irradiation.

#### V.3.1. Influence de la concentration initiale de l'acide oxalique

La concentration initiale de l'acide oxalique représente un facteur essentiel dans le système oxyde de fer/acide oxalique/UV [15] [12]. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur la cinétique de la photodégradation de la RhB, nous avons irradié des suspensions de RhB/OFN (4x10<sup>-5</sup> M/1g.L<sup>-1</sup>) en présence des concentrations initiales d'acide oxalique allant de 10<sup>-3</sup> M à

$2 \times 10^{-2}$  M. La figure V.10 représente les cinétiques de la photodégradation de RhB en fonction de la concentration initiale de l'acide oxalique.



**Figure V.10:** Influence de la concentration initiale de l'acide oxalique sur la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en présence de l'OFN ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).

La photodégradation de la RhB en présence de l'acide oxalique et de l'oxyde de fer naturel suit une cinétique du pseudo premier ordre, le tableau V.3 rassemble les constantes de vitesse et les coefficients de corrélation de chaque concentration d'acide.

$[AO] \text{ mmol.L}^{-1}$	1	5	10	20
$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,016	0,023	0,016	0,0096
$R^2$	0,958	0,987	0,983	0,966

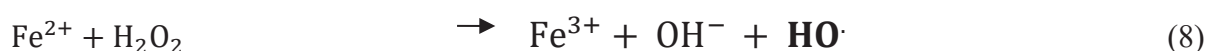
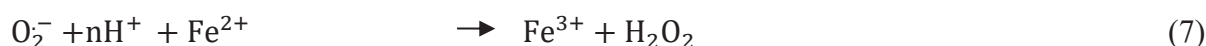
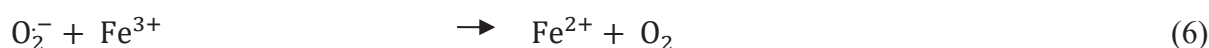
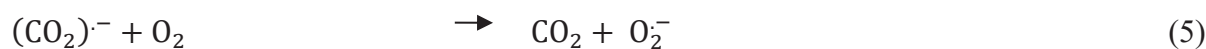
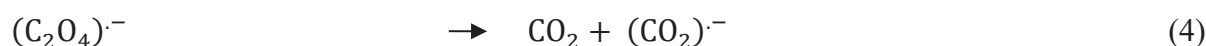
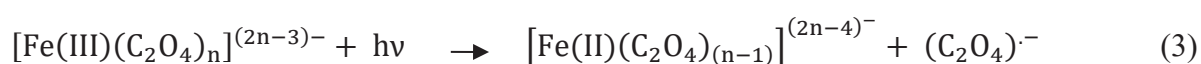
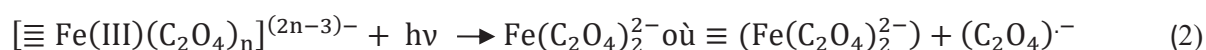
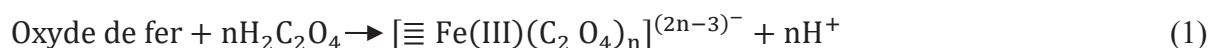
**Tableau V.3:** Influence de  $[AO]_0$  sur la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en présence de l'OFN ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ): Variation de  $k_{app}$  et des coefficients de corrélation.

Les résultats obtenus montrent clairement que la photodégradation de la RhB est fortement annoncée en présence de l'acide oxalique. En 1999, *Balmer et Sulzberger* [16] ont rapporté que dans le système Fe(III)-oxalate, le Fe(III) se trouve sous forme de  $[Fe(III)(C_2O_4)_2]^-$  et  $[Fe(III)(C_2O_4)_3]^{3-}$  lorsque la concentration initiale de l'acide oxalique est supérieure à  $0,18 \times 10^{-3}$  M. Dans nos conditions expérimentales, les espèces  $[Fe(III)(C_2O_4)_2]^-$  et

$[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  peuvent être formées et induire la photodégradation de la RhB en présence de l'oxyde de fer et l'oxalate [17]. La vitesse de photodégradation de la RhB croît avec l'augmentation de la concentration initiale de l'acide oxalique jusqu'à 5 mM, nous avons observé qu'une dose en acide oxalique égale à  $10^{-2}$  M n'améliore pas la cinétique d'élimination de la RhB et qu'une concentration de  $2 \times 10^{-2}$  M l'inhibe carrément. En effet, l'excès de l'oxalate va occuper les sites d'adsorption de l'oxyde de fer et entre en compétition avec la RhB et les radicaux hydroxyle ainsi que l'augmentation de la concentration de l'acide oxalique conduit à la diminution du pH ce qui n'est pas favorable à la réaction de photo-Fenton [18] [19][8]. Donc, la concentration optimale de l'acide oxalique est égale à  $5 \times 10^{-3}$  M.

### V.3.2. Etude mécanistique

Plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme de la dégradation des polluants en présence de l'oxyde de fer et de l'acide oxalique [12] [16]. En premier lieu, l'acide oxalique forme un complexe avec le Fe(III) sur la surface de l'oxyde de fer  $[\equiv\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_n]^{(2n-3)-}$  et en solution  $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_n]^{(2n-3)-}$  (Eq.5.1), en présence de la lumière, ce complexe peut s'exciter et former le radical oxalate  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{\cdot-}$ . Après, de nombreuses réactions sont produites pour arriver à la création du photo-Fenton (Eq.5.7) et la génération de radicaux hydroxyle (Eq.5.8). Les différentes équations de ce mécanisme sont citées ci-dessous.

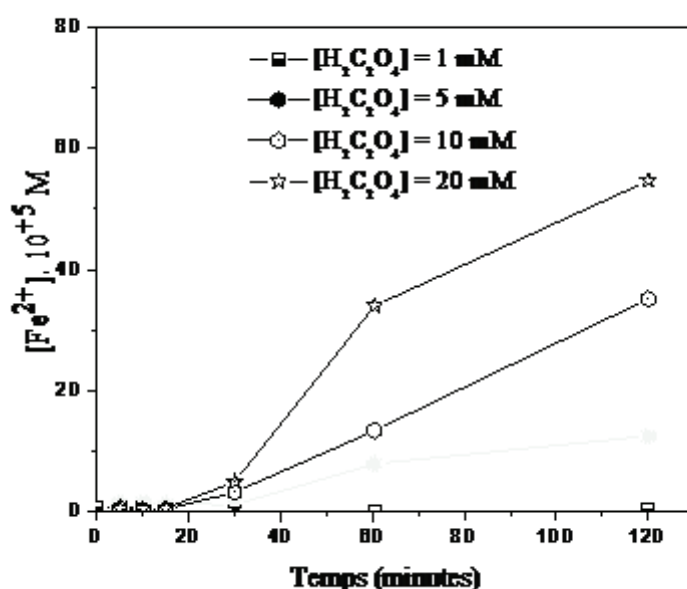


Au cours du mécanisme réactionnel proposé dans la littérature, la production de radicaux hydroxyle nécessite la formation des ions Fe(II) et le peroxyde d'hydrogène. Dans le but de voir l'application de ce mécanisme dans la dégradation de la RhB par l'oxyde de fer naturel en présence de l'AO et la lumière, nous avons, d'une part, suivi la de concentration des ions Fe(II)

dissout dans le milieu et du peroxyde d'hydrogène formé lors de la photodégradation et d'autre part, nous avons évalué la contribution de radicaux hydroxyle à cette réaction par l'ajout de *ter*-butanol.

### V.3.2.1. Formation du Fe(II)

Lors de la réaction photochimique, les oxydes de fer sont dissous en présence de l'acide oxalique et libèrent les ions Fe(III) qui se réduisent aux ions Fe(II) [15]. La méthode de dosage colorimétrique par complexation par la phénantroline a été précédée afin de suivre la variation de la concentration des ions Fe(II) en fonction du temps lors de la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en présence de l'OFN ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et de différentes concentrations initiales de l'acide oxalique (de  $10^{-3}$  M à  $2 \times 10^{-2}$  M). La figure V.11 représente la variation de la concentration des ions Fe(II) en fonction du temps d'irradiation.



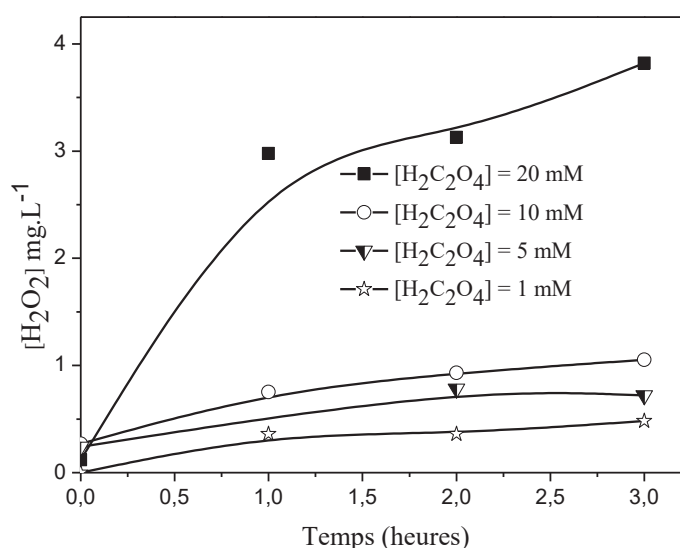
**Figure V.11:** Formation de Fe(II) lors de la photodégradation de la RhB par le procédé OFN/AO/UV en présence de différentes concentrations de l'AO  
 $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\lambda$ : 300-450 nm et  $T = 20$  °C.

Les résultats de la figure V.11 confirment que la dissolution de l'oxyde de fer naturel en présence de l'acide oxalique sous l'action de la lumière, la quantité de Fe(II) générée dépend fortement de la concentration initiale de l'acide. Evidemment, la concentration la plus élevée en oxalate mènerait à une forte concentration en Fe(II). Durant les premières trente minutes de la réaction, la formation des ions Fe(II) est insignifiante ceci est dû à la dissolution très lente de

l'hématite [10]. après, sa concentration augmente très rapidement parce que le complexe Fe(III)-oxalate peut photodissoudre facilement [20], Les complexes Fe(III)-oxalate produisent les espèces Fe(II) par la photo-réduction des espèces de Fe(III) (équilibres de 3 à 7).

### V.3.2.2. Formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le peroxyde d'hydrogène est un intermédiaire clé dans le processus de photo-Fenton en phase hétérogène créée par l'existence des oxydes de fer et de l'oxalate [17] [15]. La variation de sa concentration en fonction du temps lors de la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) par le système OFN/AO/UV a été suivie pour des concentrations initiales de l'acide oxalique allant de  $10^{-3}$  M à  $2 \times 10^{-2}$  M (figure V.12).

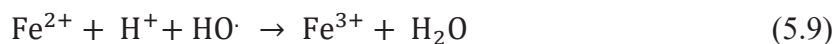


**Figure V.12:** Evolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène lors de la photodégradation de la RhB par le procédé OFN/AO/UV.

La figure V.12 montre que la concentration du peroxyde d'hydrogène augmente significativement avec l'augmentation de la concentration initiale de l'acide oxalique, elle passe de  $0,48 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $3,7 \text{ mg.L}^{-1}$  lorsque la concentration initiale d'acide oxalique varie de  $10^{-3}$  M à  $2 \times 10^{-2}$  M. Le peroxyde d'hydrogène se produit dans le système OFN/AO/UV, d'une part par la réaction de  $Fe^{2+}$  avec  $O_2^-$  (Eq. 7) et d'autre part par la dismutation de  $O_2^-$  en présence de  $O_2$  [16] [11][10].

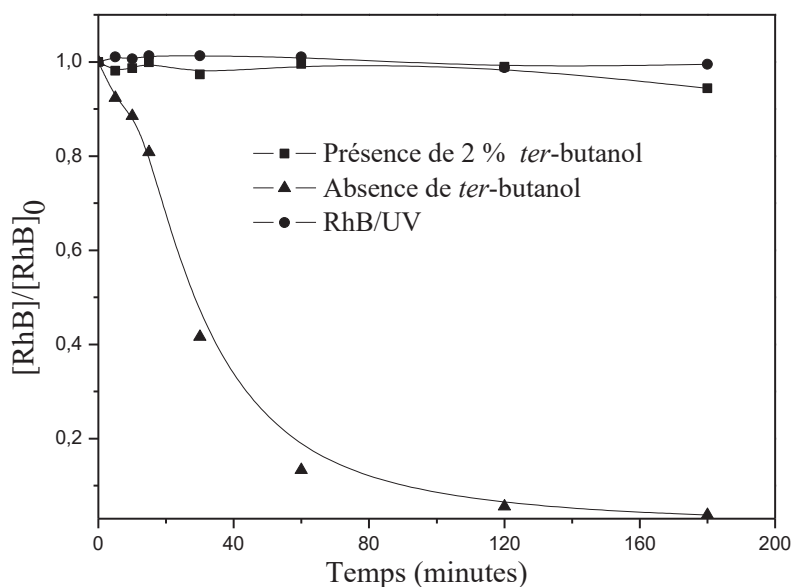
Par ailleurs, la meilleure cinétique d'élimination de la RhB par ce procédé a été obtenue pour une concentration en acide oxalique égale à  $5 \times 10^{-3}$  M, nous avons aussi observé qu'une

concentration égale à  $10^{-2}$  M donne pratiquement le même rendement. Cependant, au-delà de cette dose, nous avons observé une inhibition de la cinétique d'élimination de la RhB, cela est expliqué par la réaction des ions Fe(II) avec les radicaux hydroxyle pour donner les ions Fe(III) (Eq.5.9) [21] [22] et par le piégeage de radicaux hydroxyle par l'excès du peroxyde d'hydrogène (Eq.5.10 et Eq.5.11) [23].



### V.3.2.3. Contribution des radicaux hydroxyle

L'implication des radicaux hydroxyle dans le processus de la photodégradation de la RhB a été vérifiée par l'ajout de 2 % du *ter*-butanol, ce dernier réagit comme un piègeur des  $\cdot\text{OH}$  [24]. Les conditions de la réaction sont :  $[\text{RhB}] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{AO}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  la longueur d'onde est comprise entre 300 et 450 nm et la température est égale à  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . La figure V.13 présente la cinétique de la photodégradation de la RhB par le système OFN/AO/UV en présence et en absence de *ter*-butanol, ainsi sa cinétique de la photolyse directe.



**Figure V.13** : Contribution des  $\cdot\text{OH}$  dans la dégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) par le procédé OFN/AO/UV ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  M et  $\lambda$  entre 300 et 450 nm).

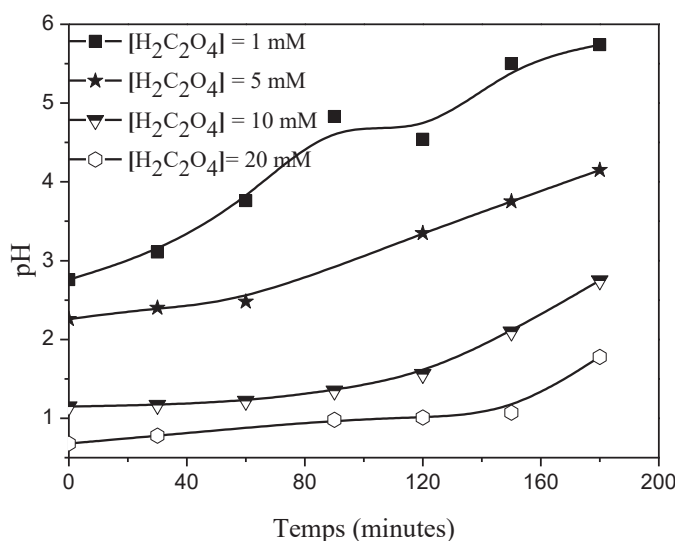


La photodégradation de la RhB par le procédé OFN/AO/UV est totalement inhibée en présence de *ter*-butanol et sa cinétique ressemble bien à la cinétique de sa photolyse sous irradiation polychromatique, cela confirme que les radicaux hydroxyle sont les espèces responsables de la photodégradation de la RhB par ce procédé.

Les résultats obtenus concernant le suivi de l'évolution de la concentration de ions Fe(II) et du peroxyde d'hydrogène, ainsi que le test de l'ajout de *ter*-butanol, nous a permis d'affirmer que cette réaction photochimique ce produite suivant le mécanisme décrit précédemment.

### V.3.2.Variation du pH lors de la photodégradation de la RhB

Lors de la photodégradation de la RhB en présence de l'oxyde de fer naturel, nous avons suivi l'évolution du pH de la solution en fonction de différentes concentrations d'acide oxalique. Les résultats que nous avons obtenus sont représentés sur la figure V.14.

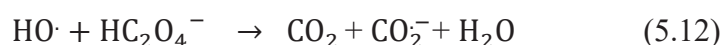


**Figure V.14:** Evolution du pH lors de la photodégradation de RhB par le procédé OFN/AO/UV en fonction de différentes concentrations de l'acide oxalique.

La première remarque qu'on peut faire de la figure V.14, c'est que le pH initial de la solution diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de l'AO. Il est autour de 3 pour les concentrations d'AO égales à 10<sup>-3</sup> M et 5x10<sup>-3</sup> M, à ce pH, les espèces prédominantes de Fe(III)/oxalate sont [Fe(III)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> qui sont très réactives, alors qu'il passe autour de 1 pour 10<sup>-</sup>

$2 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , à pH très acide (inférieur à 2), la faible réactivité est due au piégeage des radicaux hydroxyle par les  $\text{H}^+$  (Eq.5.9).

Par ailleurs, le pH de la solution reste presque constant, pendant la première heure de la réaction. Après, il augmente tout doucement pour les concentrations  $10^{-2} \text{ M}$  et  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ , contrairement aux autres concentrations ( $10^{-3} \text{ M}$  et  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) où l'augmentation est très rapide. Cette augmentation du pH est due à ; i- la production des ions hydroxyle due à la dissolution de l'oxyde de fer (Eq. de 5.1 à 5.8), ii)- la diminution de la quantité d'oxalate dans la solution à cause d'une part à sa complexation à la surface de l'oxyde de fer (Eq. 5.1) [25] [26] et d'autre part à sa photodégradation par les radicaux hydroxyle (Eq.5.12) [27].

