



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Par :

M^{me} BENBACHIR Hayet

Sur le thème

Élimination de quelques Chlorophenols par des Procédés d'Oxydation Avancée

Soutenue publiquement le 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^r BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^r BENABBOU A. Khalil	Professeur	Université d'Oran-USTO	Examinateur
M ^{me} BOUBERKA Zohra	Professeur	Université d'Oran-USTO	Examinatrice
M ^{me} KARA SLIMANE Sofia	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (L.C.I.E).

BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

Dédicace

À mes très chers parents qui m'ont fourni un merveilleux exemple d'encouragement et de soutien,

*À mon cher époux « **Sidi Mohamed** », qui n'a jamais cessé de me soutenir pour que je puisse finir,*

*À mon adorable fille « **Safaa** »,*

À mes frères et mes sœurs pour leur soutien,

À mes beaux-frères et Ma belle-sœur,

À mes chers neveux « Abd Allah, Abd Elssamad, Salah Elddin »,

À mes adorables nièces « Meryem, Douaa, Radjaa et Hadjer »,

À ma belle-famille,

À tous mes collègues de l'établissement «MEZERAI Mohamed»,

À la mémoire du professeur « Yakouta-Nour Aicha »,

À tous ceux qui m'ont chaleureusement encouragée à finir cette thèse de doctorat,

Je dédie ce travail.

Remerciements

*Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement « L.C.I.E », université Abou- Bekr Belkaïd de Tlemcen, sous la direction du Professeur **MOKHTARI Malika**.*

*Je remercie infiniment mon encadreur **M^{me} MOKHTARI Malika**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour la confiance et l'honneur qu'elle m'a accordés en acceptant de diriger ce travail, pour son soutien, ainsi que pour les conseils qu'elle m'a prodigués.*

*Je remercie très sincèrement **M BENGUELLA Belkacem**, Professeur à l'université de Tlemcen, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de mes sentiments de respect et de haute considération.*

*J'exprime mes vifs remerciements à **M^{me} KARA SLIMANE Sofia**, Professeur à l'Université de Tlemcen, **M BENABBOU Abdelhamid Khalil**, professeur à l'université d'Oran-USTO et **M^{me} BOUBERKA Zohra**, professeur à l'université d'Oran-USTO pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de lire et de juger ce travail.*

*J'exprime également ma gratitude à **M^{me} GAFFOUR Hafida**, Maitre-Assistant à l'Université d'Adrar, pour son aide dans la synthèse et la caractérisation du photocatalyseur NHZr et **M^{me} GUETTAIA Djalila**, Ingénieur de recherche au CRAPC et docteur à l'université de Tlemcen pour son aide et soutien.*

Je tiens à remercier finalement tous mes collègues du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement « L.C.I.E » et toute personne qui a, de près ou de loin, contribué d'une manière ou d'une autre au succès de ce travail, et spécialement ceux dont les noms ne sont pas mentionnés, mais qui sont présents dans mon esprit et dans mon cœur.

Table des matières

Dédicace	1
Remerciements	2
Table des matières	3
Liste des abréviations	11
Introduction générale	13
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	17
I.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CHLOROPHENOLS	18
I.1.1. Introduction	18
I.1.2. Les Chlorophénols	18
I.1.3. Concentrations maximales acceptables des chlorophénols	21
I.1.4. Le 4-Chlorophénol	21
I.1.5. Le 2,4-Dichlorophénol	22
I.1.6. Le 2,4,6 - Trichlorophénol	22
I.1.7. Effets des chlorophénols sur la santé	23
<i>I.1.7.1. Devenir dans l'organisme</i>	23
<i>a) Etudes chez l'homme</i>	23
<i>b) Etudes chez l'animal</i>	23
<i>I.1.7.2. Toxicologie aiguë</i>	23
<i>I.1.7.3. Effets systémiques</i>	24
<i>I.1.7.4. Effets cancérigènes</i>	24
I.2. METHODES D'ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES	26
I.2.1. Traitement physico-chimique	26
I.2.2. Traitement biologique	26
I.2.3. Traitement chimique	27
1. 3. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE	28
I.3.1. Introduction	28
I.3.2. Les radicaux hydroxyles	28
I.3.3. Génération des radicaux hydroxyles	29
I.3.4. Les principaux procédés d'oxydation avancée	31
<i>I.3.4.1. Le procédé Fenton</i>	31

<i>I.3.4.2. Procédés photochimiques</i>	32
<i>a) Généralité sur les ondes</i>	32
<i>b) Photodissociation directe (UV seule)</i>	33
<i>I.3.4.3. Photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂)</i>	34
<i>I.3.4.4. La photocatalyse</i>	34
<i>I.3.4.4.1. Photocatalyse homogène (photo-Fenton)</i>	35
<i>I.3.4.4.2. Photocatalyse hétérogène</i>	35
<i>I.3.4.4.3. Photocatalyseurs les plus réponsus</i>	38
<i>a) Le dioxyde de titane (TiO₂)</i>	38
• <i>Caractérisation des particules de TiO₂</i>	38
• <i>Structure cristalline de l'anatase</i>	38
• <i>Structure cristalline de rutile</i>	39
• <i>Caractérisation de TiO₂ (P25)</i>	39
<i>b) L'oxyde de zinc (ZnO)</i>	40
<i>c) L'hématite (α-Fe₂O₃)</i>	40
<i>I.3.4.4.4. Le procédé (UV/Fe₂O₃) (système similaire ou like Fenton)</i>	41
<i>I.3.4.5. Les Ultrasons (US)</i>	41
<i>I.3.4.5.1. Classification des ultrasons</i>	42
<i>I.3.4.5.2. Interactions ultrasons / liquide</i>	42
<i>I.3.4.5.3. Le procédé US seul</i>	44
I.4. CONCLUSION	44
Chapitre II : Partie Expérimentale	46
II.1. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES	47
II.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CHLOROPHENOLS UTILISES.....	48
II.3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	49
II.3.1. Réacteur photochimique.....	49
II.3.2. Réacteur sono-chimique	50
II.4. METHODES D'ANALYSE.....	51
II.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	51
<i>II.4.1.1. Principe</i>	52
<i>II.4.1.2. Spectrophotomètre utilisé dans notre étude</i>	52

II.4.2. La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	53
II.4.2.1. Principe	53
II.4.2.2. Appareillage et fonctionnement	54
II.4.2.3. La HPLC utilisée dans notre étude	55
II.4.3. La spectrométrie infrarouge.....	55
II.4.3.1. Principe	55
II.4.3.2. Spectromètre FTIR utilisée dans notre étude	55
II.4.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	56
II.4.4.1. Principe	56
II.4.5. Adsorption/désorption de gaz	57
II.4.5.1. Généralité	57
II.4.5.2. Détermination de la surface spécifique par la méthode de BET	59
II.4.5.3. Détermination de la taille des pores par la méthode BJH	60
II.4.5.4. Appareillage utilisé dans notre étude pour déterminer la surface spécifique.....	61
II.4.6. Mesures de la demande chimique en oxygène (DCO).....	61
II.4.6.1. Principe	61
II.4.6.2. La méthode de DCO utilisée dans notre étude	61
II.4.7. Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	62
II.4.7.1. Définition	62
II.4.7.2. Mode opératoire suivit	62
II.4.8. Mesure de pH.....	63
II.5. SYNTHÈSE DU PHOTOCATALYSEUR HEMATITE NATUREL MODIFIÉ PAR CHLORURE D'OXYDE DE ZIRCONIUM (NHZr)	63
II.5.1. Procédure d'extraction de α -Fe ₂ O ₃ du minerai de Beni-Saf	63
II.5.2. Synthèse du catalyseur NHZr	64
II.6. CARACTERISATION DE PHOTOCATALYSEUR NHZr	64
II.6.1. Analyse granulométrique par sédimentation du minerai de fer de Beni-Saf	65
II.6.2. Composition chimique de l'hématite	65
II.6.3. Détermination du point de charge zéro (PZC) de NHZr	66
II.6.4. Analyse de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET) de NHZr	67
II.6.5. Analyse de diffraction des rayons X (DRX) de NHZr.....	67
II.6.6. Analyse infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)	68

Chapitre III : Résultats et Discussions	70
<i>Partie A : Elimination du 4-CP par des POA</i>	71
III.1. INTRODUCTION	72
III.2. APPROCHE CINETIQUE.....	72
III. 3. LE COEFFICIENT DE CORRELATION.....	74
III.4. SUIVIE DE LA DEGRADATION DU 4-CHLOROPHENOL.....	74
III.4.1. Dégradation du 4-CP par le procédé Fenton	74
<i>a) Effet de la concentration de Fe²⁺</i>	74
<i>b) Effet de pH</i>	75
<i>c) Effet du rapport (R)</i>	76
<i>d) Effet de la concentration du 4-CP</i>	77
<i>e) Minéralisation du 4-CP par le procédé Fenton</i>	78
III.4.2. Dégradation du 4-CP par la photolyse directe.....	79
<i>a) Effet de pH</i>	79
<i>b) Effet de la concentration du 4-CP</i>	80
<i>c) Mécanisme de dégradation</i>	81
<i>d) Evolution chimique de la DCO et production de H₂O₂</i>	83
III.4.3. Dégradation du 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂).....	84
<i>a) Effet de pH</i>	84
<i>b) Effet du rapport (R)</i>	85
<i>c) Effet de la concentration du 4-CP</i>	87
<i>d) Minéralisation du 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂)</i>	88
III.4.4. Dégradation du 4-CP par le procédé photo-Fenton	88
<i>a) Effet de la concentration de Fe²⁺</i>	89
<i>b) Effet de pH</i>	90
<i>c) Effet du rapport (R)</i>	91
<i>d) Effet de la concentration du 4-CP</i>	92
III.4.5. Dégradation du 4-CP par le procédé (UV/TiO ₂)	93
<i>a) Effet de la concentration de TiO₂</i>	93
III.4.6. Dégradation du 4-CP par la photocatalyse solaire (TiO ₂ /soleil)	95
III.4.7. Dégradation du 4-CP par le procédé (UV/ZnO).....	97
<i>a) Effet de la concentration de ZnO</i>	97

b) Mécanisme de dégradation du 4-CP par un photocatalyseur	98
III.4.8. Dégradation du 4-CP à une longueur d'onde de 365 nm	99
III.4.9. Dégradation du 4-CP par les ultrasons (US)	100
III.4.9.1. Calorimétrie.....	100
• Principe	100
• Résultats expérimentaux.....	101
III.4.9.2. Dosimétrie de Fricke.....	102
• Principe	102
• Mise en œuvre.....	103
• Résultats expérimentaux	103
III.4.9.3. Dégradation du 4-CP par US seul.....	104
a) Effet de la puissance (P).....	104
b) Effet de pH.....	106
c) Evolution de la DCO et production de H ₂ O ₂	108
III.4.10. Comparaison entre les différents procédés appliqués pour la dégradation du 4-CP	109
 Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA	112
 III.5. SUIVIE DE LA DEGRADATION DU 2,4-DCP PAR DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE	113
III.5.1. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé Fenton.....	113
a) Effet de la concentration de Fe ²⁺	113
b) Effet de pH.....	114
c) Effet du rapport (R).....	115
d) Effet de la concentration du 2,4-DCP.....	116
III.5.2. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé UV seul	117
a) Effet de pH.....	117
b) Effet de la concentration du 2,4-DCP	118
c) Mécanisme de dégradation	119
d) Evolution de la DCO et production de H ₂ O ₂	120
III.5.3. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/ H ₂ O ₂)	121
a) Effet de pH.....	121
b) Effet du rapport (R).....	121

c) Effet de la concentration du 2,4-DCP.....	123
III.5.4. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton	124
a) Effet de la concentration de Fe^{2+}	124
b) Effet de pH	125
c) Effet du rapport (R).....	126
d) Effet de la concentration du 2,4-DCP.....	127
e) Minéralisation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton	127
III.5.5. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV _{254 nm} /TiO ₂).....	129
a) Effet de la concentration de TiO ₂	129
III.5.6. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (TiO ₂ /soleil).....	130
a) Effet de la concentration de TiO ₂	130
III.5.7. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/ZnO)	131
a) Effet de la concentration de ZnO.....	131
III.5.8. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé US seul	132
a) Effet de la puissance	132
b) Identification des produits intermédiaires	133
c) Mécanisme de dégradation	134
d) Etude de la minéralisation du 2,4-DCP par la sonolyse	135
III.5.9. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé Sono-Fenton	136
a) Comparaison entre les procédés Sono-Fenton, photo-Fenton et Fenton	136
b) Etude de la minéralisation du 2,4-DCP par le procédé Sono-Fenton	138
III.5.10. Comparaison entre les différents procédés appliqués pour la dégradation du 4-CP	139

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA 142

III.6. SUIVIE DE LA DEGRADATION DU 2,4,6-TCP PAR DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE	143
III.6.1. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton.....	143
a) Effet de la concentration de Fe^{2+}	143
b) Effet de pH	144
c) Effet du rapport (R)	145
d) Effet de la concentration du 2,4,6-TCP.....	146
III.6.2. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé UV seul	147

a) <i>Effet de pH</i>	147
b) <i>Effet de la concentration du 2,4,6-TCP</i>	148
c) <i>Produits de dégradation</i>	149
III.6.3. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	150
a) <i>Effet de pH</i>	150
b) <i>Effet du rapport (R)</i>	151
c) <i>Effet de la concentration du 2,4,6-TCP</i>	152
III.6.4. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton	153
a) <i>Effet de la concentration de Fe²⁺</i>	153
b) <i>Effet de pH</i>	154
c) <i>Effet du rapport (R)</i>	155
d) <i>Effet de la concentration du 2,4,6- TCP</i>	156
III.6.5. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV _{254nm} /TiO ₂)	156
a) <i>Effet de la concentration de TiO₂</i>	156
III.6.6. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (TiO ₂ /soleil)	158
a) <i>Effet de la concentration de TiO₂</i>	158
III.6.7. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV/ZnO)	159
a) <i>Effet de la concentration de ZnO</i>	159
b) <i>Mécanisme de dégradation</i>	160
III.6.8. Dégradation photolytique du 2,4,6-TCP en présence du catalyseur NHZr	161
a) <i>Effet de la concentration de NHZr</i>	161
b) <i>Effet de pH</i>	162
c) <i>Abattement de la DCO et la formation de H₂O₂</i>	164
d) <i>Mécanisme de dégradation</i>	165
e) <i>Viabilité de recyclage du photocatalyseur (NHZr)</i>	167
III.6.9. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé US seul	167
a) <i>Effet de la puissance électrique (P)</i>	167
III.6.10. Dégradation du 2,4,6-TCP utilisant la lampe UV (365nm)	169
III.6.11. Comparaison entre les différents POA utilisés pour la dégradation du 2,4,6-TCP ..	171

Chapitre IV : Comparaison entre différents POA appliqués sur les CPs étudié	174
--	-----

VI. 1. COMPARAISON ENTRE LES PROCEDES UV SEUL ET (UV/H ₂ O ₂)	175
VI.2. CORRELATION DE BRÖNSTED.....	176
VI.3. COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PROCEDES CATALYTIQUES ETUDIE	178
VI.3. 1. La photocatalyse homogène	178
VI.3.2. La photocatalyse hétérogène	179
a) Le procédé (UV/ TiO₂)	179
b) Le procédé (Soleil /TiO₂)	180
c) Le procédé (UV/ ZnO)	181
VI.4. COMPARAISON ENTRE LES PROCEDES ULTRASONIQUE.....	183
Conclusion Générale	185
Références Bibliographiques	189

Liste des abréviations

4-CP : 4-Chlorophénol
2,4-DCP : 2,4-Dichlorophénol
2,4,6-TCP : 2,4,6-trichlorophénol
2,4-D : 2,4-dichlorophénoxy acétique
A : Absorbance.
A₀ : Absorbance à l'instant $t = 0$.
BV : Bande de valence
BC : Bande conductrice
B.E.T : Brunauer-Emmett-Teller.
BJH : Barrett-Joyner-Halenda.
BQ : Benzoquinone.
CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer
CPs : Chlorophénols
C : Concentration du CP à l'instant t .
C₀ : Concentration initiale du CP.
CE : Commission Européenne
COT : Carbone Organique Total
CMA : Concentrations maximales acceptables.
DCO : Demande Chimique en Oxygène.
DRX : Diffraction des rayons X.
E_g : Energie de gap.
HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance.
HQ : Hydroquinone.
k_{app} : Constante de vitesse apparente.
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
ONU : Organisation des Nations Unies
OE : Objectifs de qualité esthétique.
POA : Procédés d'Oxydation Avancés.
POR : Procédés d'Oxydation Radicalaire.
pKa : logarithme négatif de la constante de dissociation d'acide.
R² : Coefficient de corrélation.
R : Rapport = [agent oxydant] / [polluant].
US EPA : Agence Américaine de Protection de l'Environnement
UV : Lumière Ultra-Violet.
US : Ultrasons.
t : temps.
T : Température.

Introduction Générale

Introduction générale

Au début du XXI^{ème} siècle, l'humanité été en face du problème de l'eau comme une menace importante. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la pénurie ou même le manque d'eau touche plus de 40% de la population mondiale à cause des raisons politiques, économiques et climatologiques. En outre, plus de 25% de la population mondiale souffre de problèmes de santé et d'hygiène liés à l'eau. Malgré les plans réalisés par l'Organisation des Nations Unies (ONU) au cours des dernières années, il reste plusieurs millions de personnes qui n'ont toujours pas accès à l'amélioration de l'approvisionnement en eau et de l'assainissement, en particulier dans les pays sous-développés d'Afrique, d'Asie et d'Amérique latine [Marc Pera-Titus, 2004].

D'autre part, l'une des principales préoccupations mondiales actuelles est la croissance de la pollution de l'eau par les composés organiques résultant de nombreuses activités humaines industrielles, agricoles et urbaines. La grande majorité de ces composés sont des polluants organiques persistants, en raison de leur résistance aux processus chimiques, biologiques et photolytiques classiques. En conséquence, ils ont été détectés dans les rivières, les lacs, les océans et même l'eau potable partout dans le monde. Cela constitue un problème grave pour la santé dû principalement à leur toxicité et à ses effets potentiellement dangereux sur la santé (cancérogénicité, mutagénicité et bactéricidicité) sur les organismes vivants, y compris les êtres humains [Sergi Garcia-Segura, 2017].