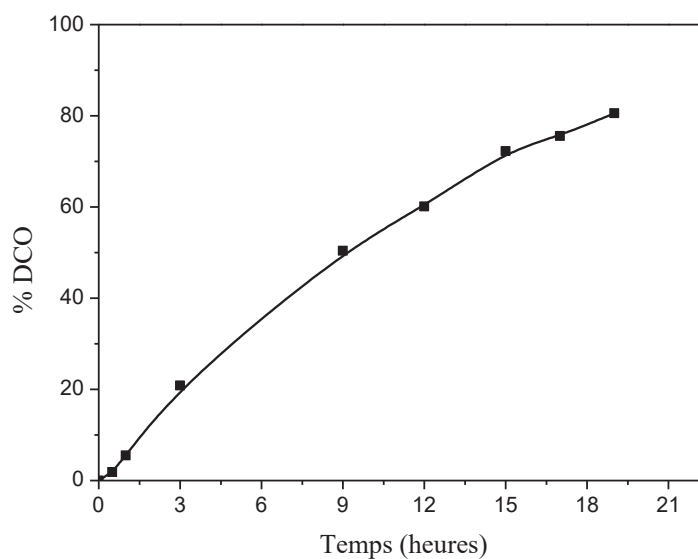


En outre, on constate une cohérence entre l'évolution du pH et les cinétiques d'élimination du colorant. En effet, pour une concentration de l'acide oxalique égale à  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ , le pH est très acide tout au long de la réaction ( $\text{pH}_0=0,8$  et  $\text{pH}_{\text{final}}= 1,8$ ) (même après 3 heures d'irradiation), cela est accompagné par une inhibition appréciable de la cinétique de la dégradation.

De ce fait, nous allons fixer la concentration initiale de l'acide oxalique à  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  pour le reste de notre travail.

### V.3.3. Minéralisation de la RhB

Le but principal de notre étude est d'atteindre la minéralisation totale du polluant, la mesure de la DCO a été effectuée pour les différents échantillons prélevés lors de la photodégradation d'une solution de la RhB ( $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en présence d'une suspension de l'oxyde de fer naturel et de l'acide oxalique ( $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{AO}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'évolution du pourcentage de minéralisation de la RhB en fonction du temps d'irradiation est présentée sur la figure V.15.



**Figure V.15.** Variation du pourcentage de minéralisation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) par le procédé OFN/AO/UV ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  M,  $\lambda$  : 300-450 nm) en fonction du temps d'irradiation.

Le pourcentage de minéralisation de la RhB est de 80 % après 18 heures d'irradiation, cela montre d'une part l'efficacité de ce procédé vis-à-vis la photodégradation du colorant et d'autre part, il indique que les sous produits sont récalcitrants parce que la cinétique de la minéralisation de la RhB est très lente par rapport à celle de la photodécoloration.

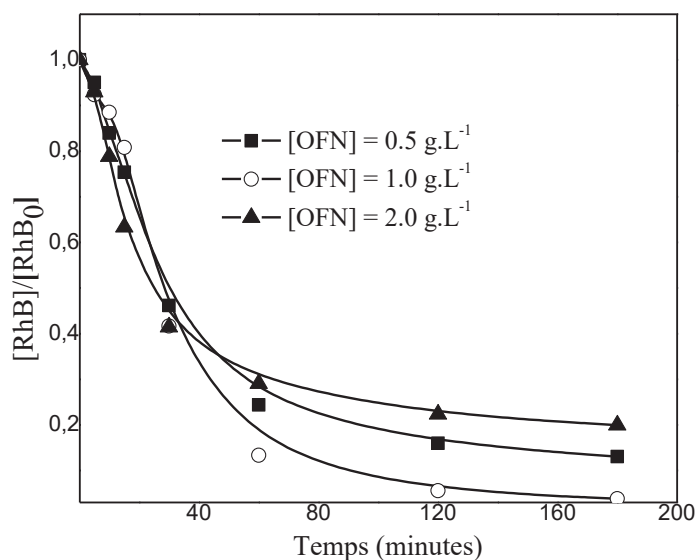
#### **V.4. Influence des paramètres physico-chimiques sur la photodégradation de la RhB en présence de l'acide oxalique**

##### **V.4.1. Influence de la concentration initiale de l'oxyde de fer**

Dans le domaine de traitement des eaux par les procédés d'oxydation avancée, spécifiquement par les catalyseurs en suspension, une dose optimale est nécessaire pour dégrader les polluants organiques. En effet, trop peu de particules n'absorberont qu'une faible quantité de la lumière UV, alors que trop de particules causent sa diffraction et son effet écran, dans ces deux cas, il y aura un manque d'efficacité. Si le matériau est sur dosé, des particules se collent au réacteur et forment une couche très mince, c'est l'épaisseur de la couche qui aura une influence déterminante sur l'efficacité de destruction des polluants organiques car les photons doivent diffuser à travers cette couche.

L'effet de la dose initiale de l'OFN sur la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en présence de l'acide oxalique ( $5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) a été étudié pour la gamme de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , à pH

naturel et sous irradiation polychromatique ( $\lambda$ : [300–450 nm]). Les cinétiques de la photodégradation de la RhB sont reportées sur la figure V.16.

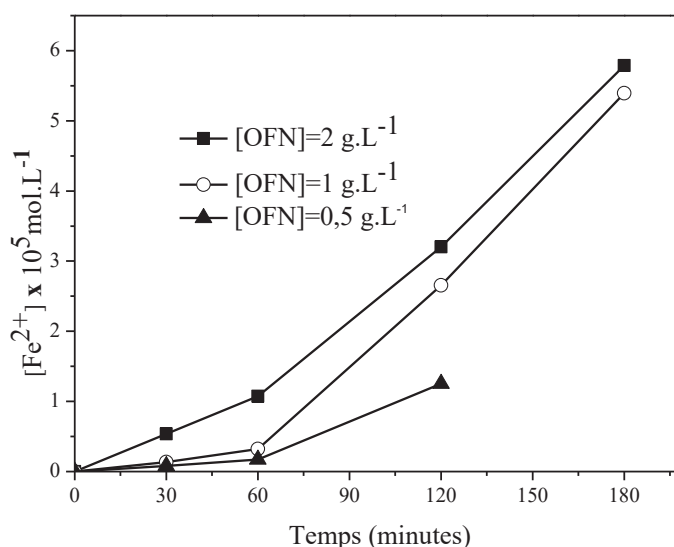


**Figure V.16:** Influence de la  $[l'OFN]_0$  sur la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en présence de l'acide oxalique ( $5 \times 10^{-3}$  M),  $\lambda$ : [300-450] nm et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Les cinétiques de la photodégradation de la RhB ont des allures semblables pour les différentes doses de l'OFN, le pseudo premier ordre est toujours respecté. Le taux d'élimination de la RhB après trois heures d'irradiation est de 87 %, 100 % et 78 % pour 0,5 g.L<sup>-1</sup>, 1,0 g.L<sup>-1</sup> et 2 g.L<sup>-1</sup> d'OFN respectivement, donc, il augmente avec l'augmentation de la dose de l'OFN jusqu'à 1,0 g.L<sup>-1</sup>, au-delà cette dose nous avons remarqué une inhibition de la cinétique, ce phénomène peut s'expliquer par l'effet écran (diminution de la pénétration de la lumière dans la solution) [11] [28] [29]. On se basant sur ce résultat, une dose optimale de 1,0 g.L<sup>-1</sup> de l'oxyde de fer sera utilisée pour les prochaines expériences.

#### ✓ Formation du Fe(II)

La variation de la concentration des ions Fe(II) lors de la photodégradation de la RhB en présence de ces trois doses de l'oxyde de fer étudiées a été suivie (figure V.17).

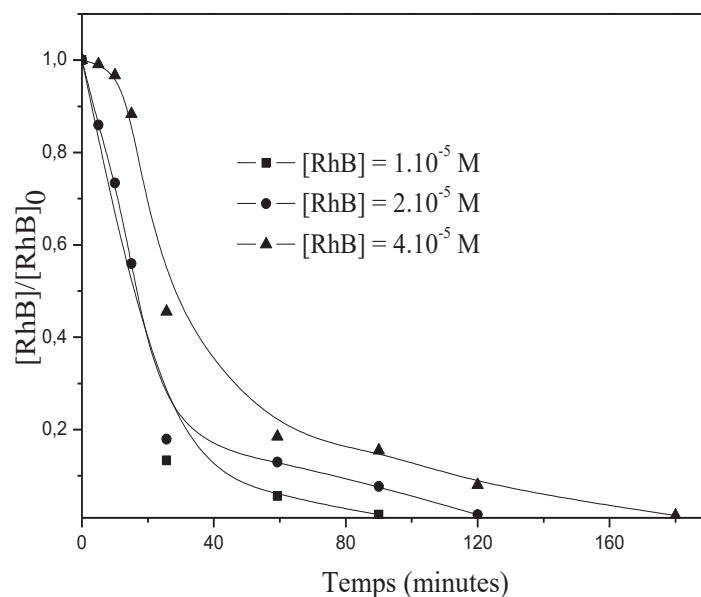


**Figure V.17** : Variation de  $[Fe^{2+}]$  en fonction de la variation de  $[OFN]_0$  lors de la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) par le procédé OFN/AO/UV ( $[AO] = 5 \times 10^{-3}$  M, irradiation polychromatique et  $T = 20^\circ C$ ).

La figure V.17 montre que pour les trois doses de l'OFN, la concentration de fer dissout dans la solution est faible au début de la photodégradation de la RhB, puis elle augmente, ceci est dû à la dissolution lente de ce dernier. Bien que la concentration la plus élevée de l'OFN conduise à la plus forte concentration en ions Fe(II) dans la solution, la dégradation est optimale pour une dose moyenne de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Alors, la quantité de fer dissout n'est pas le facteur essentiel qui dirige la cinétique de la dégradation photochimique de colorant par ce procédé.

#### V.4.2. Influence de la concentration initiale de la RhB

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de la RhB sur l'efficacité du processus OFN/AO/UV, nous avons varié la concentration initiale du substrat de  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $4 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, tout en gardant la concentration de l'OFN et de l'acide oxalique constantes ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>). Ces expériences sont effectuées sous irradiation polychromatique, à pH libre et  $T = 20^\circ C$ .



**Figure V.18:** Cinétique de la photodégradation de différentes concentrations de la RhB par le procédé OFN/AO/UV.

Comme il apparaît sur la figure V.18, la cinétique de la photodégradation de la RhB est d'autant plus lente quand la concentration initiale du substrat augmente. Plusieurs auteurs ont montré que l'efficacité des processus photocatalytiques dépend fortement de la concentration initiale des polluants et des résultats similaires ont été obtenus [30] [31].

#### ✓ Approche cinétique

L'allure des courbes de la photodégradation reste globalement inchangée en passant d'une concentration à l'autre, c'est-à-dire on observe une décroissance exponentielle, dont la loi cinétique du pseudo premier ordre est toujours applicable pour toutes les concentrations de la RhB, le tableau V.4 rassemble les constantes apparentes, les temps de demi vie et les coefficients de corrélation pour les différentes concentrations de la RhB.

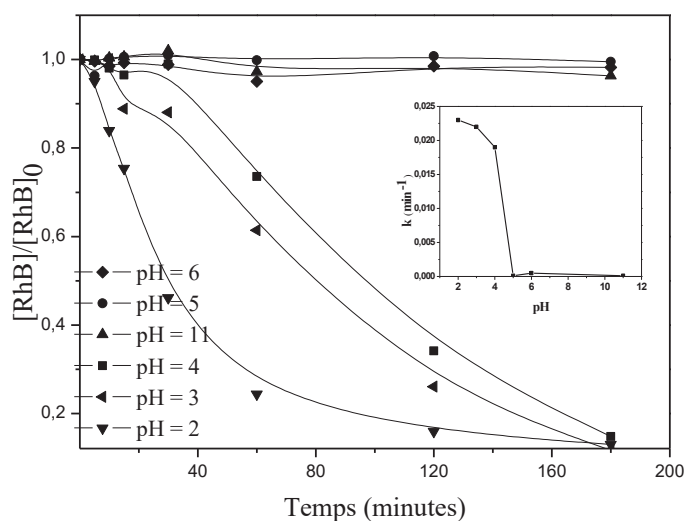
$[RhB]_0 \text{ mol.L}^{-1}$	$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$
$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,034	0,029	0,023
$R^2$	0,98	0,996	0,987

**Tableau V.4:** Constantes apparentes et coefficients de corrélation de différentes concentrations de la RhB dégradée par le procédé OFN/AO/UV.

La constante apparente de vitesse passe de  $0,034 \text{ min}^{-1}$  à  $0,023 \text{ min}^{-1}$  lorsque la concentration initiale de la RhB augmente de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , ceci s'explique par le fait que la quantité des radicaux hydroxyle formés dans le medium réactionnel est toujours la même [32] [33].

#### V.4.3. Influence du pH

Le pH de la solution a une grande influence sur la formation des radicaux hydroxyle par le réactif de Fenton, de photo-Fenton, de like-Fenton et de photo-like-Fenton [34] [35] [36] [37] [38]. Pour évaluer l'effet de ce facteur sur la dégradation de la RhB par le système OFN/AO/UV, nous avons effectué une série d'expérience en variant le pH initial de la solution de 2 à 11 par l'ajout de l'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) ou de la soude ( $\text{NaOH}$ ). La figure V.19 représente les cinétiques de la photodégradation de la RhB en fonction du pH.



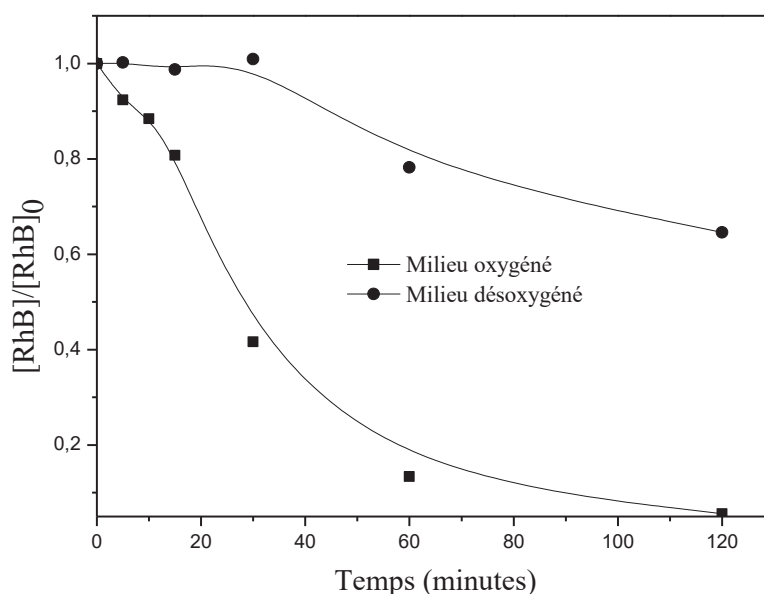
**Figure V.19** : Influence du pH sur la cinétique de la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) par le procédé OFN/AO/UV; en insertion: variation de  $k_{app}$  en fonction du pH

La figure V.19 montre clairement que la cinétique de photodégradation de la RhB est énormément affectée par le pH initial de la solution, les constantes apparentes de vitesse ont les valeurs les plus élevées à pH entre 2 et 4. Selon le pH de la solution, plusieurs espèces d'oxyde de fer-oxalate auront lieu [10]. *Balmer et sulzberger* [16] ont reporté que, lorsque le pH est entre 2 et 4, les espèces prédominantes des complexes de Fe(III)-oxalate sont les  $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  et

$\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ , dont, ces espèces sont les plus photo-réactives, ils génèrent le maximum de radicaux hydroxyle. Dans nos conditions expérimentales, ces espèces existent en forte concentration dans cet intervalle et assurent la meilleure photodégradation de la RhB. Quand le pH passe de 4 à 5, les valeurs des constantes apparentes de vitesse diminuent parce que les principales espèces de Fe(III)-oxalate sont les  $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)]^+$  qui sont moins photo-actives que les premières. Finalement, une fois le pH est supérieur à 5, nous observons une inhibition totale de la photodégradation de la RhB parce que tout le fer précipite sous forme de  $\text{Fe(OH)}_2$  et  $\text{Fe(OH)}_3$ .

#### V.4.4. Influence de l'oxygène

Dans la perspective de montrer l'influence de l'oxygène sur la réactivité du procédé OFN/AO/UV. Nous avons suivi la cinétique de la photodégradation d'une solution de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en absence de l'oxygène (barbotage par le  $\text{N}_2$ ). La figure V. 20 rassemble les cinétiques de la photodégradation de la RhB en milieu oxygéné et désoxygéné.



**Figure V.20 :** Cinétique de photodégradation de la RhB par le procédé OFN/AO/UV: Influence de l'oxygène.

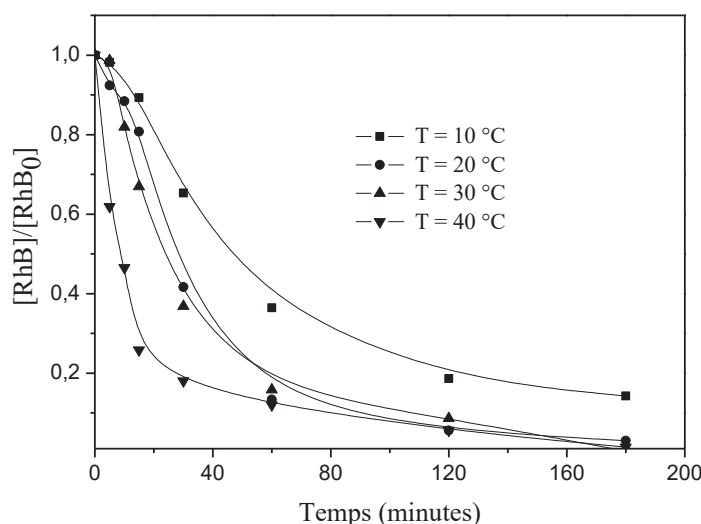
La figure V.20 montre que la cinétique de la photodégradation de la RhB ralentit en absence de l'oxygène, le taux d'élimination est trois fois plus faible en milieu désoxygéné qu'en milieu



oxygéné. Selon le mécanisme réactionnel, la formation du peroxyde d'hydrogène qui est indispensable pour la création du système photo-Fenton (Eq.5.7 et Eq.5.7.8) nécessite la présence de l'oxygène dans le milieu réactionnel, en absence d'oxygène, il ne se forme pas de peroxyde d'hydrogène et par conséquent la réaction de photo-Fenton n'aura pas lieu.

#### V.4.5. Influence de la température

Pour éclairer l'effet de la température sur la photodégradation de la RhB par le procédé de photo-like-Fenton en milieu hétérogène, nous avons irradié un mélange de RhB/OFN/AO ( $4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ -  $1 \text{ g.L}^{-1}$ -  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous irradiation polychromatique tout en variant la température de  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figure V.21** : Cinétique de la photodégradation de la RhB par le système OFN/AO/UV à différentes températures: ( $[RhB]=4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$   $[OFN]=1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[AO]=5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )

Les résultats de la figure V.21 montrent que l'augmentation de la température amène à une accélération de la cinétique d'élimination de la RhB, cela peut être expliqué par l'effet accélérateur de la température sur la photodissolution des oxydes de fer en présence de l'acide oxalique [39] 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.