Les chlorophénols (CPs) constituent un groupe de substances organiques introduites dans l'environnement à la suite de plusieurs activités artificielles telles que la désinfection de l'eau, l'incinération des déchets, les pesticides et les herbicides incontrôlés, etc., ainsi que des sous-produits de blanchiment de la pâte à papier au chlore. En raison de leurs nombreuses origines, ils peuvent être trouvés dans les eaux usées industrielles, les sols et les eaux de surface, et plusieurs d'entre eux ont été répertoriés parmi les 65 polluants prioritaires de l'US EPA [F. Javier Benitez, 2000].

Les CPs sont des composés organiques synthétiques produites industriellement pour être utilisés comme agents protecteurs de plantes (pentachlorophénol et tétrachlorophénols), des conservateurs de bois (mélange de chlorophénols) et ils sont utilisés aussi à cause de leurs propriétés fongicides ou antiseptiques (mono-chlorophénols) [C. Schummer, 2006].

La production à grande échelle et la forte consommation des CPs et de leurs dérivés génèrent des eaux usées qui contiennent ces substances à de fortes concentrations. La plupart des CPs sont très toxiques pour les microorganismes, y compris les bactéries à boues activées

Introduction générale

et leur élimination avec des procédés de traitement biologique est plutôt problématique en raison de leurs propriétés inhibitrices et de leur résistance à la biodégradation, ce qui rend l'élimination efficace de ces substances des eaux usées dans une usine d'épuration classique très difficile sinon impossible. Lorsque les eaux usées contenant les CPs sont déversées dans des masses d'eau naturelles, elles peuvent causer de problèmes environnementaux graves et écotoxicologiques car beaucoup d'entre eux sont soupçonnés d'être cancérogènes et mutagènes [Akin Karci, 2012].

Des développements importants ont montré une grande efficacité pour la décontamination des eaux usées polluées par des pesticides toxiques et persistants, des colorants synthétiques organiques, des produits pharmaceutiques, des produits de soins personnels et une grande quantité de polluants industriels [Luzvisminda M. Bellotindos, 2014].

Cela a amené de nombreux gouvernements à appliquer une loi qui prescrit et limite l'émission de polluants. Pour faire face à ce problème environnemental, trois approches différentes ont été envisagées :

- (i) Développement des processus chimiques et technologiques verts,
- (ii) Utilisation de la conscience de durabilité 3R (réduction, réutilisation et recyclage)
- (iii) Application des technologies d'assainissement pour les eaux usées.

Cette dernière approche a reçu une grande attention car elle est facilement utilisable et peut résoudre les problèmes de contamination [Sergi Garcia-Segura, 2017].

Divers procédés physico-chimiques tels que la précipitation chimique, la séparation des polluants, la coagulation, l'électrocoagulation et l'élimination par adsorption sur charbon actif sont appliqués pour l'élimination des polluants organiques. Une difficulté a été proposée avec ces méthodes est qu'ils transfèrent simplement les polluants d'une phase à une autre sans les détruire [Mohammad Hossein Rasoulifard, 2014].

Les développements dans le traitement chimique des eaux ont fait plusieurs technologies oxydatives pour l'élimination des polluants organiques à partir des milieux aquatiques disponibles. Ces procédures qui sont basées sur la génération d'intermédiaires hautement réactifs qui initient une séquence de réactions entraînant la destruction et l'élimination des polluants organiques sont appelés procédés d'oxydation avancés (POA) [Serge Chiron, 2000].

Les POA ont été employés pour le traitement des polluants organiques et inorganiques présents dans l'air, le sol et l'eau à des taux et des coûts d'exploitation acceptables, la plupart du temps sans créer des problèmes de déchets secondaires. Les principales limites de leur

Introduction générale

application à grande échelle, cependant, ne sont pas surmontées encore ; leurs coûts d'investissement et d'exploitation sont encore relativement élevés, et dans certains cas, les produits d'oxydation sont plus toxiques que le composé mère. Par conséquent, le contrôle et l'optimisation des POA restent un sérieux défi, en particulier pour les applications de traitement des eaux usées industrielles [Akın Karci, 2012].

Les POA sont des méthodes d'assainissement efficaces utilisant des sources de potentiel d'oxydation élevées pour produire l'espèce oxydante primaire, le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), qui réagit rapidement et de manière non sélective avec la plupart des composés organiques. En raison de l'affinité électronique non spécifique et élevée du radical hydroxyle, les produits de dégradation peuvent être des intermédiaires hydroxylés ou partiellement oxydés, du dioxyde de carbone et des acides minéraux [C.Y. Kwan, 2004].

Les POA incluent plusieurs techniques, telles que l'oxydation d'air humide catalytique, des méthodes basées sur les ultrasons, le plasma et la décharge électrohydraulique ainsi que des procédés à base de peroxyde d'hydrogène (UV / H_2O_2 , Fenton et photo-Fenton), Photolyse, photocatalyse et procédés à base d'ozone (O_3 , O_3/UV et O_3 / catalyseur) [L.F. Liotta, 2009].

Les réactions des radicaux hydroxyles aqueux avec les composés organiques sont importantes dans de nombreux systèmes d'intérêt environnemental, y compris les gouttelettes d'eau atmosphérique, les eaux de surface éclairées par le soleil, les réacteurs d'eau supercritiques et critiques, les systèmes de refroidissement des réacteurs nucléaires et les procédés d'oxydation radicalaire (ROP), y compris l'ozonation simple, La photolyse de l'ozone, la photolyse du H_2O_2 , l'irradiation des semi-conducteurs, les faisceaux d'électrons et la radiolyse- γ [Werner R. Haag, 1992].

Il faut noter qu'aucune stratégie universelle sur l'assainissement des eaux usées n'est réalisable en raison de la composition extrêmement diverse de déchets industriels qui contient habituellement un mélange complexe de composés organiques et inorganiques et dépend principalement de la nature et de la concentration des polluants [Sergi Garcia-Segura, 2017].

Le but de ce travail est de proposer une stratégie pour traiter les composés phénoliques mono ou polychlorés.

Le premier chapitre de cette thèse a été consacré à une synthèse bibliographique dans laquelle on a défini, d'une façon détaillée, les différents chlorophénols existant dans la littérature, leurs existences dans l'environnement ; leurs utilisation ; leurs concentrations limites et leurs effets sur la santé humaine, suivi d'un aperçu sur les différents procédés de dégradation

Introduction générale

des polluants organiques qui a été présenté en donnant un examen général et critique sur l'utilisation des différents POA pour l'assainissement de ces polluants dans les eaux usées.

Le deuxième chapitre donne un aperçu sur les conditions expérimentales, y compris les polluants choisis, le procédé appliqué, les photo-catalyseurs utilisés, méthode de préparation du matériau NHZr qui a été fabriqué au niveau de notre laboratoire et les principaux paramètres opératoires qui affectent la performance de dégradation des polluants étudiés.

Le troisième chapitre a été consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux et il est subdivisé en quatre parties.

La première partie a été dédiée à l'étude de la dégradation du 4-chlorophénol par les différents POA étudiés au niveau de notre laboratoire avec une variation de différents paramètres expérimentaux. Les résultats obtenus ont été soutenus par une étude cinétique pour chaque procédé étudié.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de la dégradation du 2,4-dichlorophénol par les mêmes POA utilisés précédemment.

Dans la troisième partie, nous avons présenté les résultats de la dégradation du 2,4,6-trichlorophénol par ces POA. Une application du catalyseur préparé (NHZr) a été effectuée.

Le quatrième chapitre a été consacré à la comparaison entre les différents chlorophénols utilisés.

Ce travail se termine par une conclusion générale synthétise les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CHLOROPHENOLS

I.1.1. Introduction

Les composés phénoliques sont des contaminants organiques persistants courants, qui présentent une faible biodégradabilité, ce qui pose des risques sérieux pour l'environnement une fois déversés dans l'eau naturelle. Certains des composés les plus toxiques de cette classe sont les composés phénoliques chloro et nitro-substitués [Yingxun Du, 2006].

I.1.2. Les Chlorophénols

Les chlorophénols (CPs) ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années en raison de leur importance environnementale en tant que substances persistantes et potentiellement dangereuses [Nigel Graham, 2003]. Ils contiennent un ou plusieurs atomes de chlore attachés au cycle benzénique. Les CPs sont des composés organiques non colorés, peu acides et toxiques qui présentent une faible biodégradabilité et ont de longues demi-vies [Nuket Kartal Temel, 2011].

Les CPs sont des composés polaires, et leur polarité diminue avec une augmentation du nombre de substitutions de chlore sur le cycle benzénique [Collin G. Joseph, 2011]. Ces organochlorés sont des matières solides à température ambiante à l'exception du 2-chlorophénol (2-CP) qui est liquide. Ils ont une forte odeur et la présence de quantités relativement faibles de CPs dans l'eau peut donner une odeur et un goût caractéristiques [Tingting Ge, 2017].

En règle générale, les CPs sont introduits dans l'environnement en raison de plusieurs activités artificielles, y compris la désinfection de l'eau potable par la chloration, l'incinération des déchets, les pesticides et les herbicides incontrôlés, ainsi que les sous-produits dans le blanchiment de la pâte à papier au chlore [C. Schummer, 2006].

Ils sont principalement libérés dans les eaux usées générées par les industries pétrochimiques, la production d'huile d'olive et diverses industries de fabrication de produits chimiques tels que ceux qui fabriquent des résines phénoliques, des solvants, peintures, plastiques et autres produits chimiques [Nuket Kartal Temel, 2011 ; Suranjana Chaliha, 2008]. Ce sont des composés chimiques et des produits intermédiaires très importants dans plusieurs industries chimiques, comme la production de désinfectants, de germicides, de précurseurs de pesticides et de colorants. Ils sont également utilisés dans l'industrie du bois comme agents conservateurs, dans les industries du papier et des cosmétiques (produits de soins personnels) et dans le raffinage du pétrole [Yi Jiang, 2006].

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

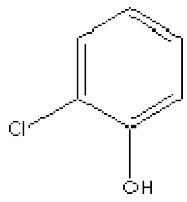
Étant donné que la plupart des CPs sont toxiques, éventuellement cancérogènes, mutagènes ou tératogènes, à peine biodégradables et très difficiles à éliminer de l'environnement (persistants, bioaccumulation), ils constituent un groupe particulier de polluants toxiques prioritaires énumérés à la fois dans la loi américaine sur l'assainissement de l'eau de l'Agence américaine de Protection de l'Environnement (US EPA), et dans la Décision européenne 2455/2001 / CE [Marc Pera-Titus, 2004].

Certains chlorophénols sont très toxiques pour la vie aquatique, leur toxicité varient largement en fonction du degré et la substitution des atomes du chlores dans le cycle. En général, la toxicité aiguë des organismes aquatiques augmentent directement avec l'augmentation du degré de chloration. La toxicité augmente considérablement avec la diminution du pH de l'eau [Marja T. Virtanen, 1982].

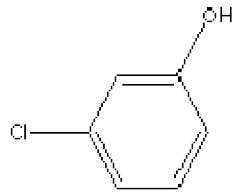
D'après la littérature, on compte 19 types des chlorophénols (Figure I.1) [C. Schummer, 2006] :

- Trois mono-CP (2-chlorophénol, 3-chlorophénol et le 4-chlorophénol),
- six substances isomères de di-CP (2,6-dichlorophénol, 2,5-dichlorophénol, 3,5-dichlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,3-dichlorophénol et le 3,4-dichlorophénol),
- six substances isomères de tri-CP (2,4,6-trichlorophénol, 2,3,5-trichlorophénol, 2,3,6-trichlorophénol, 2,4,5-trichlorophénol, le 3,4,5-trichlorophénol, le 2,3,4-trichlorophénol),
- Trois substances isomères de tétra-CP (2,3,5,6-Tétrachlorophénol, 2,3,4,6-Tétrachlorophénol, 2,3,4,5-Tétrachlorophénol),
- Pentachlorophénol.

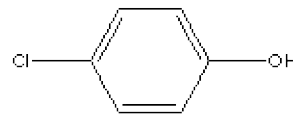
Chapitre I : Synthèse Bibliographique



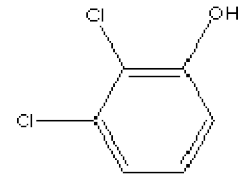
2-chlorophénol



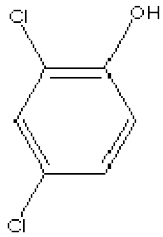
3-chlorophénol



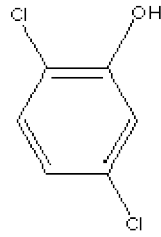
4-chlorophénol



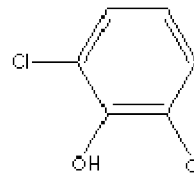
2,3-dichlorophénol



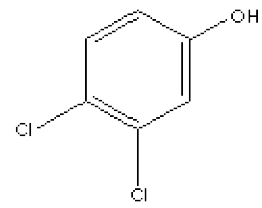
2,4-dichlorophénol



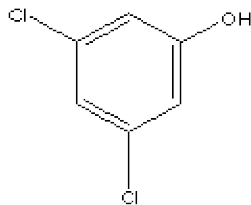
2,5-dichlorophénol



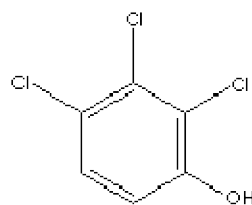
2,6-dichlorophénol



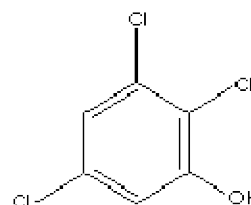
3,4-dichlorophénol



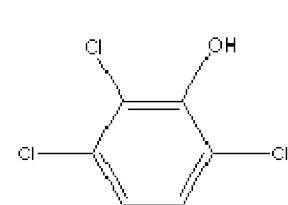
3,5-dichlorophénol



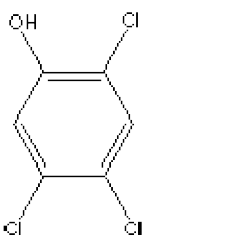
2,3,4-trichlorophénol



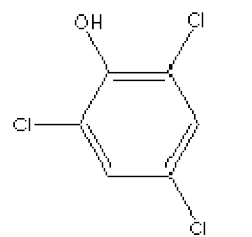
2,3,5-trichlorophénol



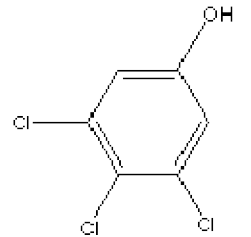
2,3,6-trichlorophénol



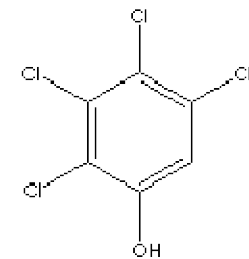
2,4,5-trichlorophénol



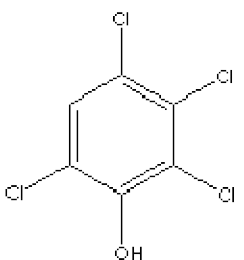
2,4,6-trichlorophénol



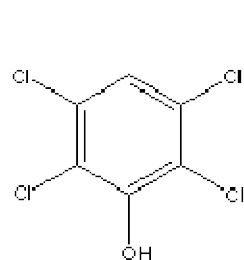
3,4,5-trichlorophénol



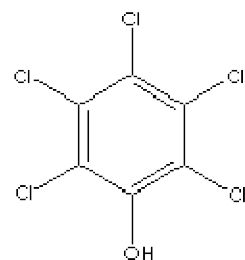
2,3,4,5-tétrachlorophénol



2,3,4,6-tétrachlorophénol



2,3,5,6-tétrachlorophénol



Pentachlorophénol.

Figure. I.1 : Structure de différents types de chlorophénols.

I.1.3. Concentrations maximales acceptables des chlorophénols

En général, les concentrations totales des CPs dans les eaux de surface varient de 0,005 à 20 µg / L. Cependant, les concentrations de CPs dans les eaux usées et dans certaines eaux de surface polluées peuvent aller jusqu'à 1000 µg / L [Tingting Ge, 2017].

Le tableau suivant montre les concentrations maximales acceptables (CMA) de quelques chlorophénols dans l'eau potable et les objectifs de qualité esthétique (OE) :

Tableau. I.1 : Les concentrations maximales acceptables de quelques chlorophénols [Les chlorophénols, 1987].

	<i>CMA (mg/L)</i>	<i>OE (mg/L)</i>
<i>2,4-dichlorophénol</i>	0,9	≤ 0,0003
<i>2,4,6-trichlorophénol</i>	0,005	≤ 0,002
<i>2,3,4,6-tétrachlorophénol</i>	0,1	≤ 0,001
<i>pentachlorophénol</i>	0,06	≤ 0,030

I.1.4. Le 4-Chlorophénol

Le 4-chlorophénol (4-CP) a une incidence directe sur la contamination de l'eau en raison de sa solubilité et de ses dangers graves pour la vie terrestre et aquatique [Umar Ibrahim Gaya, 2009]. Il est caractérisé par sa toxicité aiguë et sa faible biodégradabilité et puisqu'il n'est pas dégradé par un traitement conventionnel de l'eau, il peut passer par la station de traitement des eaux usées sans être détruit [Mohamed Houari, 2005].

Le 4-CP est généré comme sous-produit de l'incinération des déchets [Satoshi Horikoshi, 2006]. Il s'accumule comme l'un des produits finaux de la biodégradation des phénols polychlorés par les microorganismes dans des conditions anaérobies en raison de sa stabilité contre la dégradation biologique. Par conséquent, la désintoxication du 4-CP des effluents aqueux industriels a une grande importance pratique pour la protection de l'environnement [WEN Jianping, 2006].