✓ **Energie d'activation**

La loi cinétique du pseudo-premier-ordre est toujours applicable pour la gamme de température étudiée et l'énergie d'activation a été calculée à partir de la relation d'Arrhenius:

$$k_{app} = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.13)$$

Avec

$K_{app}$  : Constante apparente de la dégradation photocatalytique ( $\text{min}^{-1}$ )

A : Constante indépendant de la température ( $\text{min}^{-1}$ )

$E_a$  : Energie apparente d'activation de la réaction de dégradation ( $\text{J mol}^{-1}$ )

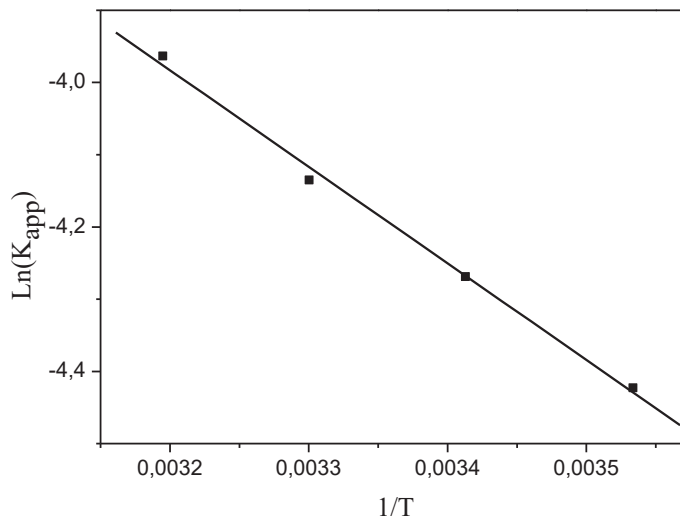
R : Constante des gaz parfaits ( $R=8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

T : Température de la solution (k).

La transformation linéaire de l'équation (Eq.5.13) donne

$$\ln(k_{app}) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.14)$$

La transformation linéaire de  $\ln(k) = f(1/T)$ , reportée sur la figure V.22 donne des droites d'où la pente est égale à  $-E_a/R$ . l'énergie d'activation de la photodégradation de la RhB par l'oxyde de fer naturel est égale à  $11,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

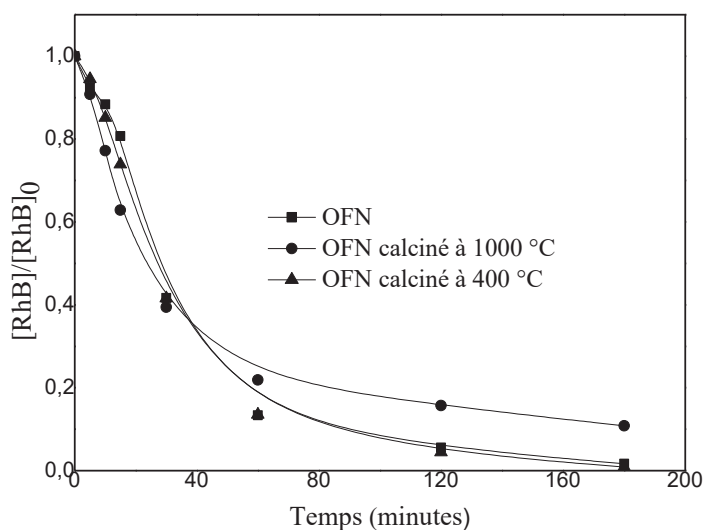


**Figure V.22** : Calcul de l'énergie d'activation ;  $\ln(k_{app}) = f(1/T)$ :

( $[\text{RhB}] = 4.10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{OFN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{AO}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

#### V.4.6. Influence de la température de calcination de l'OFN

Dans le but d'étudier l'effet de la calcination sur la réactivité photocatalytique de l'OFN, nous avons étudié la photodégradation d'une solution de la RhB en présence de l'OFN calciné à 400°C et à 1000°C ( $[RhB]= 4 \times 10^{-5}$  M,  $[AO]= 5 \times 10^{-3}$  M,  $[OFN]=1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $T= 20^\circ\text{C}$ ) (figure V.23).



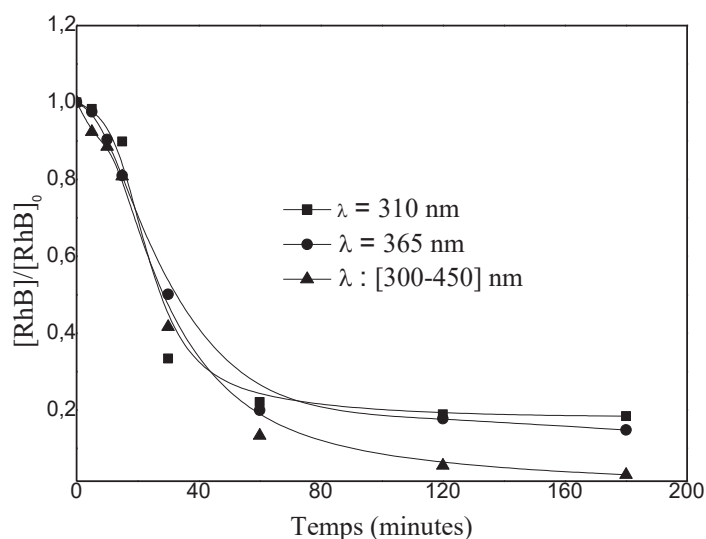
**Figure V.23:** Influence de la température de calcination de l'OFN sur la photodégradation de la RhB ( $[RhB]= 4 \times 10^{-5}$  M,  $[OFN]=1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $T= 20^\circ\text{C}$ ).

Les cinétiques de la photodégradation de la RhB en présence de l'acide oxalique et les trois oxydes de fer naturel ont la même allure. En effet, la RhB est totalement dégradée en présence de l'OFN non calciné (seulement lavé et séché à 45 °C) et celui calciné à 400 °C alors qu'en présence de l'OFN calciné à 1000 °C, sa cinétique a été ralentie. La réactivité d'un photocatalyseur est étroitement liée à ses propriétés physico-chimiques, propriétés de surface et le degré de cristallinité. Les surfaces spécifiques des trois oxydes de fer sont de  $1,215 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $70,253 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $79,015 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour l'OFN calciné à 1000 °C, l'OFN calciné à 400°C et l'OFN non calciné respectivement. L'oxyde de fer calciné à 1000 °C a la surface spécifique la plus faible et une structure de l'hématite pure, la phase est thermodynamiquement la plus stable, de ce fait, la formation des complexes de Fe(III)-oxalate à la surface de ce dernier sera lente ce qui mènera à une concentration très faible du fer dissous dans la solution et une diminution de la dégradation de la RhB.

#### V.4.7. Influence de la source lumineuse

##### V.4.7.1. Irradiation artificielle

Au niveau du laboratoire, nous avons effectué des essais de la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en présence de l'OFN ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) activé par l'acide oxalique ( $5 \times 10^{-3}$  M), sous différentes longueurs d'irradiation à savoir ; une lampe monochromatique émettant à 310 nm avec une puissance de 20 W, une lampe émettant à 365 nm monochromatique de puissance 125 W et la lampe polychromatique émettant entre 300 et 450 nm avec un maximum d'émission à 365 nm avec une puissance de 15 W. La figure V.24 rassemble les cinétiques de la photodégradation de la RhB.



**Figure V.24:** Influence de la source d'irradiation sur la photodégradation de la RhB

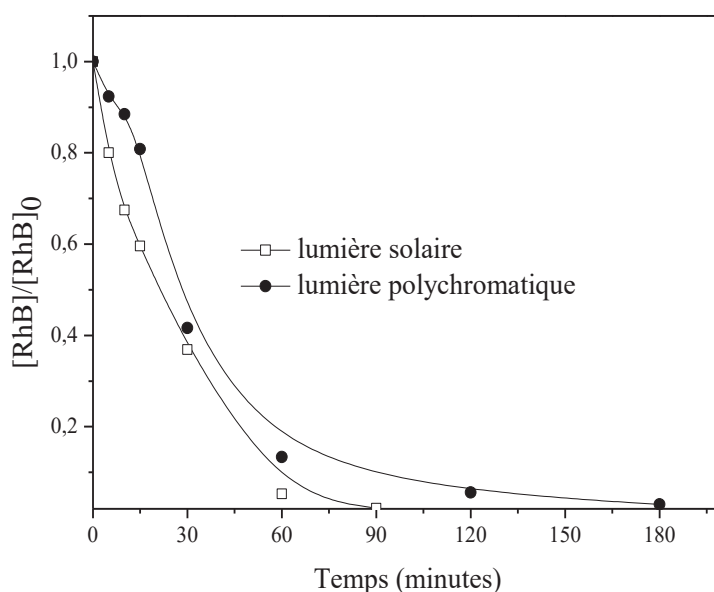
( $[\text{RhB}] = 4 \times 10^{-5}$  M,  $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{AO}] = 5 \times 10^{-3}$  M,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

La meilleure cinétique d'élimination de la RhB a été obtenue sous irradiation polychromatique à 365 nm (figure V.24). Les pourcentages d'élimination du colorant au bout de trois heures d'irradiation sont de 100 %, 85 % et 82 % pour les irradiations polychromatique (365 nm), à 365 nm en monochromatique et à 310 nm respectivement. Pour expliquer ce résultat, nous nous sommes basés sur les spectres d'émission des trois lampes. Comme la lampe polychromatique possède un spectre avec 50 nm de largeur de bande avec un maximum à 365 nm, elle émet dans le domaine d'absorption de la RhB (la bande principale de la RhB à 552 nm) par rapport aux deux autres qui émettent à 365 nm et à 310 nm. Par ailleurs, les pourcentages d'élimination de ce

colorant sous les deux autres lampes d'irradiations sont aussi importants à cause de l'absorbance des complexes de fer-oxalate à cette longueur d'onde d'émission [40].

#### V.4.7.2. Irradiation naturelle

La diversité des longueurs d'onde d'irradiation contenues dans le spectre solaire a une incidence sur le comportement photochimique du mélange en termes d'énergie des photons absorbés. Les complexes organiques de Fe(III), par un processus de transfert de charge libèrent des ligands dont la réactivité varie en fonction de la longueur d'onde d'émission. Dans le but de se rapprocher des conditions environnementales, nous avons exposé une solution de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) en présence de l'acide oxalique ( $5 \times 10^{-3}$  M) et de l'oxyde de fer naturel ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) à la lumière solaire, au niveau de la plateforme de notre laboratoire, au mois de Juin 2013. A ce jour, la température était autour de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  et l'intensité lumineuse moyenne égale à  $1.821 \text{ Mw cm}^{-2}$  à  $365 \text{ nm}$  (figure V.25).



**Figure V.25:** Influence de la lumière solaire sur la photodégradation de la RhB en présence de l'OFN et l'acide oxalique ( $[\text{RhB}] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{AO}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ )

L'application des rayonnements solaires avec le procédé de like-Fenton a amélioré la cinétique d'élimination de la RhB, d'où sa photodégradation totale a été obtenue au bout de 90 minutes ce qui correspond à 50% du temps d'irradiation en mode polychromatique. Cela est dû d'un côté à l'augmentation de l'activité des oxydes de fer dans le domaine du visible [41], et d'un autre côté,

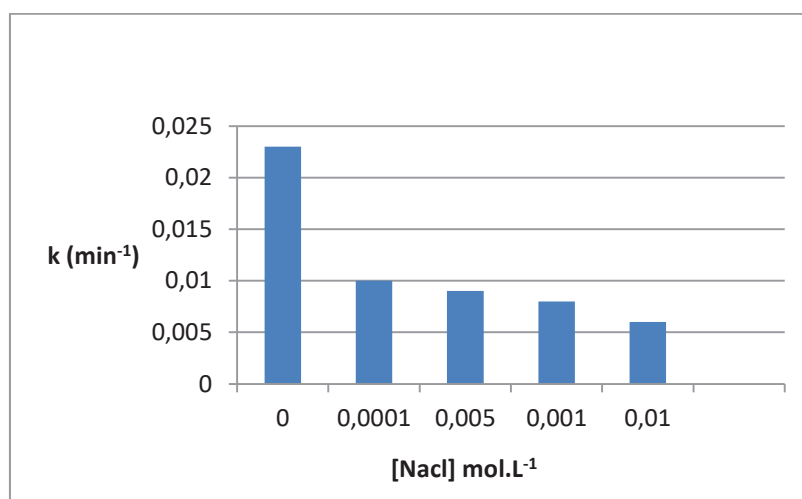
du fait que la lampe polychromatique émet dans l'UV et peu d'énergie dans le visible (300-450 nm) alors que le soleil à un spectre UV-Visible (290- 800 nm) [33].

#### V.4.8. Influence des ions inorganiques sur la photodégradation de la RhB par le procédé OFN/AO/UV

Les sels minéraux représentent une partie non négligeable de substances qui influent directement sur la qualité des eaux et par conséquent sur ses traitements. Les analyses physico-chimiques de l'eau ou des rejets ont souvent révélé la présence des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements.

##### V.4.8.1. Influence des ions chlorures

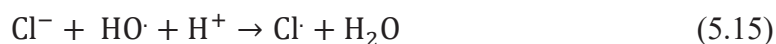
Pour évaluer l'influence des ions chlorures sur la cinétique de la photodégradation de la RhB, nous avons introduit ces ions en concentration croissante allant de  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, tout en maintenant les mêmes conditions expérimentales ( $[\text{RhB}] = 4 \times 10^{-5}$  M,  $[\text{OFN}] = 1$  g.L<sup>-1</sup>,  $[\text{AO}] = 5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>). L'histogramme de la figure V.26 représente la variation des constantes apparentes de vitesse en fonction de la concentration des ions chlorures.



**Figure V.26.** Influence des ions chlorures sur la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>) par le procédé OFN/AO/UV.

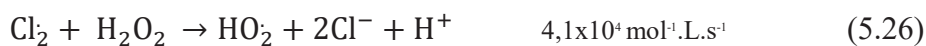
Les résultats de la figure V.26 révèlent que les ions chlorures ralentissent la cinétique de la photodégradation de la RhB, la vitesse de sa photodégradation diminue avec l'augmentation de

la concentration initiale de ces ions qui réagissent comme des piègeurs à radicaux hydroxyle avec une constante de  $3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  à pH entre 2 et 3 et forment des espèces radicalaires (Eq.5.15) [42]. Ces espèces formées sont moins réactives que les HO·, ils ont des constantes de vitesse d'oxydation des composés organiques de l'ordre de  $10^3$  à  $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour le radical Cl·.



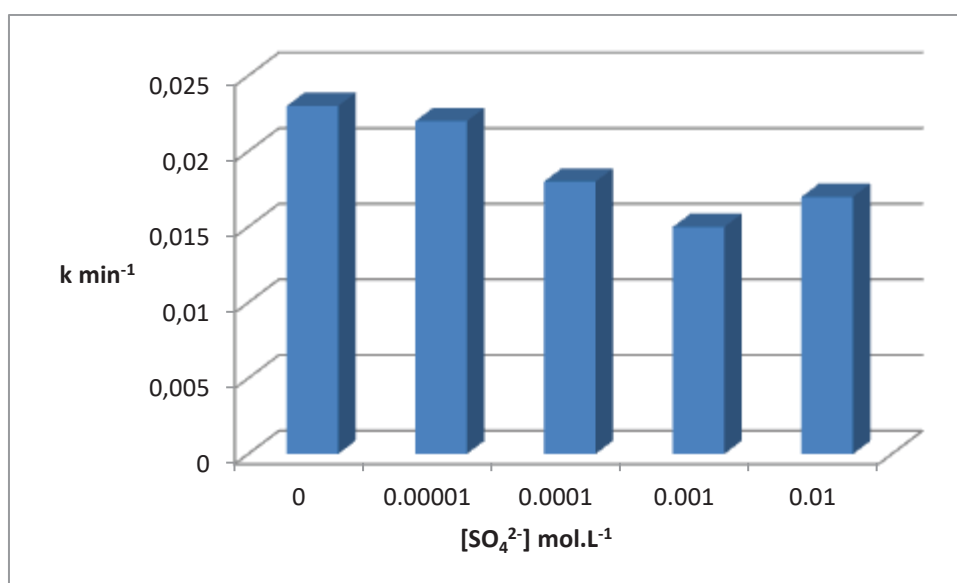
Par ailleurs, en solution aqueuse, les ions chlorures peuvent former un complexe avec les ions ferreux, ferrique (Eq.5.16- Eq.5.24) et le peroxyde d'hydrogène (Eq.5.25 et Eq.5.26).

Par ailleurs, en solution aqueuse, les ions chlorures peuvent former un complexe avec les ions ferreux, ferrique (Eq.5.16- Eq.5.24) et le peroxyde d'hydrogène (Eq.5.25 et Eq.5.26) [43], par conséquent, ils réduisent l'efficacité de la réaction de photo-Fenton qui exige la présence de ces deux réactifs [44].



#### V.4.8.2. Influence des ions sulfates

Une série d'expérience a été effectuée dans le but de voir l'influence des ions sulfates sur les cinétiques de la photodégradation de la RhB ( $4 \times 10^{-5}$  M) par le procédé OFN/AO/UV ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'histogramme représenté sur la figure V.27 montre la variation des constantes apparentes de vitesse en fonction de la concentration des ions sulfates.

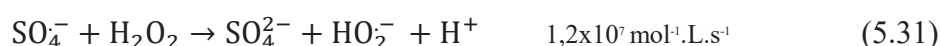


**Figure V.27.** Influence des ions sulfates sur la dégradation de la RhB par le procédé OFN/AO/UV.

D'après l'histogramme de la figure V.27, on observe que les ions sulfates n'ont pas d'effet sur la photodégradation de la RhB lorsque leurs concentrations est de  $10^{-5}$  M, tandis que, au-dessus de cette valeur, l'inhibition apparait et augmente avec l'augmentation de la concentration de ces ions. Comme avec les ions chlorures, l'inhibition des sulfates est aussi due à :

- i*)- la formation de complexes entre les ions ferreux, ferrique et les ions sulfate (Eq.5.27 – Eq.5.30) [43].
- ii*)- à la consommation du peroxyde d'hydrogène par ces ions (Eq.5.31) [45],
- iii*)- piégeage des radicaux hydroxyle ( $k = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Eq.5.32) et production du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , ce radical réagit avec les polluants organiques avec une constante de vitesse de l'ordre de  $10^6$  à  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [46].