Le 4-chlorophénol est utilisé comme intermédiaire dans la fabrication des chlorophénols supérieurs et des résines phénoliques et pour l'extraction des composés de soufre et d'azote à partir de charbon. Il est également utilisé dans la synthèse organique (par exemple, les colorants) [Montaser Y. Ghaly, 2001]. Il est rejeté dans l'environnement en tant que sous-produit de diverses activités industrielles, notamment le blanchiment chloré du papier et la chloration

de l'eau potable, la dégradation des médicaments et les déchets des industries du charbon, du gaz et du pétrole [Oualid Hamdaoui, 2008].

I.1.5. Le 2,4-Dichlorophénol

Le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) est un précurseur de la fabrication de l'acide herbicide 2,4-dichlorophénoxy acétique (2,4-D) largement utilisé, et est également le produit de transformation majeur du 2,4-D causée par la photolyse solaire et aussi les activités microbiennes dans le sol ou les eaux naturelles. Le 2,4-DCP est formé dans l'environnement à la suite des transformations abiotiques et biotiques du 2,4-D après l'application de ce dernier sur les sites agricoles [Suranjana Chaliha, 2008]. La présence de 2,4-DCP a été également documentée dans l'eau chlorée et dans les gaz de combustion des plantes d'incinération. De plus, le 2,4-DCP a été reconnu comme une espèce capable de provoquer des changements dans le système endocrinien de poissons et de rats [Roberto Andreozzi, 2011].

I.1.6. Le 2,4,6 - Trichlorophénol

Le 2,4,6-Trichlorophénol (2,4,6-TCP) est choisi comme un composé modèle dans la présente étude, en raison de sa mutagénicité et de sa cancérogénicité, c'est un composé organochloré résistant dans les systèmes aqueux et il est nécessaire de convertir en espèces inoffensives [Parvin Gharbani, 2014 ; Hadis Bashiri, 2016].

Une importance particulière est que 2,4,6-TCP a une valeur de pKa beaucoup plus faible (environ de 6,15 [Adrienn Simon, 2011]) par rapport aux mono- et di-chlorophénols, ce qui indique qu'il est largement déprotoné dans les eaux usées et naturelles (généralement où $\text{pH} > 7$) [Nigel Graham, 2003]. On compte, deux types d'espèces de TCP existent dans les milieux aquatiques naturels : le phénol non ionisé et l'anion phénolate ionisé [Kikuo yoshida, 1987].

La liaison stable (carbone-chlore) et la position des atomes de chlore par rapport au groupe hydroxyle sont responsables à son toxicité, ses propriétés cancérogènes, son stabilisation structurale et de son persistance dans l'environnement, ce qui rend l'élimination du 2,4,6-TCP très difficile dans l'environnement [Duduku Krishnaiah, 2013].

Le 2,4,6-TCP n'est pas une substance chimique naturelle, mais il se trouve dans des sources polluées telles que les eaux usées ou les effluents issus des industries de la peinture, des produits pharmaceutiques, des pesticides, des solvants, du bois, du papier ainsi dans les procédés de désinfection de l'eau [Duduku Krishnaiah, 2013]. Ce produit chimique est également utilisé comme conservateur de bois et de colle, en tant qu'agent anti-moisissure pour les textiles,

dans la formulation des pesticides (herbicides, fongicides, bactéricides, insecticide,) et dans le bronzage et la finition du cuir.

Le 2,4,6-TCP a été détecté dans les émissions provenant de la combustion des combustibles fossiles, de l'incinération des déchets municipaux et de la chloration de l'eau contenant du phénol ou de certains acides aromatiques avec de l'hypochlorite ou lors de la désinfection des sources d'eau potable [Suranjana Chaliha, 2008].

Le 2,4,6-TCP est un acide faible, toxique, mutagène et cancérigène pour les humains. Il est facilement absorbé par la peau et dans le tractus gastro-intestinal, affectant le système nerveux et provoquant des problèmes respiratoires tels que la toux, la bronchite chronique et les anomalies pulmonaires [Collin G. Joseph, 2011].

L'utilisation incontrôlée et l'élimination du 2,4,6- TCP a eu un impact important sur la qualité de l'eau de surface. Des niveaux alarmants de ce polluant ont été détectés dans plusieurs rivières provenant de différentes régions géographiques [Umar Ibrahim Gaya, 2010].

I.1.7. Effets des chlorophénols sur la santé

I.1.7.1. Devenir dans l'organisme

a) Etudes chez l'homme :

L'homme est généralement exposé par les voies respiratoire, digestive et cutanée au chlorophénols présent dans l'air intérieur, les aliments et l'eau de boisson.

Les chlorophénols sont rapidement absorbé par la peau, les poumons et le tractus gastro-intestinal. Ils s'accumulent peu dans l'organisme et la plus grande partie se retrouve rapidement dans l'urine et les matières fécales. De manière générale, les études portant sur le métabolisme et la cinétique d'absorption des chlorophénols sont très mal documentées [A. Pichard, 2005].

b) Etudes chez l'animal :

Les chlorophénols s'accumulent surtout dans le foie et les reins et à un degré moindre, dans le cerveau, les muscles et les tissus adipeux [Les chlorophénols, 1987].

I.1.7.2. Toxicologie aiguë

La toxicité des chlorophénols est directement proportionnelle à leur degré de chloration. L'exposition aiguë de l'homme aux phénols peu chlorés cause des tremblements, des

tressaillements, des phénomènes de faiblesse et d'ataxie, des spasmes, des convulsions, des évanouissements et une diminution de la température corporelle [Les chlorophénols, 1987].

Par inhalation, la sensation de brûlure s'accompagne d'une toux avec irritation de la gorge.

Des crampes abdominales sont fréquemment ressenties lors de l'ingestion des chlorophénols.

L'intoxication aiguë par le pentachlorophénol se caractérise par les symptômes suivants : faiblesse générale, ataxie, maux de tête, fatigue, sudation, anorexie, nausées, hyperpyrexie, vomissements, douleurs abdominales, tachycardie, spasmes finaux et mort [Tingting Ge, 2017].

On a évalué la dose de pentachlorophénol mortelle par ingestion à 29 mg/kg chez l'homme.

1.1.7.3. Effets systémiques

Dans un cas d'exposition aux vapeurs des chlorophénols, les personnes exposées sur de longues périodes de 2 à 10 ans se sont plaintes d'irritations au niveau des yeux et des voies respiratoires de manière répétitive. L'étude de la fonction respiratoire a montré une diminution de 75 % de la capacité vitale expiratoire forcée. Deux des 7 personnes exposées avaient des signes radiologiques témoignant de la réponse inflammatoire au chlorophénols et ne permettant pas d'exclure à long terme l'apparition de fibrose.

1.1.7.4. Effets cancérigènes

➤ *Classification :*

Selon l'Union Européenne : Troisième catégorie : les chlorophénols sont une substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante.

Selon CIRC : Non Déterminé.

Selon US EPA : Classe B2 : les chlorophénols sont probablement cancérigène pour l'homme. Il existe des preuves suffisantes chez l'animal et des preuves non adéquates ou pas des preuves chez l'homme [2,4,6-trichlorophénol, 2005].

Le tableau (I.2) résume les risques probables de quelques produits phénoliques sur la santé de l'homme.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau I.2 : Les risques probables de quelques produits phénoliques sur la santé de l'homme.

Composé	Exposition de courte durée	Exposition de longue durée	Voies d'exposition	Symptômes
Phénol	Yeux ; peau ; voies respiratoires ; poumons ; système nerveux central ; foie ; reins	Peau ; reins ; foie	Inhalation Peau Yeux Ingestion	Sensation de brûlure, toux, étourdissements, céphalées, nausées, essoufflement, perte de conscience, vomissements ; les symptômes peuvent être retardés Résorption possible, brûlures graves, choc, collapsus, coma, convulsions, anesthésie locale, mort Cécité permanente, brûlures profondes et graves Douleurs abdominales, convulsions, diarrhées, choc ou collapsus, mal de gorge, urines foncées, de grisâtre à verdâtre
Catéchol	Yeux ; peau ; voies Respiratoires ; voies digestives; système nerveux central; sang	Peau	Inhalation Peau Yeux Ingestion	Toux, respiration laborieuse Résorption possible, rougeurs Rougeur, brûlures profondes et graves Douleurs abdominales, diarrhée, vomissements
Crésol (tous isomères)	Yeux ; peau ; voies respiratoires ; poumons ; système nerveux central	Peau ; poumons ; reins ; foie	Inhalation Peau Yeux Ingestion	Confusion, toux, étourdissements, céphalées, essoufflement, mal de gorge, perte de conscience, faiblesse ; les symptômes peuvent être retardés Effets toxiques possibles dans les 20/30 minutes suivant un contact, résorption possible, rougeurs, brûlures graves, douleurs Irritation, douleurs, brûlures profondes et graves Douleurs abdominales, diarrhée, vomissements
Hydroquinone	Yeux ; peau ; voies respiratoires	Peau	Inhalation Peau Yeux Ingestion	Toux, respiration laborieuse Rougeurs Rougeur, douleurs, vision trouble Cyanose cutanée, étourdissements, céphalées, nausées, essoufflement, convulsions, vomissements acouphènes
4-Chlorophénol	Yeux ; peau ; voies Respiratoires ; système nerveux central ; vessie	Foie ; poumons ; Reins ; sang ; cœur	Inhalation Peau Yeux Ingestion	Toux, étourdissements, céphalées, respiration laborieuse, mal de gorge Résorption possible, rougeurs Rougeur Douleurs abdominales
2,4-Dichlorophénol			Ingestion	Etourdissements, céphalées, convulsions, modification de la température corporelle

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

2,4,6-Trichlorophénol	Yeux ; peau ; voies respiratoires	Foie	Inhalation Peau Yeux Ingestion	Toux Résorption possible, rougeurs Rougeur Diarrhée, nausées, vomissements, faiblesse
-----------------------	---	------	---	---

I.2. METHODES D'ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES

Plusieurs technologies sont disponibles pour éliminer les déchets organiques industriels. Ils peuvent être classés en trois catégories, méthodes de traitement physico-chimiques (condensation, absorption), biologiques (à l'aide de biofiltres et autres types de bioréacteurs) et chimiques (oxydation thermique, oxydation catalytique, ozonation).

I.2.1. Traitement physico-chimique

Les procédés physiques tels que l'adsorption, l'extraction par solvant et la séparation membranaire sont également utilisés pour l'élimination des composés organiques, mais ces méthodes présentent un inconvénient majeur, consiste dans la simple transformation des composés organiques à partir d'une dilution à un flux concentré qui a besoin d'un traitement ultérieur et non pas la dégradation complète de ces composés [Dongmei Fu, 2009].

Les techniques physico-chimiques nécessitent un coût élevé de l'équipement et présentent généralement une faible efficacité, en particulier sur les colorants et les produits pharmaceutiques [Sergi Garcia-Segura, 2017].

I.2.2. Traitement biologique

Le traitement biologique des eaux usées qui élimine uniquement les contaminants hautement biodégradables est généralement appliqué à de nombreuses eaux usées urbaines ou industrielles dans le domaine de l'alimentation, de la fermentation, de la fabrication du papier, etc [Marina Trapido, 2017]. Pour le traitement biologique des eaux usées, la digestion aérobie et la digestion anaérobie sont deux technologies principales qui ont une longue histoire. Habituellement, ces technologies nécessitent des équipements spéciaux et donc l'investissement initial est généralement élevé [Chao Huang, 2017].

Les méthodes de traitement biologique présentent un avantage par rapport aux techniques physicochimiques est que ces procédés ne nécessitent pas l'utilisation des produits chimiques et peuvent être menés à des températures modérées (10-40°C) et à pression atmosphérique. En outre, les procédés de dégradation microbienne sont généralement de nature

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

oxydante et produisent des composés tels que le dioxyde de carbone, l'eau, le sulfate et le nitrate qui sont écologiquement non toxiques [Krzysztof Barbusinski, 2017].

Les traitements biologiques sont respectueux de l'environnement, produisent moins de boues que les systèmes physico-chimiques et sont relativement peu coûteux. Néanmoins, ses applications sont assez limitées car ces traitements nécessitent une grande superficie, un long temps de séjour pour que les microorganismes dégradent les polluants et ils ont une sensibilité à la toxicité de certains produits chimiques [Sergi Garcia-Segura, 2017].

Cependant, certains flux d'eaux usées contiennent des composés toxiques et / ou bio-récalcitrant à la communauté biologique, ne se dégradant ni pendant le traitement biologique ni par les microorganismes présents dans les masses d'eau réceptrices. En conséquence, les composés bio-récalcitrants qui s'accumulent dans les sédiments de l'eau et du fond affectent le biote biologique aquatique et l'équilibre écologique global.

La capacité de biodégradation des eaux usées pourrait être renforcée par l'application d'une oxydation chimique ou d'autres procédés physicochimiques comme étape préalable ou principale dans les systèmes de traitement des eaux usées [Marina Trapido, 2017].

I.2.3. Traitement chimique

Les techniques d'oxydation chimique des polluants organiques toxiques et dangereux se font souvent en utilisant des oxydants simples tels que le chlore, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, etc. Cependant, parfois, la décomposition par des traitements conventionnels peut être difficile si ces polluants sont présents à des faibles concentrations ou si elles sont particulièrement réfractaires aux oxydants [F. Javier Benitez, 2000].

Pour une minéralisation complète, l'oxydation chimique est généralement coûteuse car les intermédiaires d'oxydation formés pendant le traitement ont tendance à être plus en plus résistants à leur dégradation chimique complète et, en outre, ils consomment plus d'énergie (rayonnement, ozone, etc.) et des réactifs chimiques (catalyseurs et oxydants). Une alternative potentielle attrayante est d'appliquer ces procédés d'oxydation chimique dans un prétraitement pour convertir les composés organiques initialement persistants en des intermédiaires plus biodégradables, qui seraient alors traités dans un processus d'oxydation biologique avec un coût nettement inférieur [I. Oller, 2011].

Puisque la plupart des composés organiques sont résistants aux traitements chimiques et biologiques conventionnels, d'autres méthodes ont été étudiées comme une alternative aux procédés physico-chimiques, biologiques et classiques. Parmi ceux-ci, les procédés

d'oxydation avancée (POA) constitueront probablement la meilleure option dans un proche avenir [Santiago Esplugas, 2002].

1. 3. LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

I.3.1. Introduction

Au cours des trois dernières décennies, un intérêt considérable a été axé sur l'application des procédés d'oxydation avancés (POA) pour la destruction des produits chimiques dangereux, y compris la dégradation des composés organiques volatils, les pesticides et les diphényles polychlorés. Pour de nombreux contaminants, les POA sont capables de transformer les polluants en substances inoffensives [Chunde Wu, 2001].

Presque tous les POA dépendent de la génération des radicaux libres très réactifs tels que le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), qui est l'intermédiaire réactif principal responsable de l'oxydation des substrats organiques [George V. Buxton, 1988].

Le principal problème des POA réside dans le coût élevé des réactifs tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou les sources d'énergie comme la lumière ultraviolette. En outre, il convient de souligner que les POA conduisent normalement aux meilleurs rendements dans la destruction des polluants lorsque les traitements biologiques ne sont pas réalisables [Santiago Esplugas, 2002].

I.3.2. Les radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) sont extrêmement instables et réactifs en raison de leur haute réactivité. Ils ont une durée de vie assez courte, quelques nanosecondes dans l'eau, et peuvent éliminer rapidement la plupart des polluants organiques.

La cinétique semble être de premier ordre en ce qui concerne la concentration des radicaux hydroxyles et de polluant. Les constantes cinétiques se situent entre 10^8 et $10^{10}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Par conséquent, la constante de pseudo-premier ordre est comprise entre 1 et 10^{-4}s^{-1} [Santiago Esplugas, 2002].

Ces radicaux réagissent rapidement et généralement indifféremment avec la plupart des composés organiques, soit par addition électrophile à des doubles liaisons, ou par abstraction d'un atome d'hydrogène à partir de molécules organiques aliphatiques [Serge Chiron, 2000].

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Les espèces $\cdot\text{OH}$ ont l'avantage de réagir avec l'oxygène moléculaire pour donner un radical peroxyde, en déclenchant une séquence de réactions de dégradation par oxydation qui peut conduire à une minéralisation complète du contaminant [George V. Buxton, 1988].

Le radical libre ($\text{HO}_2\cdot$) et son conjugué ($\text{O}_2\cdot^-$) sont également impliqués dans des processus de dégradation, mais ces radicaux sont beaucoup moins réactifs que les radicaux $\cdot\text{OH}$. En outre, les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent attaquer des anneaux aromatiques à des positions occupées par un halogène, générant un homologue de phénol. Certains composés, en particulier ceux contenant de multiples halogènes ou atomes d'oxygène et peu d'atomes d'hydrogène, réagissent relativement lentement avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ (10^7 - $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ou pas du tout dans le cas des composés perhalogénés [Werner R. Haag, 1992].

I.3.3. Génération des radicaux hydroxyles

L'oxydation des polluants organiques par la combinaison de la lumière ultraviolet et les oxydants (H_2O_2 , O_3 , etc.) implique dans la plupart des cas la génération et la réaction ultérieure des radicaux hydroxyles.

Les potentiels d'oxydation pour les oxydants courants sont énumérés dans le tableau (I.3) et montrent que les espèces oxydantes les plus puissantes après le fluor sont en fait les radicaux hydroxyles [O. Legrini, 1993].

Tableau. I.3 : Potentiels d'oxydation de certains oxydants.

Espèces	Potentiel d'oxydation (V)
Fluor	3.03
Radical hydroxyle	2,7
Oxygène atomique	2.42
Ozone	2.07
Peroxyde d'hydrogène	1,78
Radical perhydroxylique	1,70
Permanganate	1,68
Acide hypo bromique	1,59
Dioxyde de chlore	1,57
Acide hypochloreux	1,49
Acide hypoïodique	1,45
Chlore	1,36
Brome	1.09
Iode	0,54

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Le radical hydroxyle est un agent oxydant extrêmement puissant, capable d'oxyder les composés organiques principalement par extraction d'hydrogène (Eq 1). Cette réaction génère des radicaux organiques qui par addition d'oxygène moléculaire produisent des radicaux peroxydes (Eq 2). Ces intermédiaires initient des réactions thermiques (en chaîne) de la dégradation oxydante, menant au dioxyde de carbone (CO₂), à l'eau (H₂O) et aux sels inorganiques [O. Legrini, 1993].