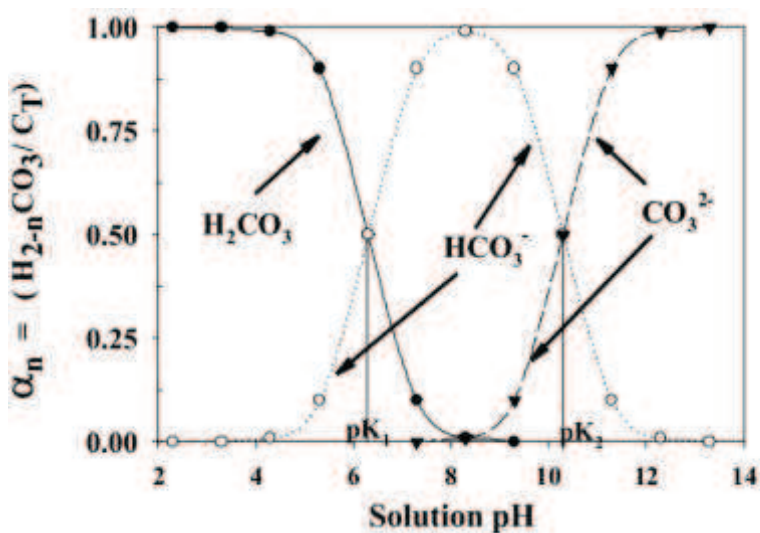


#### V.4.8.3. Influence des ions bicarbonate

Nous avons procédé de la même manière et dans les conditions opératoires similaires à l'étude de l'influence des ions chlorures et sulfates sur la dégradation photochimique de la RhB par le même procédé.

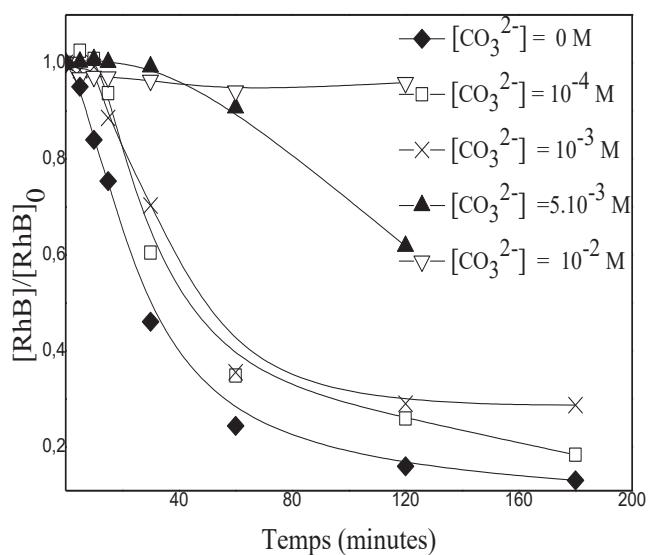
Le pH reste un paramètre important dans le cas des ions carbonates et bicarbonates, puisqu'il influe directement sur la prédominance de ces ions en solution aqueuse. Dans le milieu naturel, les carbonates sont moins présents que les ions hydrogénocarbonates ( $\text{pK}_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,2$ ) [47]. Les équations (Eq.5.33, Eq.5.34 et Eq.5.35) représentent la prédominance des carbonates et des bicarbonates selon le pH de la solution (figure V.28).





**Figure V.28:** Distribution des espèces de carbonate en fraction de carbonate total dissous par rapport au pH de la solution.

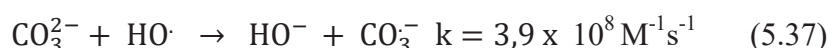
La figure V.29 représente les cinétiques de photodégradation de la RhB en présence des ions bicarbonates/carbonates avec des concentrations varient de  $10^{-5}$  M à  $10^{-2}$  M.



**Figure V.29.** Effet des ions bicarbonates sur la photodégradation de la RhB ( $[RhB]= 4 \times 10^{-5}$  M,  $[OFN]= 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[AO]= 5 \times 10^{-3}$  M).

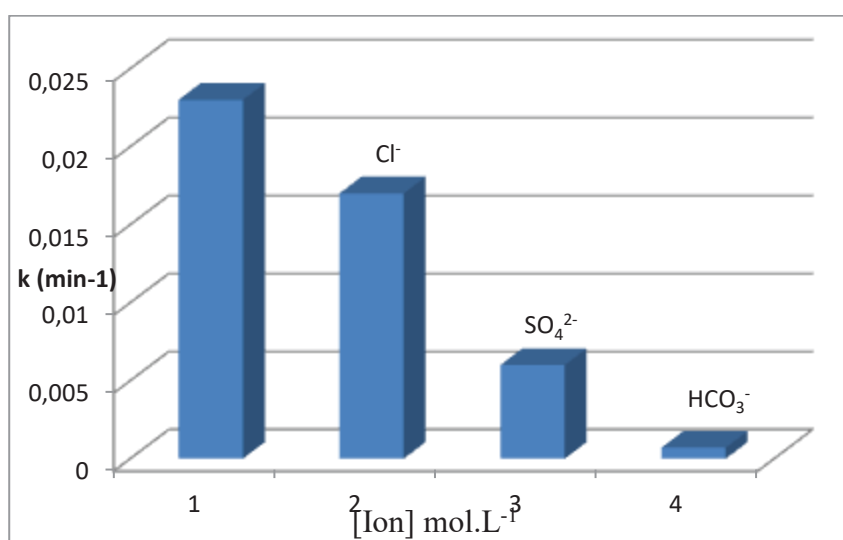
Lors de l'ajout des ions carbonates (figure V.29), le pH initial de la solution augmente de 2,6 à 7,9. Aux faibles valeurs de pH (pH correspond aux faibles concentrations des carbonates, qui ne dépasse pas un pH=3), les espèces prédominantes sont le CO<sub>2</sub> ou le H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Cependant à pH = 8, les espèces prédominantes sont les bicarbonates, dans ce cas-là, l'inhibition de la cinétique d'élimination de la RhB est due principalement à l'adsorption de ces ions sur la surface de l'oxyde de fer naturel chargé positivement au-dessous de son pHPZC qui est égal à 8,3, ce qui réduit le nombre de site actif pour le polluant. Cette inhibition est fortement renforcée avec l'augmentation de la concentration des ions bicarbonates dans la solution.

Par ailleurs, les ions carbonates et bicarbonates peuvent réagir avec les radicaux hydroxyle et forment des espèces radicalaires moins réactifs que ces derniers (Eq.5.36 et Eq.5.37).



#### V.4.10.4. Comparaison entre l'effet d'inhibition de différents ions

La figure V.30 représente les constantes apparentes de photodégradation de la RhB par le procédé oxyde de fer naturel/acide oxalique/UV, en présence de 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> des ions chlorures, sulfates et bicarbonate séparément. Le pourcentage d'inhibition dépend de la nature d'anions ajouté, l'ordre de cette inhibition est comme suit : SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < Cl<sup>-</sup> < HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



**Figure V.30:** Influence de différents anions inorganiques sur la photodégradation de la RhB par le procédé OFN/AO/UV.

Lors de la réaction de différents ions cités ci-dessus avec les radicaux hydroxyle, ils se forme le radical  $\text{Cl}^\cdot$  (Eq.5.15), le radicale  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  (Eq.5.32) et le radicale  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  (Eq.5.36 et Eq.5.37), ces derniers sont des oxydants forts. D'après les valeurs des potentiels d'oxydation de ces radicaux (tableau V.5), on observe une cohérence entre l'ordre d'inhibition et le potentiel d'oxydation de l'espèce. En effet, le radical qui possède le potentiel d'oxydation le plus élevé a la tendance la plus faible à inhiber la cinétique de photodégradation de la RhB.

Radical	$\text{HO}^\cdot/\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^-$	$\text{Cl}^\cdot/\text{Cl}^-$	$\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{CO}_3^{2-}$
$E^\circ$ (V)	2,8	2,6	2,5	1,85

**Tableau V.5.** Potentiels d'oxydation de radicaux ;  $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{Cl}^\cdot$  et  $\text{CO}_3^{\cdot-}$

D'une manière générale, deux facteurs principaux sont responsables de l'inhibition des réactions photocatalytiques en présence des ions inorganiques ; i- le piégeage des radicaux hydroxyle et la formation des espèces beaucoup moins actives, ii- l'adsorption de ces ions sur la surface des semiconducteurs. Cependant, d'un ion à un autre, la contribution de ces deux facteurs varie en raison de la différence d'affinité avec la surface des semiconducteurs et de leurs différente réactivité avec les radicaux hydroxyle.

## V.5. Conclusion

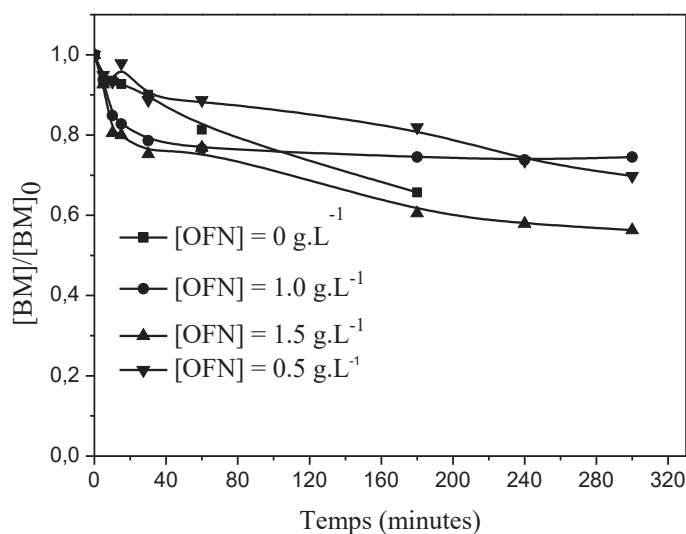
- Sous irradiation polychromatique, la photodégradation de la RhB est quasi nulle en présence de l'oxyde de fer naturel seul.
- La dissolution de l'oxyde de fer naturel à l'obscurité en présence de différents acides carboxyliques est négligeable.
- L'efficacité du procédé oxyde de fer naturel/acide carboxylique dépend de la nature de l'acide, elle est classée comme suit : succinique < tartrique < malonique < citrique < oxalique.
- L'acide oxalique forme un complexe avec l'OFN qui absorbe dans l'UV-Vis et forme des ions ferreux et des espèces oxydantes.
- La performance du procédé oxyde de fer naturel/acide oxalique a été évaluée, en étudiant l'influence de plusieurs paramètres sur le taux de décoloration de la RhB, de nombreux résultats sont mis en évidence :

- ✓ La concentration initiale de l'acide oxalique est un facteur essentiel affectant la cinétique de la photodégradation de la RhB. La concentration optimale est égale à  $5 \times 10^{-3}$  M.
- ✓ Le taux de décoloration de RhB augmente avec l'augmentation de la dose de l'oxyde de fer naturel jusqu'à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , au-delà de cette valeur, une inhibition du processus a été observée.
- ✓ La concentration des ions ferreux et du peroxyde d'hydrogène est liée étroitement à la concentration initiale de l'acide oxalique, une concentration élevée de celui-ci conduit à une production importante des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- ✓ Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus de la photodégradation de la RhB, les valeurs optimales des constantes apparentes de vitesse sont entre 2 et 4.
- ✓ La réaction photochimique de dégradation de la RhB nécessite l'aération du milieu en agitant.
- ✓ L'augmentation de la température affecte positivement la cinétique de dégradation de la RhB.
- ✓ L'inhibition totale de la cinétique de décoloration de la RhB en présence de *ter*-butanol, confirme que les entités responsables de cette réaction sont les radicaux hydroxyle.
- ✓ L'OFN non calciné reste plus efficace que les OFN calciné à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ✓ Le taux de minéralisation de la RhB est de 80 % au bout de 18 heures d'irradiation.
- ✓ La lumière solaire réduit le temps nécessaire pour la dégradation totale de la RhB par le procédé de like-photo-Fenton.
- ✓ L'addition des ions inorganiques tels que les bicarbonates, les chlorures et sulfates au milieu réactionnel, réduit d'une façon considérable les constantes apparentes de vitesse.

## Partie 2 : Le bleu de méthylène

### V.6.1. Photodégradation du BM en présence de l'oxyde de fer naturel

A travers l'étude de l'adsorption du BM sur l'oxyde de fer naturel, nous avons déterminé un temps d'agitation de 30 minutes, suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption. Pour l'étude photochimique, des solutions du BM ont été irradiées avec une lampe polychromatique (la longueur d'onde d'irradiation est comprise entre 300 et 450 nm), après agitation dans le noir pendant 45 minutes, en présence de différentes concentrations de l'oxyde de fer naturel (OFN);  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , à pH libre et à  $T = 20^\circ\text{C}$ . Les résultats que nous avons obtenus sont représentés sur la figure V.31.



**Figure V. 31.** Photodégradation du BM ( $10^{-5}$  M) en présence de différentes concentrations de l'OFN à  $\text{pH}_{\text{libre}} = 8,3$  et  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

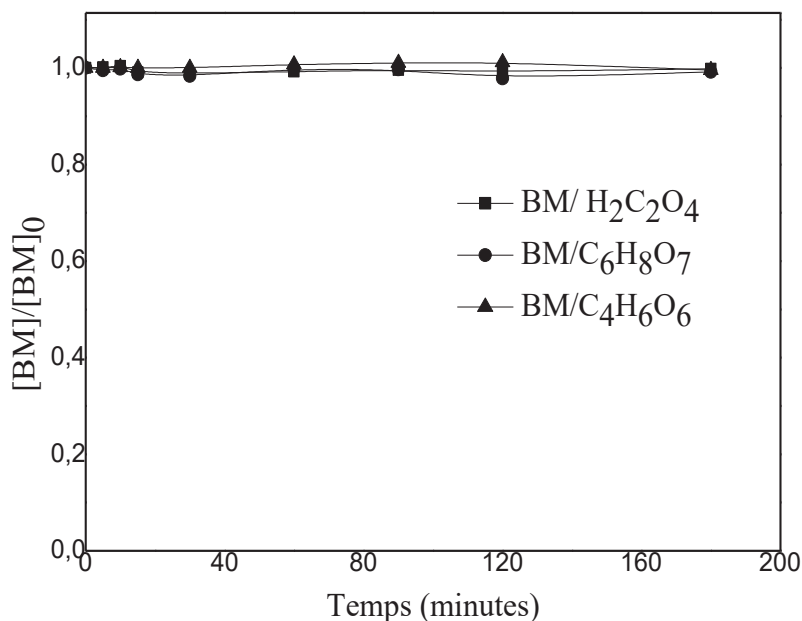
L'addition de l'OFN à une solution du BM n'améliore pas sa photodégradation, nous avons observé un ralentissement de la cinétique d'élimination pour une dose de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  et une légère accélération pour  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  et  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  (figure V.31). En effet, plusieurs auteurs ont étudié la photodégradation de différents polluants organiques en présence de l'hématite et ils ont prouvé l'inefficacité de cet oxyde de fer. Frank et Bard ont étudié l'oxydation photocatalytique de quelques polluants à la surface de  $\text{TiO}_2$  et de l'hématite, ils ont observé que le  $\text{TiO}_2$  est efficace pour l'oxydation des cyanides, ce qui n'est pas le cas avec l'hématite [48]. Kormann et collaborateurs n'ont observé aucune dégradation de l'acide chloroacétique avec le même oxyde de fer [49]. Par ailleurs, plusieurs travaux de recherches ont discuté la réactivité des oxydes de fer en présence des acides carboxyliques et la lumière UV [50] [51] [52], d'où un procédé de like-Fenton peut se créer en phase hétérogène et assurer la photodégradation de différents types de polluants organiques par la production des espèces oxydantes très réactives (radical hydroxyle) [15] [17] [53]. Nous avons suivi la dégradation du BM en présence de l'oxyde de fer naturel et différents acides carboxyliques sous différentes conditions.

## V.6.2. Photodégradation du BM en présence de différents acides carboxyliques

### V.6.2.1. Etude thermique du mélange BM/Acide carboxylique

Pour voir si il y a une réaction à l'obscurité entre le colorant et chaque acide carboxylique étudié, nous avons suivi en fonction du temps la variation de l'absorbance d'une solution aqueuse du

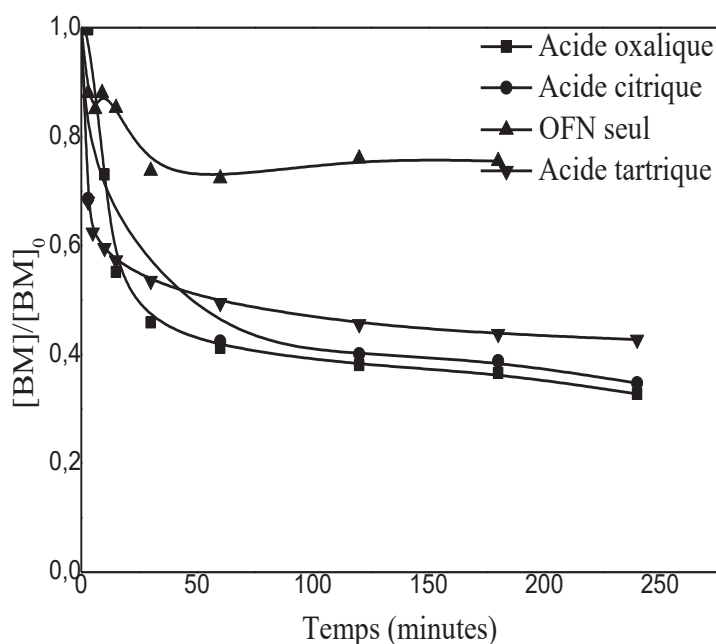
BM ( $10^{-5}$ M) en présence de  $4 \times 10^{-3}$  M de l'acide citrique, de l'acide tartrique et de l'acide oxalique séparément (figure V.32). Les résultats montrent que le BM ne subit à aucune oxydation thermique en présence de ces trois acides carboxyliques dans nos conditions opératoires.



**Figure V.32.** Etude thermique du mélange BM-acide carboxylique ( $(10^{-5}$  M- $4 \times 10^{-3}$  M).

### VI.6.2.2. Etude thermique du mélange BM/OFN/Acide carboxylique

Après avoir déterminé le pourcentage d'élimination du BM par adsorption sur l'OFN et d'assurer qu'il n'y a pas de réaction entre le colorant et chaque acide carboxylique à l'obscurité. Nous avons suivi en fonction du temps, les cinétiques d'élimination du BM en présence d'une suspension de l'OFN et les trois acides carboxyliques, pour cela, des suspensions du BM/OFN ( $[BM] = 10^{-5}$  M,  $[OFN] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ) ont été agitées, en présence de  $4 \times 10^{-3}$  M de l'acide citrique, de l'acide tartrique et l'acide oxalique séparément (figure V. 33).