$\text{HO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	(1)
$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot \rightarrow \dots$	(2)
$\text{HO}\cdot + \text{RX} \rightarrow \text{RX}\cdot + \text{HO}^-$	(3)

Un autre aspect concernant les limites d'applications des POA est que, seul les rejets avec des valeurs de DCO < 5,0 g/L peuvent être traité par ces techniques, car les grandes valeurs de DCO nécessitent une consommation importante des réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec des grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la figure suivante (Figure I.2) :

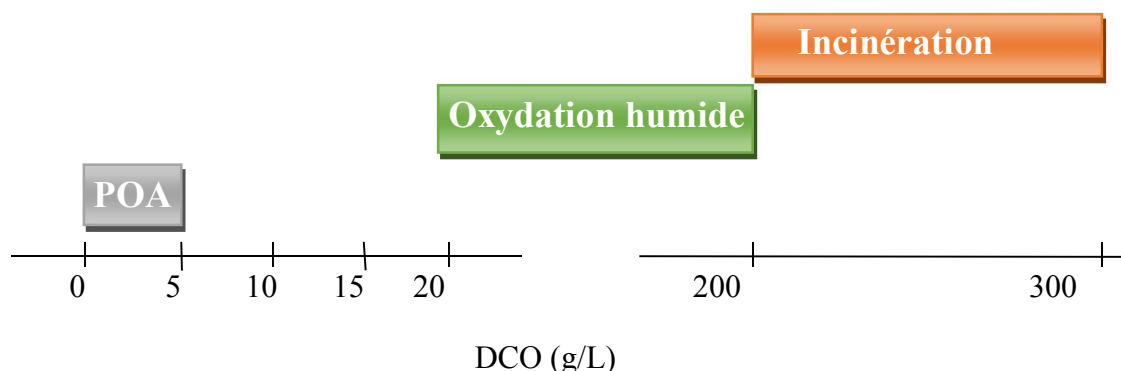


Figure I.2. Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [Miléna Lapertot, 2006].

Les POA peuvent être classés en fonction de la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou des méthodes utilisées pour générer les radicaux $\cdot\text{OH}$ (chimiques, électrochimiques, sonochimiques ou photochimiques) [Miléna Lapertot, 2006].

I.3.4. Les principaux procédés d'oxydation avancée

I.3.4.1. Le procédé Fenton

Parmi les POAs, le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) est l'une des méthodes les plus attrayantes parce que les composants réactifs sont faciles à manipuler et inoffensifs pour l'environnement [Yingxun Du, 2006]. C'est la méthode la plus simple, la moins coûteuse et la plus rentable.

Le principal inconvénient de la méthode de Fenton est son incapacité à récupérer l'ion ferreux utilisé pour la réaction en raison de la nature homogène de la réaction [M. Vinita, 2010]. Le procédé Fenton généralement admis est connu depuis plus d'un siècle. L'amélioration de la performance du processus est toujours largement discutée dans la littérature récente [M. Pérez-Moya, 2008, Nuket Kartal Temel, 2011].

Tableau. I.4 : Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse.

Réaction	Constante de réaction	N°
Réactions d'initiation :		
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$		(4)
$\text{Fe}(\text{II}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{III}) + \text{HO}\cdot + \text{HO}^-$	$k = 53 - 76 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	(5)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OOH})^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	$k = 10^{-3} - 2 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6)
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot$		(7)
Propagation :		
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$47 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(8)
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(9)
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(10)
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(11)
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+}$	$1.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(12)
$\text{O}_2\cdot^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HO}_2\cdot$	$1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (pKa=4.8)	(13)
$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(14)
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$		(15)
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{HO}^- + \text{O}_2$		(16)
Réactions de terminaison		
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(17)
$\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{HO}^-$	$9.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(18)
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$0.71 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(19)
$\text{HO} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2$	$1.01 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(20)
$\text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(21)

Puis que la vitesse de la réaction (6) est beaucoup plus lente que celle de l'équation (5), l'ion ferreux est rapidement consommé, mais régénéré lentement. La réaction de Fenton ralentit en raison de la faible concentration d'ion ferreux [Yingxun Du, 2006].

Cependant, il est intéressant de noter que l'apport en ions ferreux est beaucoup plus petit pour le traitement des composés phénoliques par le procédé Fenton. Le rapport typique de l'ion ferreux au peroxyde d'hydrogène est de 0,04-0,2 pour les chlorophénols, 0,01-0,1 pour le phénol et 0,04-0,1 pour les nitrophénols. Bien que la concentration initiale d'ion ferreux soit faible, la dégradation des composés phénoliques est rapide [Yingxun Du, 2006].

Un inconvénient majeur a été noté pour le procédé Fenton est que le catalyseur homogène ajouté comme le sel de fer ne peut pas être conservé dans le processus de dégradation et a généralement tendance à s'accumuler comme hydroxyde de fer. Des systèmes de catalyseurs alternatifs qui agissent de manière similaire au système de Fenton et offrent une dégradation oxydante efficace des polluants, connus sous le nom « système similaire au procédé Fenton », ont été étudiés [Nuket Kartal Temel, 2011].

1.3.4.2. Procédés photochimiques

a) Généralité sur les ondes

Une onde est une propagation d'une perturbation produisant sur son passage une variation réversible de propriétés physiques locales. Elle transporte de l'énergie sans transporter de matière. On peut distinguer deux types d'ondes :

- Les ondes mécaniques : vibration mécanique, vague sur l'eau, onde sonore, onde sismique.... Elles ne se propagent que dans les milieux matériels élastiques : gaz, liquide ou solide.
- Les ondes électromagnétiques : onde radio, micro-onde, infrarouge, lumière visible, ultraviolet, rayon X, rayon γ Contrairement aux ondes mécaniques, ces ondes se propagent dans le vide (figure I.3) [Loïc Hallez, 2009].

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

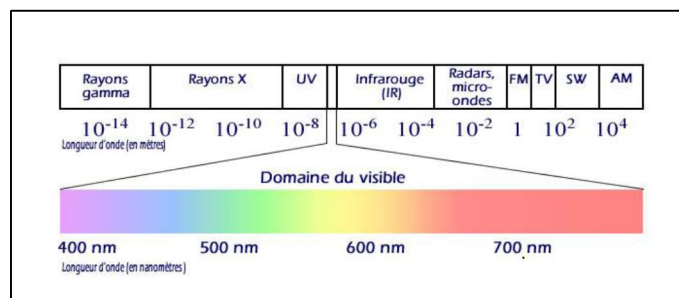


Figure. I.3 : Spectre électromagnétique avec un zoom sur le domaine de lumière visible.

b) Photodissociation directe (UV seule)

Les réactions de photo-oxydation lors de l'excitation électronique du substrat organique impliquent dans la plupart des cas, un transfert d'électrons à partir de l'état excité (R^* , Eq 22) à l'état fondamental de l'oxygène moléculaire (Eq 23), ou homolyse du substrat organique halogéné (Eq 24) pour former des radicaux organiques (Eq 25).

$R + h\nu \rightarrow R^*$	(22)
$R^* + O_2 \rightarrow R^{\cdot+} + O_2^{\cdot-}$	(23)
$R-X + h\nu \rightarrow R^{\cdot} + X^{\cdot}$	(24)
$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$	(25)

Les radicaux organiques résultants réagissent ensuite avec l'oxygène pour initier une série de réactions d'oxydation dégradantes qui aboutissent finalement à des produits de minéralisation tels que le CO_2 et H_2O [O. Legrini, 1993].

Les vitesses d'une telle photo-oxydation lors de l'excitation électronique du substrat organique dépendent de la section transversale d'absorption du milieu, du rendement quantique du procédé, de la vitesse de photons à la longueur d'onde d'excitation et de la concentration d'oxygène moléculaire dissous.

Les principaux procédés photochimiques impliquant des chlorophénols sont :

- ✓ la photodissociation,
- ✓ photo-isomérisation,
- ✓ photo-substitution,
- ✓ photo-réarrangement,
- ✓ photo-oxydation et
- ✓ photo-réduction.

En général, la photodégradation de toute substance dans l'environnement naturel est une superposition de réactions, de plusieurs ou de tous ces types, et son rendement quantique dépend

d'une variété de facteurs. Le niveau d'absorption maximum du composé, la longueur d'onde du rayonnement, la durée de l'exposition au rayonnement et l'état physique du composé soumis au procédé de transformation jouent un rôle important dans la détermination des procédés photochimiques [Marianna Czaplicka, 2006].

Des études antérieures sur la photolyse UV directe ont illustré une dégradation rapide des polluants, tels que les CPs, dans les solutions aqueuses diluées.