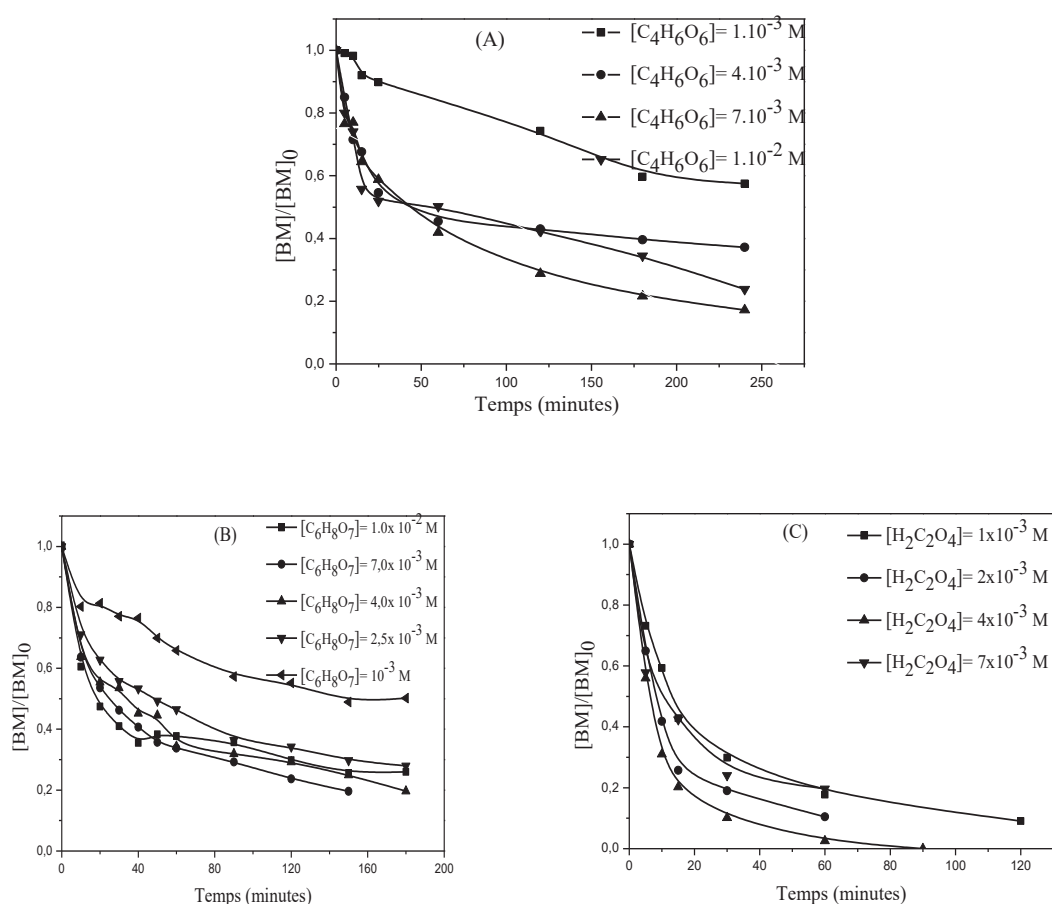
**Figure V.33.** Cinétique d'élimination du BM ( $10^{-5}$  M) en présence de l'OFN ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) et d'acide citrique, tartrique ou oxalique ( $4 \times 10^{-3}$  M),  $T= 20$  °C.

Il apparait clairement que l'addition des acides carboxyliques au milieu réactionnel a un effet positif sur la cinétique d'élimination du BM en présence de l'oxyde de fer naturel. Au bout de trois heures d'agitation, les pourcentages d'élimination du BM sont considérables, ils sont de 22%, 56 %, 62 % et 65 % pour l'OFN seul, l'OFN/acide tartrique, l'OFN/acide citrique et l'OFN/acide oxalique respectivement. La réactivité du procédé oxyde de fer/acide carboxylique est expliquée par la différence d'acidité entre les trois acides et de leurs capacités à former un complexe avec le Fe(III).

### V.6.2.3. Etude photochimique du BM/OFN/Acide carboxylique

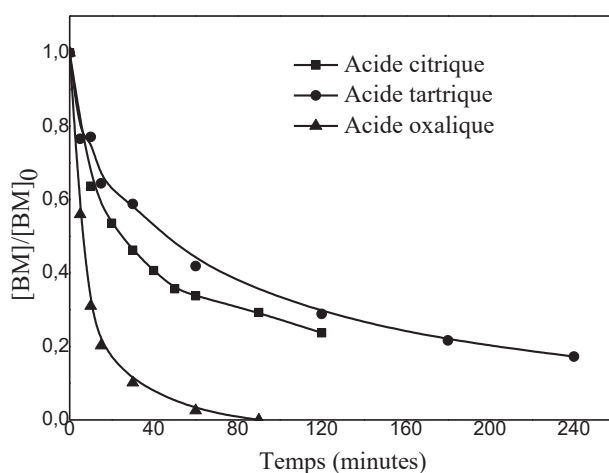
Nous avons suivi l'élimination du BM ( $10^{-5}$  M) en présence de l'oxyde de fer naturel ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) et les trois acides carboxyliques pour des concentrations allant de  $10^{-3}$  M à  $10^{-2}$  M. Les figures V.34. (A), (B) et (C) représentent les cinétiques de photodégradation du BM en présence de l'acide tartrique, de l'acide citrique et l'acide oxalique respectivement.





**Figure V.34.** Photodégradation du BM ( $10^{-5}$  M) en présence de l'OFN ( $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et différentes concentrations d'; (A) acide tartrique, (B) acide citrique, (C) acide oxalique à pH libre,  $T=20^{\circ}\text{C}$  et  $\lambda$  comprise entre 300 et 450 nm.

Les trois acides carboxyliques ont un effet accélérateur sur la cinétique de photodégradation du BM même à faibles concentrations. Cette accélération est expliquée par la formation des complexes; oxalate, citrate et tartrate et la production des ions de fer(II). Quel que soit la nature de l'acide étudié, le pourcentage d'élimination du BM croît avec l'augmentation de la concentration initiale de celui-ci jusqu'à une dose optimale ( $7 \times 10^{-3}$  M pour l'acide citrique et l'acide tartrique et  $4 \times 10^{-3}$  M pour l'acide oxalique), au-delà de ces doses, la cinétique de la photodégradation du BM est inhibée. En outre, les cinétiques d'élimination du BM sont lentes en présence de l'acide citrique et tartrique comparativement à celles obtenues en présence de l'acide oxalique. L'acide oxalique donne le meilleur rendement d'élimination du BM avec la plus faible concentration ( $4 \times 10^{-3}$  M) et la plus courte durée d'irradiation (90 minutes) (figure V.35).



**Figure V.35.** Comparaison entre les cinétiques de la photodégradation du BM ( $10^{-5}$  M) en présence de  $[OFN]= 1 \text{ g.L}^{-1}$  et de l'acide  $[citrique]=[tartrique]=7 \times 10^{-3}$  M et  $[oxalique]=4 \times 10^{-3}$  M

✓ **Approche cinétique**

Dans la majorité des réactions d'élimination des polluants organiques par photochimie, la loi cinétique du pseudo-premier ordre est applicable, Les constantes de vitesse ainsi que les coefficients de corrélation de la photodégradation du BM en présence de l'oxyde de fer naturel et les différents acides carboxyliques sont représentés sur le tableau V.6.

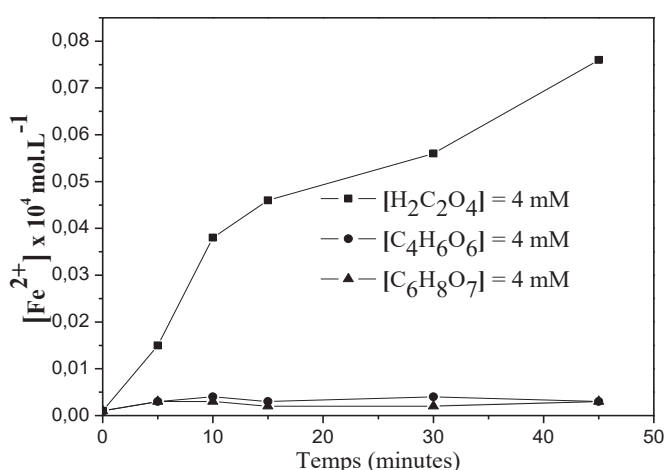
	Acide oxalique	Acide citrique	Acide tartrique
$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,1076	0,0129	0,0069
$R^2$	0,99	0,98	0,94

**Tableau V.6.** Constantes de vitesse et coefficients de corrélation pour l'élimination du BM en présence de l'OFN et différents acides carboxyliques.

✓ **Formation du fer**

L'acide oxalique est le meilleur pour la photodégradation du BM en présence de l'oxyde de fer naturel. Selon la littérature, la quantité du fer dissoute dans la solution est le facteur déterminant de la réactivité des acides carboxyliques en présence d'un oxyde de fer [1]. La figure V.36 illustre l'évolution de la concentration des ions Fe(II) en fonction du temps d'irradiation en présence de l'acide citrique, l'acide tartrique et l'acide oxalique. En effet, une quantité

négligeable de fer(II) a été obtenue en présence de l'acide citrique et l'acide tartrique, contrairement à l'acide oxalique, d'où nous avons observé une quantité appréciable de ce dernier, cela explique la faible efficacité d'acide citrique et tartrique par rapport à l'acide oxalique, du fait qu'une faible concentration en Fe(II) conduit à la formation d'une quantité insuffisante en radicaux hydroxyle pour la photodégradation du BM selon le mécanisme détaillé dans la page 149.

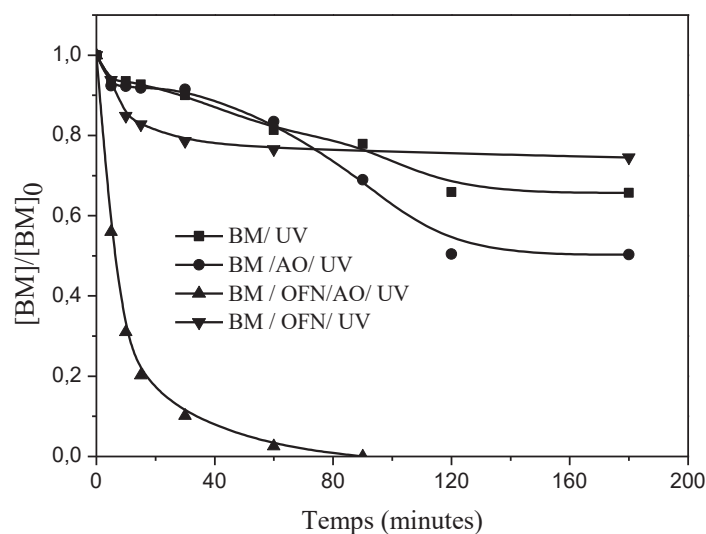


**Figure V.36.** Evolution de la concentration en Fe<sup>2+</sup> lors de la photodégradation du BM (10<sup>-5</sup> M) en présence de l'OFN (1 g.L<sup>-1</sup>) et différents acides carboxyliques T=20 °C.

L'étude préliminaire portant sur la réactivité de différents acides carboxyliques dans le procédé OFN/UV, nous a permis d'affirmer que l'acide oxalique est le plus efficace pour la dissolution de l'oxyde de fer naturel. Dans la suite, nous détaillerons l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la cinétique de photodégradation du BM par le procédé OFN/AO/UV.

### VI.6.3. Mise en évidence de l'efficacité du procédé OFN/AO/UV

Pour mettre en évidence la contribution de la photolyse directe du BM, la photooxydation en présence de l'acide oxalique et la photocatalyse en présence de l'OFN. Nous avons réuni les différentes cinétiques de dégradation d'une solution aqueuse du BM (10<sup>-5</sup> M), obtenues par les différentes voies citées ci-dessus. La température du milieu a été fixée à 20 °C, la longueur d'onde d'irradiation est comprise entre 300 et 450 nm (figureV.37).



**Figure V.37.** Cinétique de dégradation du BM ( $10^{-5}$  M) sous différentes conditions,  $[\text{OFN}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{AO}] = 4 \text{ mM}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda$ : (300-450) nm.

La meilleure cinétique de photodégradation du BM a été obtenue en présence de l'oxyde de fer et l'acide oxalique ensemble. Le tableau V.7 présente les pourcentages d'élimination du BM par les différents systèmes au bout de 90 minutes.

Procédé	Photolyse directe	BM/AO/UV	BM/OFN/UV	BM/OFN/AO/UV
% de dégradation	22	31	22	100

**Tableau V.7.** Pourcentage de dégradation du BM sous différents conditions

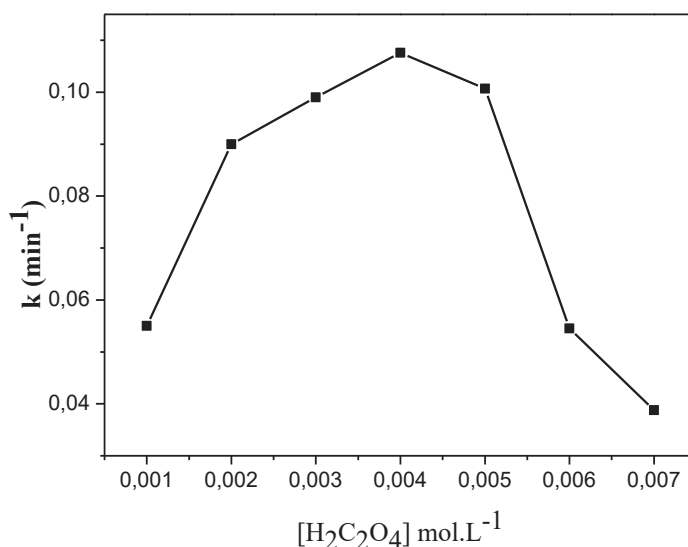
Au bout de 90 minutes d'irradiation, le BM est totalement dégradé par le procédé OFN/AO/UV, la constante apparente de vitesse est égale à  $0.1076 \text{ min}^{-1}$ . Le procédé like-photo-Fenton en phase hétérogène a été créé en présence de l'oxyde de fer naturel et de l'acide oxalique induisant la formation des espèces réactives et la dégradation du BM (mécanisme page 149).

### VI.6.3.1. Influence des paramètres physico-chimique sur la photodégradation du BM par le procédé OFN/AO/UV

#### VI.6.3.1.1. Influence de la concentration initiale de l'acide oxalique

La concentration initiale de l'acide oxalique a un effet majeur dans les procédés de like-Fenton en phase hétérogène générés par le couplage d'un oxyde de fer et de l'acide oxalique. Pour

examiner l'influence de ce paramètre sur la cinétique de photodégradation du BM par le système OFN/AO/UV, nous avons irradié une suspension du BM ( $10^{-5}$  M) et de l'OFN ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) en présence de différentes concentrations en acide oxalique allant de  $10^{-3}$  M à  $8 \times 10^{-3}$  M. La figure V.38 représente la variation de la constante apparente de l'élimination du BM en fonction de la concentration initiale de l'acide oxalique.



**Figure V.38.** Influence de la  $[AO]_0$  sur la photodégradation du BM ( $10^{-5}$  M) en présence de l'OFN ; Variation de  $K_{app}$  en fonction de  $[AO]_0$

L'augmentation de la concentration initiale d'acide oxalique accélère la cinétique de la photodégradation du BM, la constante apparente de vitesse augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de celui-ci jusqu'à  $4 \times 10^{-3}$  M, au-delà de cette valeur nous remarquons une inhibition. En effet, l'excès en acide oxalique va occuper les sites d'adsorption à la surface de l'oxyde de fer naturel et entre en compétition avec le BM sur les radicaux hydroxyle, ainsi que la diminution du pH du milieu minimise la réactivité du procédé de like-Fenton. Donc, pour la suite de notre étude, la concentration de l'acide oxalique est fixée à  $4 \times 10^{-3}$  M.

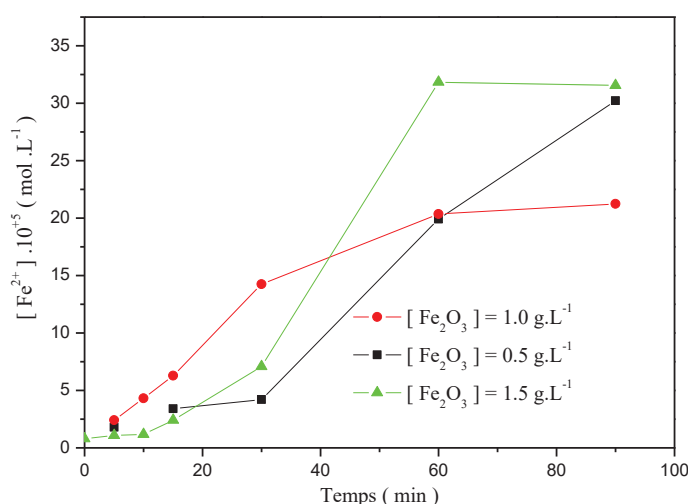
#### VI.6.3.1.2. Influence de la dose de l'OFN

L'influence de la concentration initiale de l'OFN sur la cinétique de la photodégradation du BM ( $10^{-5}$  M) par le procédé OFN/AO/UV a été étudiée dans l'intervalle de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ . Les constantes apparentes sont de  $0,100 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,97$ ), de  $0,107 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,99$ ) et de  $0,09 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,99$ ) pour  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  et  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  de l'OFN respectivement, cela indique que la

cinétique de disparition du BM n'est que très peu affectée par la variation de la dose de l'OFN. Plusieurs travaux de recherche ont été publiés sur l'effet de ce paramètre sur l'élimination des polluants par photocatalyse et des résultats similaires à notre travail ont été rapportés [54] [55]. En outre, une dose optimale du catalyseur est nécessaire afin d'obtenir une excellente dégradation, tout excès a un effet négatif parce qu'il peut avantager l'agrégation des particules et inhiber la transmission des photons.

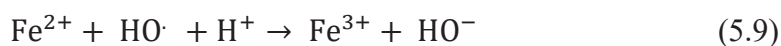
### ✓ Formation du fer

Les ions ferreux possèdent un rôle indispensable dans les procédés de like-Fenton. Pour voir la relation entre la concentration de ces ions et le taux de photodégradation du BM lorsqu'on fait varier la dose d'OFN, nous avons suivi leur évolution en fonction du temps d'irradiation pour les différentes doses de l'OFN. Les résultats obtenus sont représentés sur la figureV.39



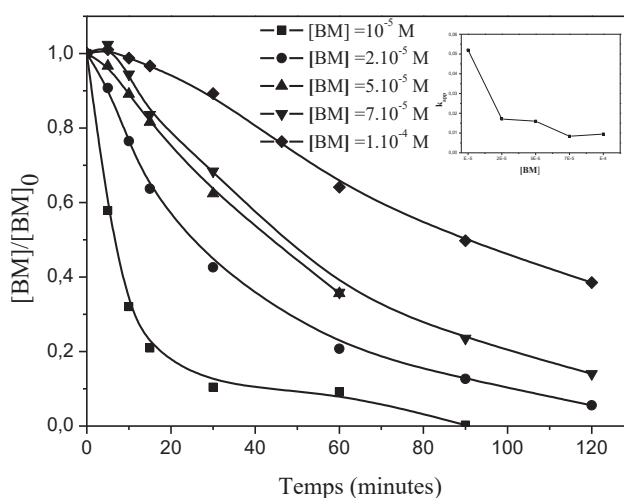
**Figure V.39:** Evolution de la concentration de Fe<sup>2+</sup> lors de la photodégradation du [BM] = 10<sup>-5</sup> M par le procédé OFN/AO/UV : Variation de [OFN].

La concentration des ions Fe<sup>2+</sup> augmente avec l'augmentation de la concentration de l'OFN, Cependant, la meilleure dégradation du BM a été obtenue pour 1g.L<sup>-1</sup> de ce dernier, cela peut s'expliquer par le piégeage des radicaux hydroxyle par l'excès de Fe<sup>2+</sup> dans la solution [22] [23] (Eq.5.91)



### VI.6.3.1.3. Influence de la concentration initiale du BM

Dans le but d'analyser l'influence de la concentration initiale du polluant dans les effluents à traiter sur l'efficacité du procédé photocatalytique, nous avons varié la concentration du BM de  $10^{-5}$  M à  $10^{-4}$  M, tout en gardant la concentration en oxyde de fer naturel et en acide oxalique fixe ( $[OFN]= 1\text{g.L}^{-1}$ ,  $[AO]=4$  mM). La figure V.40 et celle en insertion représentent respectivement les cinétiques d'élimination du BM et l'évolution des constantes apparentes en fonction de la variation de sa concentration initiale de celui-ci.



**Figure V.40** Influence de la  $[BM]_0$  sur sa photodégradation ( $[AO]= 4$  mM,  $[OFN]= 1$  g.L $^{-1}$ ,  $\lambda$ : 300-450 nm). En insertion: Variation des  $k_{app}$  en fonction de la concentration initiale du BM.

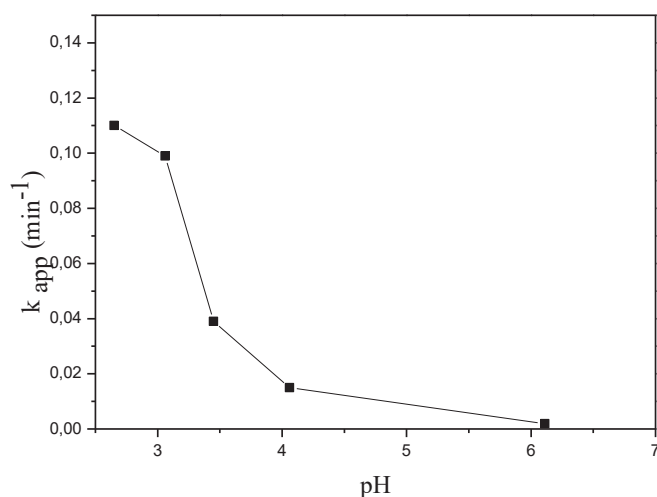
Pour le domaine de la concentration étudiée, la loi cinétique du pseudo premier ordre est toujours applicable. Nous observons dans l'insertion de la figure V.40 que les constantes apparentes diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Plusieurs raisons ont été proposées pour expliquer ce résultat qui est en accord avec de nombreux résultats rapportés sur la dégradation photocatalytique des polluants par le procédé de like-photo-Fenton créé par les oxydes de fer et l'acide oxalique [8] [15] ;

- i- lorsque la concentration du polluant augmente et la quantité des radicaux hydroxyle est toujours la même.

- ii- dans le procédé de like-Fenton, une concentration élevée en polluant réduit la pénétration des photons dans la solution et conduit à la réduction de la production des radicaux hydroxyle [33],
- iii- plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des photoproduits le sera, ce qui va engendrer une compétition entre tous ces composés sur les espèces oxydantes et minimisera l'efficacité de ce processus [56] [57] [58].

#### VI.6.3.1.4. Influence du pH

Les effluents issus des industries textiles sont généralement rejetés à différents pH. Ce paramètre a un effet essentiel dans les procédés de traitement des eaux usées [59]. Dans le procédé de like-Fenton, le pH du milieu joue un rôle primordial, il influe sur la spéciation des complexe fer-oxalate. Pour déterminer l'influence de ce paramètre sur l'efficacité de ce procédé, nous avons suivi la photodégradation d'une solution du BM ( $10^{-5}$  M) en présence d'une suspension de l'oxyde de fer naturel et de l'acide oxalique ( $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{AO}] = 4 \text{ mM}$ ) sous irradiation polychromatique ( $\lambda$ : 300-450 nm), tout en modifiant le pH initial de 2 à 6 par ajout soit de l'acide perchlorique ou de l'hydroxyde de sodium. Les résultats que nous avons obtenus sont représentés sur la figure V.41.



**Figure V.41** Influence du pH initial sur la photodégradation du BM ( $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{AO}] = 4 \text{ mM}$ ,  $\lambda$ : 300–450 nm,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

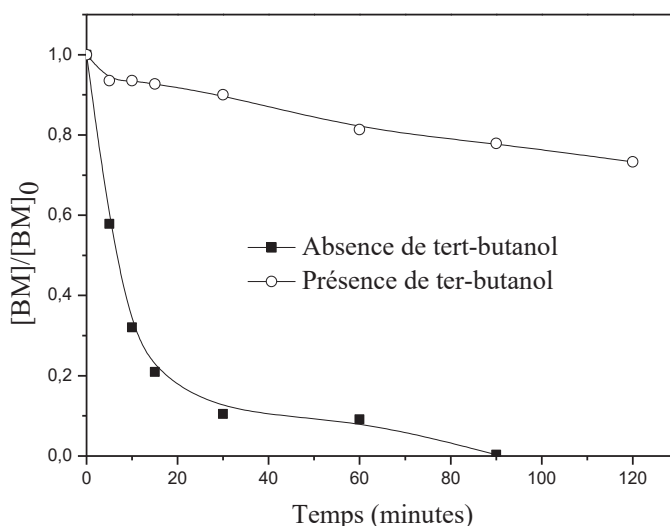
Les cinétiques de la photodégradation du BM en présence de l'OFN et de l'acide oxalique sont significativement influencées par le pH initial de la solution. L'évolution des constantes



apparentes en fonction du pH initial montre bien cette dépendance (figure V.41). En effet, selon le pH de la solution, les différentes espèces de complexe fer/oxalate n'apparaissent pas avec la même activité. La meilleure dégradation du BM a été obtenue aux alentours de pH 3, à ce pH, les espèces prédominantes de fer/oxalate sont  $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_2]^-$  et  $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  qui sont les plus actives photochimiquement, ce qui assure la formation d'une quantité importante de radicaux hydroxyle [16]. Quand le pH de la solution passe à environ 4, les constantes apparentes sont significativement réduits, à cause de la faible activité des principaux espèces présentes à cet intervalle de pH qui sont  $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)]^+$  [60]. Une fois, le pH est supérieur ou égal à 6, la cinétique de la photodégradation du BM est totalement inhibée, cela est dû à la formation des hydroxydes ferreux et ferriques sous forme de  $\text{Fe(OH)}_2$  et  $\text{Fe(OH)}_3$ . Donc, le pH initial de la solution a une grande influence sur la photodégradation du BM par le procédé OFN/AO/UV.

#### VI.6.3.1.5. Influence du *ter*-butanol

Les alcools sont connus par leurs réaction comme piège à radicaux hydroxyle. Dans ce travail, 2 % du *ter*-butanol a été utilisé pour mettre en évidence la contribution de ces derniers dans le processus de photodégradation du BM ( $10^{-5}$  M) par le système OFN/AO/UV.

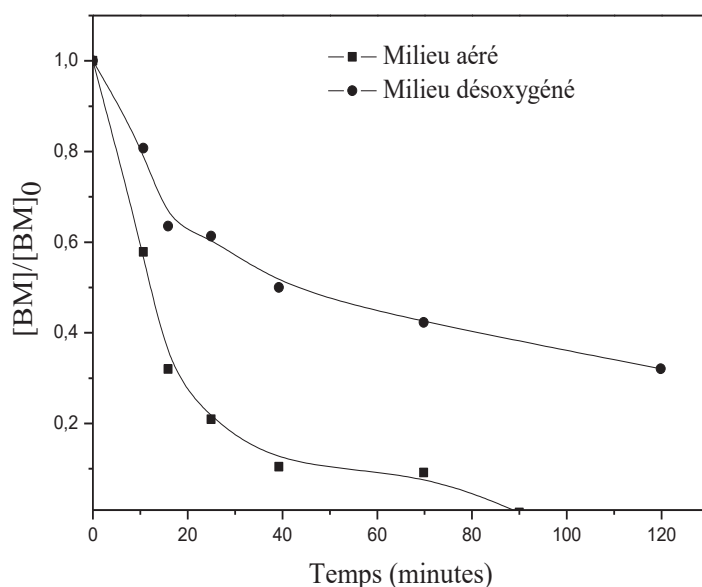


**Figure V.42** Mise en évidence de la contribution des radicaux hydroxyle dans le mécanisme de photodégradation du BM ( $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{AO}] = 4 \text{ mM}$ ,  $\lambda : (300-450 \text{ nm})$ ).

Les résultats obtenus montrent que la photodégradation du BM est totalement inhibée en présence de *ter*-butanol, ce qui confirme que le processus photocatalytique est assuré par voie radicalaire, plus précisément par les radicaux hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ).

### VI.6.3.1.6. Influence de l'oxygène

Dans le but d'illustrer l'influence de l'aération du milieu sur la cinétique de la photodégradation du BM par le procédé OFN/AO/UV. Une solution de celui-ci a été irradiée en absence de l'oxygène (barbotage par l'azote). La figure V.43 réunie les cinétiques de la photodégradation du BM en milieu aéré et désoxygéné.

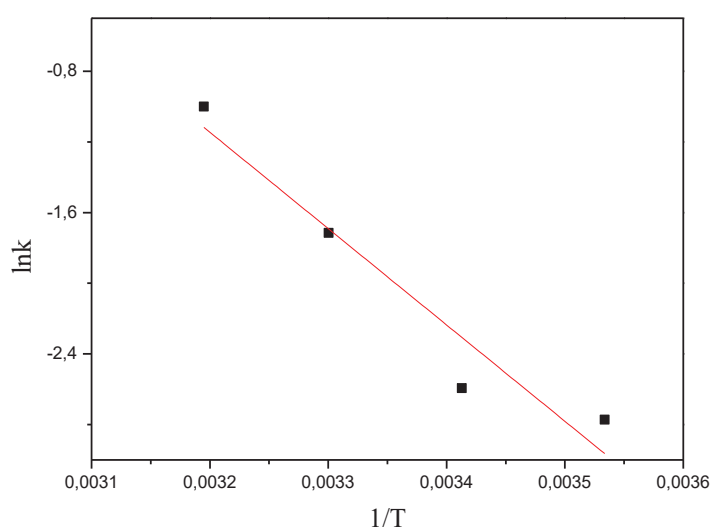


**Figure V.43.** Influence de l'oxygène sur la photodégradation du BM par le procédé OFN/AO/UV ( $[OFN]=1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[AO]=4 \text{ mM}$ ,  $\lambda:300\text{-}450 \text{ nm}$ ).

La cinétique de photodégradation du BM est ralentie en milieu désoxygéné. En effet, au bout de 90 minutes, le pourcentage d'élimination du BM est de 100 % en milieu aéré alors qu'il est de 67% en désoxygéné. Selon le mécanisme réactionnel décrit en détail dans la page 119, En absence d'oxygène, le radical ion super oxyde ne se forme pas, par conséquent le peroxyde d'hydrogène ne se forme pas, d'où la formation des radicaux hydroxyle est nulle. Par ailleurs le barbotage d'azote permet de réduire considérablement la concentration de l'oxygène, mais ne permet pas sa suppression totale du milieu, ce qui peut expliquer l'inhibition partielle de la cinétique de la photodégradation du BM en milieu désoxygéné.

### VI.6.3.1.7. Influence de température

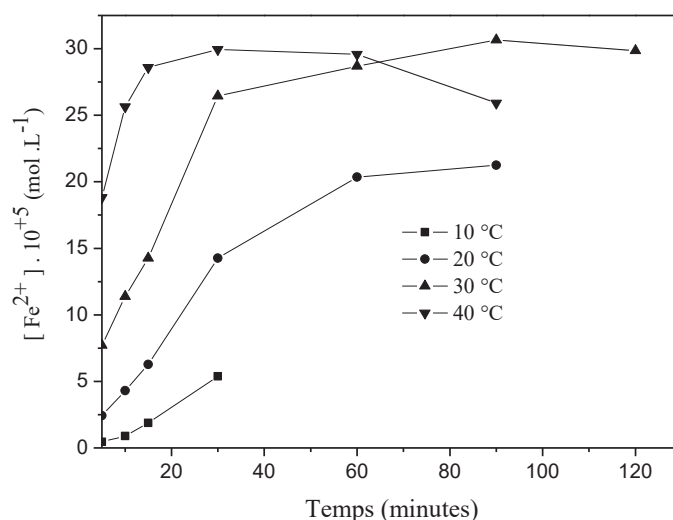
Plusieurs travaux ont montré que la vitesse d'une réaction photocatalytique croît avec l'augmentation de la température [61] [62]. Dans ce travail, nous avons examiné dans les mêmes conditions opératoires ( $[OFN]= 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[AO]= 4 \text{ mM}$ ,  $\lambda :300\text{-}450 \text{ nm}$ ) l'effet de différentes températures,  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  sur la photodégradation du BM ( $10^{-5} \text{ M}$ ). Les résultats obtenus montrent que les constantes apparentes augmentent avec l'augmentation de la température de la solution, la loi d'Arrhenius a été appliquée et l'énergie apparente d'activation  $E_a = 45,31 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .



**Figure V.44** Influence de la température sur la photodégradation du BM ( $[OFN] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[AO]= 4 \text{ mM}$ ,  $\lambda:300\text{--}450 \text{ nm}$ ): Variation de  $\ln k = f(1/T)$

#### ✓ Formation du fer

Lors de la photodégradation du BM à différentes températures, nous avons suivi la variation de la concentration des ions Fe(II) en fonction du temps d'irradiation. Les résultats que nous avons obtenus sont représentés sur la figure V.45.



**Figure V.45.** Evolution de la  $[Fe^{2+}]$  lors de la photodégradation du BM par le procédé OFN/AO/UV : Variation de la température du milieu.

La quantité des ions  $Fe^{2+}$  dissoute croît avec l'augmentation de la température de la solution ainsi que la dissolution de l'OFN en présence de l'AO est d'autant plus rapide quand la température augmente. Deux causes principales sont responsables de l'amélioration des cinétiques d'élimination du BM lorsque la température du milieu réactionnel augmente;

- i-* l'augmentation de la collision entre les molécules de la solution,
- ii-* la formation supplémentaire des ions ferreux [63] [6] [64] [10] et la favorisation de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. En effet, Lee et al. [65] ont étudié la décomposition du  $H_2O_2$  à différentes températures et ont trouvé que le taux de décomposition augmente de façon exponentielle de 30 °C à 50 °C.

Ce qui peut améliorer d'avantage la photodégradation du polluant. Dans la plupart des réactions chimiques, une augmentation de la température conduit à une augmentation de la constante de vitesse et l'accélération de la production d'espèces radicalaires et leurs réactions avec les molécules dans le milieu.

#### VI.6.3.1.8. Influence de la source d'irradiation

Dans les procédés de dégradation photocatalytiques des polluants organiques, la nature de la source d'irradiation a un impact important sur le rendement de la réaction. Pour étudier

l'influence de ce paramètre sur l'efficacité du procédé OFN/AO/UV, nous avons irradié une solution du BM ( $10^{-5}$  M), en présence de l'OFN ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) et de l'AO (4 mM), sous différents types de lampe d'irradiation ; deux lampes monochromatiques, la première émettant principalement à 310 nm et l'autre à 365 nm et la lampe polychromatique émettant de 300 nm à 450 nm et sous irradiation solaire (plate-forme solaire du laboratoire LSTE).

Les cinétiques de la photodégradation du BM sont décrites par la loi cinétique du pseudo premier ordre. Les constantes apparentes ( $k_{\text{app}}$ ), les coefficients de corrélation, ainsi que les intensités lumineuses de différentes sources d'irradiation sont rassemblés dans le tableau V.8

Source d'irradiation	310	365	300-450	Lumière solaire
Intensité lumineuse ( $\text{mW cm}^{-2}$ )	0,18	2,5	0.45	1,967
k ( $\text{min}^{-1}$ )	0.071	0.033	0.107	0.173
R <sup>2</sup>	0.96	0.91	0.99	0.97

**Tableau V.8.** Constantes apparentes de la photodégradation du BM, coefficient de corrélation et intensités lumineuses des différentes sources d'irradiation.

Les constantes apparentes montrent que le processus de la photodégradation du BM est plus efficace sous irradiation solaire que sous irradiation artificielle. Cette efficacité est due à :

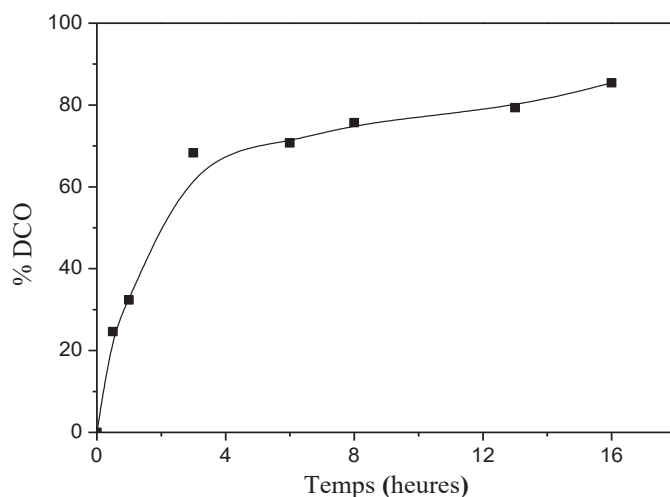
- i- la largeur du spectre solaire par rapport à celle des lampes (mono 365 nm, poly 300-450 nm, mono 310 nm) [66] [33].
- ii- l'augmentation de l'activité des oxydes de fer de nature hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sous irradiation solaire [41].

Par ailleurs, en comparant les différentes sources d'irradiation artificielle, la lampe polychromatique est la plus efficace, ceci peut s'expliquer par l'intensité du flux émis par cette lampe qui est plus importante que celle de la lampe monochromatique à 310 nm, cependant pour la lampe de 365 nm, bien que son intensité lumineuse est plus forte que la polychromatique, elle est moins efficace, cela est due probablement à la largeur du spectre d'émission de la lampe polychromatique.

#### VI.6.3.1.9. Minéralisation du BM

La mesure de la demande chimique en oxygène a été effectuée afin de vérifier la minéralisation du BM par le procédé OFN/AO/UV ( $[\text{BM}] = 10^{-5}$  M,  $[\text{OFN}] = 1\text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{AO}] = 4\text{ mM}$ ,  $\lambda$ : 300-450

nm, T= 20 °C et à  $pH_{libre}= 2,67$ ). Les résultats que nous avons obtenus sont représentés sur la figure V.46.



**Figure V. 46.** Evolution du taux d'abattement de la DCO lors de l'élimination du BM par le procédé OFN/AO/UV.  $[BM]= 10^{-5}$  M,  $[OFN]= 1g.L^{-1}$ ,  $[AO]= 4$  mM,  $\lambda: 300-450$  nm.

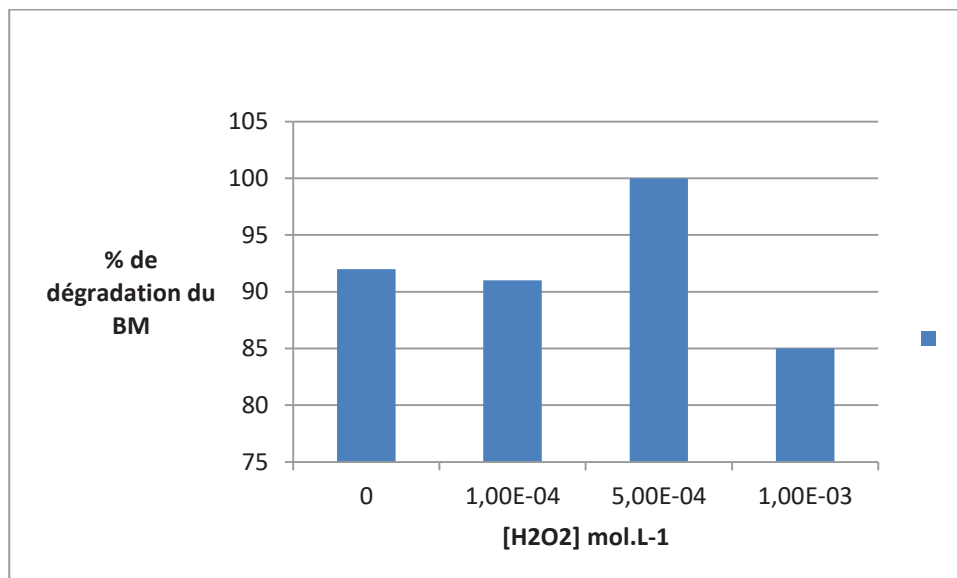
Il ressort de la figure V.46 que la cinétique de minéralisation du BM est très lente par rapport à sa cinétique de décoloration. En effet, elle est un peu rapide au début du traitement (durant les trois premières heures), puis elle ralentit. Au début du traitement, le polluant et ses dérivés aromatiques sont facilement oxydés par les radicaux hydroxyle pour donner des composés aliphatiques (acides carboxyliques). Ensuite, les acides carboxyliques et les complexes de fer formés avec ces acides sont très stables, ils résistent bien à l'oxydation par les radicaux hydroxyle. Par ailleurs, plusieurs travaux ont été rapportés sur la dégradation de différentes molécules organiques par le procédé Photo-Fenton [67] [68] [69], ils ont démontré que l'oxydation par les radicaux hydroxyle génère la formation des acides carboxyliques.

Le pourcentage de minéralisation du BM est de 85%, ce résultat est une bonne démonstration de l'efficacité du procédé OFN/AO/UV. Du fait que le reste de la matière organique est sous forme d'acide carboxylique qui existe déjà dans l'environnement.

#### VI.6.3.1.10. Influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène

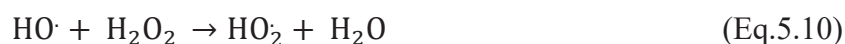
Le peroxyde d'hydrogène est un intermédiaire essentiel dans le procédé de like-photo-Fenton. Dans le but d'examiner l'effet de sa concentration initiale sur la photodégradation du BM, nous

avons irradié une solution de celui-ci diluée à  $10^{-5}$  M en présence de différentes doses de peroxyde d'hydrogène ( $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  mol.L $^{-1}$  et  $10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) et une suspension de l'oxyde de fer naturel-acide oxalique ([OFN]= 1 g.L $^{-1}$ , [AO]=  $4 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ).



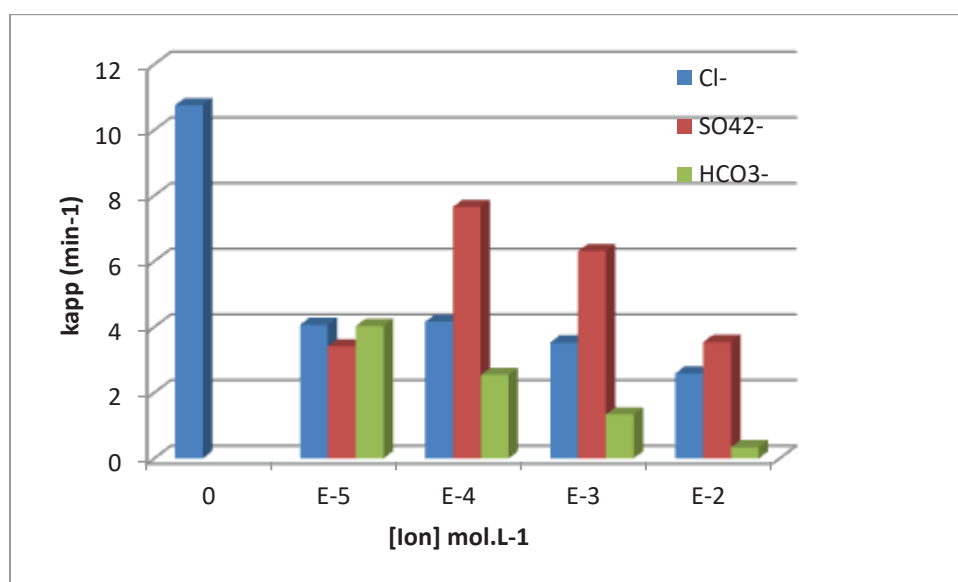
**Figure V.47.** Effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène sur la photodégradation du BM par le procédé OFN/AO/UV, [BM] =  $10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ , [OFN] = 1 g.L $^{-1}$ , [OA] = 4 mM et  $\lambda$ : 300-450 nm: Pourcentage de dégradation au bout de 20 minutes d'irradiation.

L'histogramme de la figure V.47 représente les pourcentages d'élimination du BM au bout de 20 minutes d'irradiation. Il montre qu'une concentration en H $_2$ O $_2$  égale à  $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$  n'a pas d'effet sur la cinétique de photodégradation de ce dernier. Cependant, une dose de  $5 \times 10^{-4}$  mol.L $^{-1}$  l'accélère significativement (élimination totale). Cette accélération du système étudié est attribuée à la production supplémentaire des radicaux  $\bullet$ OH qui se forme à partir de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les différentes espèces de fer présentes en solution ou en surface (Fe $^{2+}$ , FeII(C $_2$ O $_4$ ) $_2^{2-}$ ...). Ensuite, le pourcentage de dégradation diminue à cause du piégeage des radicaux hydroxyle en présence de forte concentration du peroxyde d'hydrogène et la production des radicaux HO $_2$  qui sont beaucoup moins actives que les radicaux  $\bullet$ OH [65] (Eq.5.10 et Eq.5.38).



### VI.6.3.1.11. Effet des ions inorganiques

Les eaux usées de l'industrie contiennent généralement des colorants et une variété de composés organiques et inorganiques. Cette composition dépend de la nature de l'effluent et de site où on a effectué les prélèvements. Pour montrer l'effet de ces ions sur la cinétique de la photodégradation du BM par le procédé OFN/AO/UV. Une solution du BM ( $10^{-5}$  M) a été irradiée sous lumière polychromatique, en présence de l'OFN ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) et de l'AO (4 mM) à pH naturel et température égale à  $20^{\circ}\text{C}$ , en ajoutant l'ion inorganique à tester avec des concentrations allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  M. L'histogramme de la figure V.48 représente la variation de la constante apparente de vitesse pour les ions chlorures, sulfates et bicarbonates.



**Figure V.48.** Influence des ions inorganiques sur la photodégradation du BM ( $10^{-5}$  M) par le procédé OFN/AO/UV: Variation des constantes apparentes de vitesse.

Les ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  ont un effet inhibiteur sur la cinétique de photodégradation du BM. En effet, même pour une faible concentration en ions, on remarque une diminution de la constante cinétique de la photodégradation, le taux d'inhibition est d'autant plus important quand la concentration de ces ions augmente. Plusieurs auteurs ont discuté l'inhibition des réactions photocatalytiques à cause de l'ajout de différents ions inorganiques au milieu réactionnel, ils ont lié cette inhibition au fait que,

- i- les espèces inorganiques forment un écran limitant les interactions entre le polluant à dégrader et le photocatalyseur [37],



- i- pour les trois ions étudiées, le pH de la solution est inférieur à 8,3 (pH du point de charge zéro de l'OFN), donc ces ions chargés négativement vont occuper les sites actifs du catalyseurs qui sont chargés positivement [70], piégeage de radicaux hydroxyle par ces ions.

Par ailleurs, le pourcentage d'inhibition de la photodégradation du BM dépend de la nature de l'ion ajouté. Pour une concentration d'ion égale à  $10^{-2}$  M par exemple, l'ordre de classement est comme suit:  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{HCO}_3^-$ . Ce classement d'inhibition peut s'expliquer par la modification du pH des solutions à cause de l'addition de certains ions inorganiques, tels que les ions  $\text{HCO}_3^-$ , qui font augmenter le pH de 2,65 à 7,69 et 9, 47 lorsque leurs concentrations passe de  $10^{-5}$  M à  $10^{-2}$  M respectivement. Ce qui défavorise la réaction de photo-like-Fenton.

### V.7. Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'activité photocatalytique de notre minéral naturel sur le bleu de méthylène.

- ✓ La réactivité thermique de l'OFN en présence des acides poly-carboxyliques vis à vis du colorant, résulte de la formation de complexe entre l'oxyde de fer et l'acide.
- ✓ L'efficacité du système OFN/Acide carboxylique dépend de la nature de l'acide utilisé, les irradiations polychromatiques améliorent significativement le rendement de ce système.
- ✓ La grande quantité de fer dissoute a été obtenue en présence de l'acide oxalique, par conséquent, ce dernier montre une forte performance dans le système OFN/carboxylate par rapport à l'acide citrique et l'acide tartrique, que ce soit à l'obscurité ou en présence de la lumière.

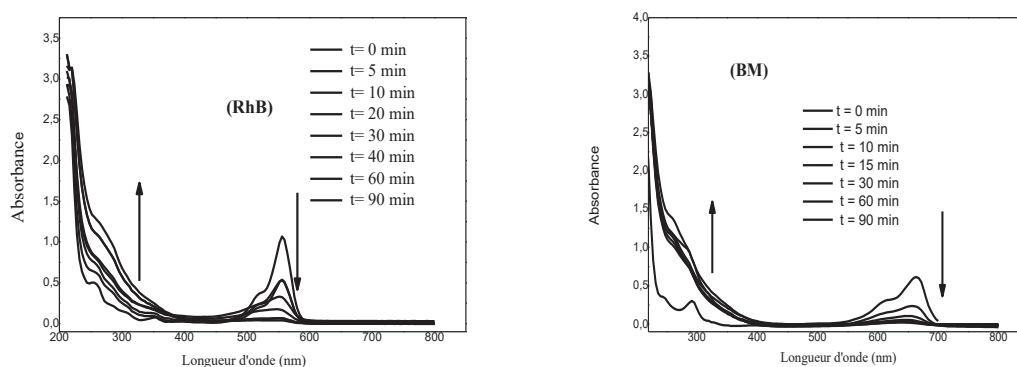
Afin d'optimiser le système OFN/acide oxalique/UV, nous avons étudié l'influence de nombreux paramètres physico-chimiques;

- La concentration de l'AO est un facteur qui affect majoritairement l'efficacité de ce système, la dose optimale est égale à  $4 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> pour une concentration en OFN égale à 1g.L<sup>-1</sup>.
- La vitesse de dégradation du BM augmente avec l'augmentation de la température du milieu réactionnel et diminue lorsque le pH de la solution passe de 2,67 à 6,11. La meilleure cinétique a été obtenue à pH = 2,67.
- Le barbotage de l'azote dans la solution conduit à une inhibition partielle de la cinétique de photodégradation du BM.

- Le temps nécessaire pour la photodégradation totale du BM est trois fois plus court lorsqu'on ajoute  $5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de peroxyde d'hydrogène à la solution.
- Les radicaux hydroxyle sont les espèces actives responsables de la photodégradation du BM par ce procédé.
- Tous les ions inorganiques inhibent la photodégradation du BM mais à différents degrés.
- L'analyse de la demande chimique en oxygène nous a permis de confirmer l'efficacité de ce procédé en termes de minéralisation.

### V.8. Etude comparative entre la photodégradation de la RhB et du BM

Les changements spectraux de la RhB et du BM au cours du processus photocatalytique OFN/AO/UV montrent que les deux polluants sont transformés (figure V.49).



**Figure V.49.** Evolution des spectres du BM et de la RhB lors de leurs éliminations par le procédé OFN/AO/UV.

Les allures des deux spectres sont conservées et le nombre de pic n'a pas été modifié. Nous observons une diminution de la bande principale de chaque colorant jusqu'à la disparition totale induisant la décoloration des deux solutions. Cependant, les absorbances dans le domaine de l'UV augmentent dès les premiers temps d'irradiation à cause de l'apparition des sous-produits, ces derniers absorbent dans cet intervalle de longueur d'onde. La décoloration des deux colorants est probablement due à la destruction du cycle aromatique, par conséquent, la suppression de la conjugaison des deux colorants. Les deux colorants sont attaqués par les radicaux hydroxyle formés durant la réaction photochimique.

D'une manière générale, la nature du polluant, plus précisément sa structure a un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité d'un procédé photocatalytique. Malgré que le BM et la RhB appartiennent tous les deux à la même famille (les colorants cationiques), le BM se décolore plus

rapidement que la RhB ( $k_{app}(BM)=0.107 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{app}(RhB)=0.034 \text{ min}^{-1}$ ). Ceci peut s'expliquer par le nombre de cycle aromatique, qui est plus important pour la RhB.

### Références bibliographiques

- [1] Rodriguez, E.; Fernandez, G.; Ledesma, B.; Alvarez, P.; Beltran, F, Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids, *J. Applied Catalysis B: Environmental*, 92; 2009: 240–249.
- [2] A. Hong, M. E. Zappi, C. H. Kuo, et D. Hill, Modeling Kinetics of Illuminated and Dark Advanced Oxidation Processes, *J. Environ. Eng.*, 122; 1996: 58-62.
- [3] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93; 1993: 671-698.
- [4] REMACHE Wassila, Dégradation photochimique de dérivés phénoliques chlorés sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse, Université de Constantine 1. 2011.
- [5] S. O. Pehkonen, R. Siefert, Y. Erel, S. Webb, M. R. Hoffmann, Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 27; 1993: 2056–2062.
- [6] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, New formulations for iron oxides dissolution, *Hydrometallurgy*, 27; 1991: 339–360.
- [7] S. Belaidi, L. Mammeri, W. Remache, T. Sehili, The effect of iron oxide and polycarboxylic acids on the photodegradation of 2, 6-dimethylphenol, *Sci. Technol. A*, 39; 2014: 41–47.
- [8] S. Belaidi, T. Sehili, L. Mammeri, K. Djebbar, Photodegradation kinetics of 2, 6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 237; 2012: 31–37.
- [9] L. Mammeri, T. Sehili, S. Belaidi, K. Djebbar, Heterogeneous photodegradation of 1-naphthol with natural iron oxide in water: influence of oxalic acid, *Desalination Water Treat.*, 54; 2015: 2324–2333.
- [10] S. O. Lee, T. Tran, B. H. Jung, S. J. Kim, M. J. Kim, Dissolution of iron oxide using oxalic acid, *Hydrometallurgy*, 87; 2007: 91–99.
- [11] N. Quici, M. E. Morgada, G. Piperata, P. Babay, R. T. Gettar, M. I. Litter, Oxalic acid destruction at high concentrations by combined heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton processes, *Catal. Today*, 101; 2005: 253–260.

- [12] Horwitz, New formulations for iron oxides dissolution, *Hydrometallurgy*, 27; 1991: 339–360.
- [13] P. Mazellier and B. Sulzberger, Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: The rate-determining step, *Environ. Sci. Technol.*, 35; 2001: 3314–3320.
- [14] R. Chiarizia and E. Pima, K. Okada, Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution, *Water Res.*, 44; 2010: 2876–2884, 2010.
- [15] J. Lei, C. Liu, F. Li, X. Li, S. Zhou, T. Liu, M. Gu, Q. Wu, Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UVA irradiation, *J. Hazard. Mater.*, 137; 2006: 1016–1024.
- [16] M. E. Balmer, B. Sulzberger, Atrazine, Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate, *Environ. Sci. Technol.*, 33; 1999: 2418–2424.
- [17] F. Gulshan, S. Yanagida, Y. Kameshima, T. Isobe, A. Nakajima, K. Okada, Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution, *Water Res.*, 44; 2010: 2876–2884.
- [18] K. Benhamouda, T. Sehili, K. Djebbar, Factors influencing the photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of natural iron oxide and oxalic acid under uv irradiation., *Sci. Technol.* 39; 2014: 61–66.
- [19] H. Mechakra, A. A. Ayachi, R. Zouzaghi, T. Sehili, Photodegradation of 3-(3, 4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethylurea in presence of natural iron oxide under UV irradiation, *Sci. Technol.* 39; 2014: 99–105.
- [20] S. O. Lee, T. Tran, B. H. Jung, S. J. Kim, and M. J. Kim, Dissolution of iron oxide using oxalic acid, *Hydrometallurgy*, vol. 87, no. 3–4, pp. 91–99, Jul. 2007 .
- [21] Hsueh, C.L., Y.H. Huang, C.C. Wang, C.Y. Chen. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (reactive black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 245; 2006: 78–86.
- [22] Pera-Titus, M., V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 47; 2004: 219–56.
- [23] Sharma, S., J.P. Ruparelia, M.L. Patel. A general review on advanced oxidation processes for waste water treatment. *International Conference on Current Trends in Technology*, nuicone. 2011.

- [24] 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 ( $\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$  in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17; 1988: 513–886.
- [25] B. Sulzberger et H. Laubscher, Reactivity of various types of iron (III)(hydr) oxides towards light-induced dissolution, *Mar. Chem.*, 50; 1995: 103–115.
- [26] A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical stability constants*, vol. 1. Springer, 1974.
- [27] D. L. Sedlak, J. Hoigné, The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.*, 27; 1993: 2173–2185.
- [28] E. Evgenidou, E. Bizani, C. Christophoridis, K. Fytianos, Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV–Vis irradiation, *Chemosphere*, 68; 2007: 877–1882.
- [29] A. N. Soon, B. H. Hameed, Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst, *Appl. Catal. Gen.*, 450; 2013: 96–105.
- [30] M. L. Rache, A. R. García, H. R. Zea, A. M. Silva, L. M. Madeira, J. H. Ramírez, Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—kinetics with a model based on the Fermi’s equation, *Appl. Catal. B Environ.*, 146; 2014: 192–200.
- [31] J. Kaur, S. Singhal, Heterogeneous photocatalytic degradation of rose bengal: Effect of operational parameters, *Phys. B Condens. Matter*, 450; 2014: 49–53.
- [32] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons, 2006.
- [33] H. Zheng, Y. Pan, X. Xiang, Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.*, 141; 2007: 457–464.
- [34] S.F. Kang, C.H. Liao, S.T. Po, Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology, *Chemosphere*, 41; 2000: 1287–1294.
- [35] T. Maezono, M. Tokumura, M. Sekine, Y. Kawase, Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II, *Chemosphere*, 82; 2011: 1422–1430.
- [36] S. Buragohain, D. C. Deka, A. Devi, Fenton oxidation and combined Fenton-microbial treatment for remediation of crude oil contaminated soil in Assam–India, *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 15; 2013: 1913–1920.

- [37] H. Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> by inorganic ions, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 108; 1997: 37-44.
- [38] H. Bai, W. Jiang, G. P. Kotchey, W. A. Saidi, B. J. Bythell, J. M. Jarvis, A. G. Marshall, R. A. Robinson, A. Star, Insight into the mechanism of graphene oxide degradation via the photo-Fenton reaction, *J. Phys. Chem.* 118; 2014: 10519–10529.
- [39] BELAIDI sihem, Dégradation des dimethylphenols (xylenols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, 2015.
- [40] Seragni nassira, Contribution des complexes organiques de Fe(III) dans la photodégradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, 2016.
- [41] T. Kawahara, K. Yamada, H. Tada, Visible light photocatalytic decomposition of 2-naphthol by anodic-biased  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, *J. Colloid Interface Sci.*, 294; 2006: 504-507.
- [42] J. Feng, X. Hu, P. L. Yue, Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Water Res.*, 40; 2006: 641–646.
- [43] FLOTRON, Vanina. 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 résiduelles. INAPG (AgroParisTech), 2004.
- [44] Orozco, S. L., E. R. Bandala, C. A. A. Bulnes, B. Serrano, R. S. Parra, I. H. Perez, Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue using photo-assisted Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems, *J. Photochem. Photo- biol. A: Chem.*, 198; 2008: 144.
- [45] L. G. Devi, K. A. Raju, S. G. Kumar, et K. E. Rajashekhar, Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 42, 2011; 341–349.
- [46] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, T. Sehili, Effect of pH and inorganic salts on the photocatalytic decolorization of methyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> P25 and PC500, *Desalination Water Treat.*, 53; 2013: 1–13.
- [47] Mammeri Lamia, Dégradation photocatalytique du 1-naphtol en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de TiO<sub>2</sub> en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, 2016.

- [48] S. N. Frank et A. J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *J. Phys. Chem.*, 81; 1997: 1484–1488.
- [49] C. Kormann, D. W. Bahnemann, 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; 1989: 161–169.
- [50] 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.*, 311; 2007: 481–490.
- [51] F. B. Li, X. Z. Li, C. S. Liu, X. M. Li, T. X. Liu, Effect of oxalate on photodegradation of Bisphenol A at the interface of different iron oxides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46; 2007: 781–787.
- [52] X. Wang, C. Liu, X. Li, F. Li, 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.*, 153; 2008: 426–433.
- [53] Chengshuai Liu a,b,c, Fangbai Li, Xiaomin Li, Gan Zhang, Yaoqiu Kuang, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 40; 2006: 40–48.
- [54] N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 157; 2003: 111-116.
- [55] M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem. Eng. J.*, 151; 2009: 10–18.
- [56] M. Saquib, M. Muneer, TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes Pigments*, 56; 2003: 37-49.
- [57] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 77; 2003: 65-82.
- [58] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.*, 32; 2004: 33-177.
- [59] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere*, 46; 2002: 1173-1181.

- [60] Y.G. Zuo and J. Hoigne. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexe. *Environ. Sci. Technol.* 26; 1999 : 1014-1022.
- [61] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of the phenylazonaphthol on TiO<sub>2</sub>: kinetic and mechanistic investigations, *Chemosphere*, 45; 2001: 997-1005.
- [62] R. J. Davis, J. L. Gainer, G. O'Neal, I.-W. Wu, Photocatalytic decolorization of wastewater dyes, *Water Environ. Res.*, 66; 1994: 50-53.
- [63] M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, *Hydrometallurgy* 44; 1997; 287–299.
- [64] Y. Zhang, N. Kallay, E. Matijevicy, Interaction of metal hydrous oxides with chelating agents. Hematite-oxalic acid and -citric acid systems, *Langmuir* 1; 1985: 201–206.
- [65] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 81; 2004: 439–457.
- [66] M. Perez, F. Torrades, X. Domenech, J. Peral, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Res.*, 36; 2002: 2703–2710.
- [67] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez , E. Brillas, N. Oturan, 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.*, 72; 2007: 382-394.
- [68] K. Hanna, S. Chiron, M.A. Oturan, Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation, *Water Res.*, 39; 2005: 2763-2773.
- [69] E. Brillas, M.A. Banos, J.A. Garrido, Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-ethoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochim. Acta*, 48; 2003: 1697-1705.
- [70] H. R. Pouretedal, A. Kadkhodaie. Synthetic CeO<sub>2</sub> nanoparticle catalysis of Methylene Blue photodegradation: Kinetics and mechanism, *Chinese Journal of Catalysis*, 31; 2010: 1328–1334.



## Conclusion générale

Ce travail de recherche a eu comme objectif d'étudier et de suivre le devenir de deux colorants cationiques « le bleu de méthylène et la rhodamine B » en solution aqueuse par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène.

En phase homogène, nous avons étudié la photolyse de ces deux colorants à différentes longueurs d'onde d'irradiation, ainsi que leurs photooxydation par le procédé peroxyde d'hydrogène /UV<sub>254nm</sub> et par le procédé persulfate/UV<sub>254nm</sub>, ainsi que leur élimination par le réactif de Fenton et le photo-Fenton à 254 nm. En phase hétérogène, l'étude nous a permis de comprendre la décomposition oxydante de la rhodamine B et du bleu de méthylène en présence d'un oxyde de fer naturel provenant de la région de Souk-Ehres en Algérie précisément à Chaabet El Ballout, utilisé comme un photocatalyseur sans aucun traitement ou modification.

La photolyse à 254 nm, à 310 nm et sous irradiation polychromatique (300 <math>\lambda</math><math><450</math> nm), des solutions aqueuses contenant les deux colorants séparément a montré que le meilleur pourcentage d'élimination de la rhodamine B est de 30% à 254 nm et 32% sous irradiation polychromatique pour le bleu de méthylène, au bout de trois heures d'irradiation.

Le couplage du peroxyde d'hydrogène à l'UV à 254 nm, a conduit à une nette amélioration de la dégradation de ces deux colorants. Une décoloration totale a été obtenue en dix minutes d'irradiation pour les deux colorants. L'ajout du peroxyde d'hydrogène augmente fortement la dégradation des colorants, les concentrations optimales sont de  $10^{-3}$  M et  $10^{-2}$  M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour le BM et la RhB respectivement, au-delà de ces doses, nous avons observé une inhibition appréciable des constantes de vitesse de la dégradation des colorants.

De la même manière que le peroxyde d'hydrogène, l'ajout du persulfate a montré une capacité d'oxydation importante du BM et de la RhB à 254 nm.

La dégradation des colorants s'est produite par l'action oxydante des radicaux hydroxyle et par le radical sulfate formés dans le milieu à traiter, le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV est plus efficace que le système S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/UV.

L'application du système de Fenton à la décoloration de la RhB et du BM a abouti à des résultats plus au moins satisfaisantes, en corrélation avec le pH initial de la solution, la meilleure dégradation a été obtenue à pH égal à 3. D'autre part, les irradiations UV renforcent d'avantage le rendement du procédé de Fenton, le procédé de photo-Fenton a dégradé totalement et rapidement le BM et la RhB.

A travers les résultats de l'élimination du BM et de la RhB par les différents procédés étudiés en phase homogène, le réactif de photo-Fenton est le plus performant.

Lors de la réalisation de notre étude en phase hétérogène, nous avons dans un premier temps, caractérisé le minerai naturel au moyen de nombreuses techniques physico-chimiques et spectroscopiques afin d'obtenir des informations concernant sa morphologie, sa composition chimique et sa structure. La fluorescence X a montré la richesse de ce minerai en oxygène et en fer, l'ensemble des résultats obtenus par la diffraction des rayons X et ceux obtenus par spectroscopie infrarouge sont en cohérence totale avec la composition chimique et confirment bien que ce minerai naturel est un oxyde de fer de nature hématitique. Par ailleurs, nous avons aussi suivi le comportement de l'oxyde de fer naturel dans une solution aqueuse à différents pH, les résultats montrent qu'il est stable à pH libre, basique et soluble à pH acide.

Le suivi des interactions entre l'oxyde de fer naturel et le BM et la RhB, par spectrophotométrie UV-Visible montre l'absence de changement des spectres UV-Visible du bleu de méthylène et de la rhodamine B, ce qui confirme que la diminution de l'absorbance de ces deux colorants en présence de cet oxyde de fer naturel à l'obscurité est un phénomène d'adsorption.

Les résultats de l'adsorption montrent que le bleu de méthylène s'adsorbe mieux que la rhodamine B sur cet oxyde, le temps d'équilibre a été atteint au bout de 30 minutes pour les deux colorants. Un pH supérieur à 4, favorise d'avantage l'adsorption de la RhB et du BM sur l'oxyde de fer naturel.

L'étude de la photodégradation du bleu de méthylène et de la rhodamine B en présence de l'oxyde de fer naturel, sous irradiation polychromatique ( $300 < \lambda < 450$  nm) a abouti à des rendements de disparition très faible pour les deux colorants.

L'addition des acides carboxyliques à des suspensions de l'oxyde de fer naturel, a été étudiée et la rentabilité de ce système est liée étroitement à la nature de l'acide utilisé, ainsi l'acide oxalique est le plus performant pour la dégradation des deux colorants.

La réactivité du système oxyde de fer/acide oxalique/UV résulte de la formation du complexe Fe(III)-oxalate, ce dernier absorbe dans le domaine de l'UV jusqu'à 375 nm et génère les ions Fe(II) par photoréduction des ions Fe(III) dissoutes dans la solution, qui réagissent avec le peroxyde d'hydrogène formant ainsi les radicaux hydroxyle par le biais du procédé de photo-Fenton. L'utilisation du *ter*-butanol comme piège à radicaux hydroxyle confirme que la

photodégradation de ces deux polluants est effectuée par l'action oxydante de ces espèces très puissantes ( $\cdot\text{OH}$ ).

L'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur le rendement du procédé oxyde de fer naturel/acide oxalique/UV a été étudiée ; la concentration de l'acide oxalique représente un facteur important affectant les cinétiques d'élimination du BM et de la RhB, des doses optimales de  $4 \times 10^{-3}$  M pour le BM et de  $5 \times 10^{-3}$  M pour la RhB ont été déterminées.

L'étude révèle qu'un pH optimal est nécessaire afin d'obtenir une dégradation efficace de ces deux polluants, il est autour de 3 pour le BM et entre 2 et 4 pour la RhB. A partir d'un pH égal à 5, la réaction photocatalytique de ces deux polluants est inhibée.

L'augmentation de la température du milieu a un effet positif sur la réactivité photocatalytique du système oxyde de fer naturel/acide oxalique/UV. En revanche, l'augmentation de la concentration initiale du polluant, la désoxygénation du milieu et une dose du catalyseur supérieure à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  fait régresser les taux d'élimination du BM et de la RhB.

Les résultats obtenus montrent aussi que l'ajout des ions inorganiques à savoir les chlorures, les sulfates et les bicarbonates réduit l'efficacité du système photocatalytique. Cependant, le suivi des cinétiques d'élimination de la RhB et du BM sous irradiation solaire confirme que cette dernière a un effet très bénéfique sur le rendement de ce processus.

Le suivi de la demande chimique en oxygène lors de la photodégradation du bleu de méthylène et de la rhodamine B montre que les produits intermédiaires sont plus récalcitrants que le produit initial, du fait que le temps nécessaire pour minéraliser 85 % de BM et 80 % de RhB est très long par rapport à celui requis pour leurs décolorations totales.

Cette étude nous a permis de connaître le devenir des deux colorants dans l'environnement et leurs comportements vis-à-vis des différents procédés d'oxydation avancée. Le procédé oxyde de fer naturel/acide oxalique/UV apparaît comme une méthode pratique et économique ouvrant des perspectives très prometteuses dans le domaine de traitement des eaux polluées par les colorants industriels.

## Abstract

The main objective of this study is to test the effectiveness of a natural mineral through the study of the elimination of two polluting models "methylene blue and rhodamine B" in aqueous solution.

In a homogeneous phase, various methods have been established to degrade the both dyes; direct photolysis, photo-oxidation with hydrogen peroxide and persulfate as well as by the Fenton reagent and photo-Fenton. The results showed that the photo-Fenton process at 254 nm is the most efficient.

The analyses by XRD, IR, Raman and X-ray fluorescence of the natural mineral, which comes from Souk-Ehres North-East of Algeria, confirmed that this mineral consists of 89 % of hematite, this high content of iron lead us to use this support as a catalyst (source of iron ions) to create the photo-Fenton-like process in the presence of carboxylic acids.

Among the carboxylic acids studied, oxalic acid is the most effective for the dissolution of natural iron oxide, therefore for the photodegradation of the MB and RhB. Indeed, under irradiation, oxalic acid forms a complex with iron oxide and leads to the release of Fe(III) ions. In solution and by the photoreduction reaction, the Fe(III) ions are transformed into Fe(II) and leads to the formation of hydrogen peroxide launching a photo-Fenton reaction, leading to the formation of hydroxyl radicals.

The study of the influence of several physico-chemicals parameters (effect of acid concentration, temperature, O<sub>2</sub>, pH, nature of radiation ...) on the efficiency of NIO/OA/UV process yielded to the determination of optimal conditions for the dyes removal. The abatement rates of COD for MB and RhB by this process were very reasonable, confirming the effectiveness of the NIO in the treatments of wastewaters.

The use of natural iron in the presence of oxalic acid under solar irradiation reduces energy costs, and required time for a total elimination of dyes.

**Keywords:** Oxalic acid, photo-like- Fenton, natural oxide iron, mineralization, dyes.

## ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو اختبار مدى فعالية معدن طبيعي عن طريق متابعة تفكك ملوثين هما أزرق الميثيلان و رودامين ب.

في الوسط المتجانس تم إتباع عدة طرق من أجل تفكيك كلا الملوثين: التفكك الضوئي، الأكسدة الضوئية بواسطة الماء الأكسجيني البارسلفات و كذا مفاعل فانتون و مفاعل فانتون الضوئي. النتائج المتعلقة بهذا الجزء من هذه الدراسة أكدت أن تفاعل فانتونالضوئي هو الأكثر فاعلية.

في الوسط غير المتجانس، قمنا بتكرير دراسة أولية لتوضيح خصائص المعدن الطبيعي المستعمل كمحفز في هذا العمل و الذي تم الحصول عليه من سوق أهراس شمال شرق الجزائر.

التحليل بواسطة DRX Raman X ray fluorescence IR أكدت إحتواء هذا المعدن على 89% من الهيماتيت. هذه النسبة المهمة من الحديد مكنتنا من إستعمال هذا المعدن كمحفز من أجل الحصول على مفاعل فانتون الضوئي. تمت متابعة فعالية هذا المعدن عن طريق متابعة تفكك كل من أزرق الميثيلان و رودامين ب بوجود العديد من الأحماض الكربوكسيلية. من بين الأحماض المدروسة، حمض الأكسليك هو الأكثر فعالية لإذابة أكسيد الحديد الطبيعي و بالتالي كلا الملوثين.

عند 365 نانومتر، يشكل حمض الأكسليك مركب مع أكسيد الحديد الطبيعي مما يؤدي إلى تحرير أيونات الحديد الثلاثي، هذه الأخيرة تتأكسد و تعطي أيونات الحديد الثنائي وكذا الماء الأكسجيني مما يؤدي إلى إطلاق تفاعل فانتون الضوئي و تشكيل الجذورالهيدروكسيلية

دراسة تأثير العديد الفيزيوكيميائية على فعالية نظام أكسيد الحديد الطبيعي - أكسالاتمكننا من تحديد الشروط اللازمة للحصول على مردود تفكك مثالي لكلا الملوثين. المعدلات الجد معتبرة لتمعدن كل من أزرق الميثيلان و رودامين ب بواسطة هذا النظام تؤكد فعالية أكسيد الحديد الطبيعي في معالجة المياه الملوثة بالمادة العضوية

**الكلمات المفتاحية:** حمض الأكساليك، فانتون الضوئي ، أكسيدالحديدالطبيعي، تمعدن، ملون

## Résumé

L'objectif principal de cette étude est de tester l'efficacité d'un minerai naturel à travers l'étude de l'élimination de deux polluants modèles « le bleu de méthylène et la rhodamine B » en solution aqueuse.

En phase homogène, différents procédés ont été élaborés pour dégrader les deux colorants; la photolyse directe, la photooxydation par le peroxyde d'hydrogène, le persulfate ainsi que par le réactif de Fenton et de photo-Fenton. Les résultats ont montré que le procédé de photo-Fenton à 254 nm est le plus performant.

En phase hétérogène, une étude préliminaire a été consacrée à l'identification et la caractérisation de l'oxyde de fer naturel, qui provient de Souk-Ehres Nord-Est de l'Algérie utilisé comme un catalyseur dans ce travail. Les analyses par DRX, par infrarouge, par Raman et par fluorescence X ont confirmé que ce minerai naturel est constitué de 89 % de l'hématite. Cette teneur importante en fer nous a amené à utiliser ce minerai en tant qu'un catalyseur (source des ions de Fer) afin de créer le procédé de photo-like-Fenton. L'efficacité de l'OFN a été évaluée par le suivi de la dégradation de la RhB et du BM en présence de différents acides carboxyliques. Parmi les acides carboxyliques étudiés, l'acide oxalique est le plus efficace pour la dissolution de l'oxyde de fer naturel et par conséquent pour la photodégradation du BM et de la RhB.

Sous irradiation, l'acide oxalique forme un complexe avec l'oxyde de fer naturel et conduit à la libération des ions Fe(III), en solution et par une réaction de photoréduction, les ions Fe(III) se transforment en Fe(II) et donne lieu à la formation du peroxyde d'hydrogène lançant une réaction de photo-Fenton et conduisant à la formation des radicaux hydroxyle.

L'étude de l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques (effet de la concentration de l'acide, pH, O<sub>2</sub>, température, type d'irradiation...) sur l'efficacité du procédé OFN/AO/UV a abouti à la détermination des conditions optimales nécessaires pour l'obtention de bons taux d'élimination des colorants. Le suivi de la DCO révèle que les taux de minéralisation du BM et de la RhB par ce procédé sont très raisonnables, ce qui confirme l'efficacité de l'OFN pour dépolluer les effluents chargés par la matière organique.

**Mots clés :** Acide oxalique, photo-like-Fenton, oxyde de fer naturel, minéralisation, colorants.