Les radiations UV ont été utilisées pour éliminer les composés aromatiques chlorés et nitrés, les phénols, les aliphatiques halogénés, les produits de la finition des métaux, l'huile et le traitement de l'acier et d'autres déchets dangereux présents dans l'eau [Marc Pera-Titus, 2004].

1.3.4.3. Photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂)

Le rayonnement avec une longueur d'onde inférieure à 400 nm permet de photolyser la molécule de H₂O₂. Le mécanisme accepté pour la photolyse du peroxyde d'hydrogène est le clivage de la molécule en radicaux hydroxyles avec un rendement quantique de deux radicaux •OH formés par quantum de rayonnement absorbé, selon la réaction suivante (eq 26) [Santiago Esplugas, 2002].



La synergie entre la photolyse UV et le peroxyde d'hydrogène ne sera bénéfique que pour les contaminants, qui nécessitent un niveau de conditions d'oxydation relativement élevé (énergies d'activation plus élevées) [Parag R. Gogate, 2004].

1.3.4.4. La photocatalyse

La photocatalyse est une méthode appropriée pour éliminer les substances toxiques de l'eau en raison de sa facilité d'utilisation, fiable, non toxique et rentable [Umar Ibrahim Gaya, 2010].

On distingue deux types de dégradation photocatalytique :

- Photocatalyse en phase homogène (photo-Fenton)
- Photocatalyse en phase hétérogène (utilisant un semi-conducteur).

1.3.4.4.1. Photocatalyse homogène (photo-Fenton)

Le taux de dégradation des polluants organiques par la réaction de Fenton pourrait augmenter lorsqu'une source d'irradiation est présente. L'effet positif de l'irradiation sur le taux de dégradation est dû à la photo-réduction des ions Fe (III) en ions Fe (II), une étape qui produit des nouveaux radicaux HO· et régénère les ions Fe (II) qui peuvent réagir avec les molécules H₂O₂. La photo-réduction de Fe (II) suit les équations suivantes [M. Pérez-Moya, 2008] :

$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + HO\cdot$	(27)
$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$	(28)
$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO\cdot$	(29)
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 HO\cdot$	(30)

Dans une étude sur les compétences techniques et économiques des POA, le coût d'exploitation du processus Fenton était plus faible et le coût d'investissement pour le processus d'ozonation était plus élevé. Dans une autre étude qui a comparé les différents POA dans le traitement d'une solution aqueuse d'antibiotiques du point de vue technique et économique, le processus photo-Fenton semble être le plus rentable [Luzvisminda M. Bellotindos, 2014].

1.3.4.4.2. Photocatalyse hétérogène

La dégradation photo-catalytique des polluants utilisant des semi-conducteurs sous la lumière ultraviolette a attiré une attention considérable pour l'application dans l'environnement aqueux puisqu' :

- (i) Elle n'a pas besoin de l'addition de n'importe quel produit chimique ;
- (ii) Elle convient au traitement de l'eau avec des faibles concentrations en polluants organiques ;
- (iii) Elle n'est pas spécifique ;
- (iv) Elle peut conduire à une minéralisation totale des composés organiques [Mohamed Houari, 2005].

Une énergie photonique supérieure à la bande interdite du semi-conducteur génère des électrons de bande de conduction (BC) photo-induite et des trous de bande de valence (BV) du semi-conducteur [Man Gu Kang, 2000].

Une représentation schématique de ce procédé est mentionnée dans la figure (I.4).

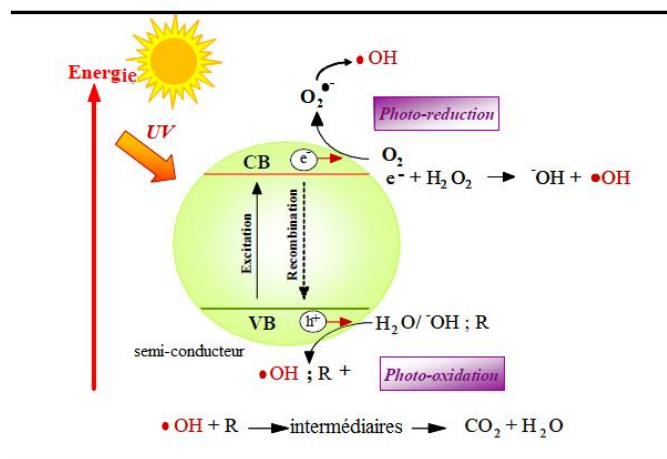


Figure. I.4 : Principe général de photo-excitation d'un semi-conducteur et la minéralisation des composés organiques par l'oxygène dissous dans les solutions aqueuses [Miléna Lapertot, 2006].

Les radicaux formés après les réactions de transfert de charge peuvent entrer dans plusieurs voies dans le procédé de dégradation :

- ✓ Ils peuvent réagir chimiquement avec eux-mêmes ou avec les composés adsorbés en surface ;
- ✓ Ils peuvent se recombiner par des réactions de transfert d'électrons arrières, en particulier lorsqu'ils sont piégés près de la surface, soit par la diffusion vers l'extérieur soit par l'hydrophobicité ;
- ✓ Ils peuvent se diffuser à partir de la surface de semi-conducteur et participer à des réactions chimiques dans la solution.

Le mécanisme de la photocatalyse consiste à éjecter un électron (e^-_{BC}) de la BV d'un semi-conducteur, entièrement rempli, sur la bande conductrice (BC), complètement vide, générant une charge positive ou un trou positif (h^+_{BV}). L'écart de bande est lié à l'irradiation de la lumière utilisée [Mukesh Goel, 2010 ; Zhen Wu, 2017].

Le semi-conducteur doit être exposé à une irradiation avec une énergie plus grande que celle de l'énergie de gap (E_{gap}), ce qui donne lieu à la photo-excitation de l' e^-_{BC} de la BV à la BC. La lumière permet ensuite la génération de paires e^-_{BC} / h^+_{BV} par la réaction suivante (eq 31)



Le trou (h^+_{BV}) photo-généré est une espèce oxydante forte, alors que l'électron e^-_{BC} promu est un réducteur potentiel.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Les polluants organiques sont ensuite oxydés par le h^+_{BV} photo-généré jusqu'à leur minéralisation complète. Il est également proposé la réaction de h^+_{BV} avec l'eau adsorbée pour former l'oxydant fort $\cdot\text{OH}$ selon la réaction (32) qui minéralise les polluants organiques. L'électron (e^-_{BC}) peut réagir avec O_2 adsorbé pour former le radical peroxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ selon la réaction (33).



D'autres espèces d'oxygène réactif plus faibles telles que H_2O_2 et le radical hydroperoxyde (HO_2^{\cdot}) peuvent être produit par des réactions (34) et (35) :



Néanmoins, l' e^-_{BC} promu est une espèce instable et tend à revenir à l'état fondamental soit avec $\cdot\text{OH}$ adsorbé selon la réaction (36), soit par une recombinaison avec les trous h^+_{BV} qui n'ont pas réagi selon la réaction (37) [Sergi Garcia-Segura, 2017].



La technique de photocatalyse présente des avantages importants, y compris le non toxicité, le faible coût, la non pollution secondaire et une minéralisation approfondie [Sergi Garcia-Segura, 2017]. Cependant, la photocatalyse est limitée par son faible rendement photonique et la recombinaison rapide des paires d'électrons / trous photo-générés sur la surface du photocatalyseur représente les principaux inconvénients pour les applications photocatalytique [Hsin-Hung Ou, 2006].

En outre, l'absence de connaissance approfondie de la conception et de l'exploitation de ces procédés pour les réacteurs à grande échelle et le coût qui comprend le coût celui de l'équipement et de l'énergie nécessaire pour exécuter le processus restent des problèmes majeurs qui empêchent l'application de la photocatalyse à l'échelle industrielle [Mukesh Goel, 2010].

1.3.4.4.3. Photocatalyseurs les plus répondus

a) Le dioxyde de titane (TiO₂)

Parmi les différents semi-conducteurs utilisés, le dioxyde de titane (TiO₂) est connu comme un excellent photocatalyseur avec ses caractéristiques uniques en position de bande et structure de surface. Il est largement étudié en raison de son excellente stabilité chimique, sa non-toxicité, sa haute puissance de photo-oxydation et son faible coût de matériau. La forme anatase du TiO₂ est le matériau le plus prometteur utilisé pour la dégradation des polluants organiques. [Atul B. Lavand, 2015]. En raison de son large bande interdite ($E_{\text{gap}} = 3.2 \text{ eV}$), le TiO₂ ne peut utiliser que les photons dans la région UV ($\lambda < 380 \text{ nm}$), ce qui limite son application pratique à la lumière du soleil [Bifen Gao, 2008].

- *Caractérisation des particules de TiO₂*

L'anatase, rutile et brookite sont les trois phases des cristaux de TiO₂. L'anatase et le rutile présentent une meilleure activité photocatalytique que la brookite. Théoriquement, la transformation de phase se produit à 500°C où l'anatase est progressivement déplacée vers la phase rutile, qui est moins photo-active que l'anatase [Shih-Chen Lo, 2004].

- *Structure cristalline de l'anatase*

La cellule unitaire classique de la phase anatase contient 12 atomes, c'est-à-dire quatre unités de TiO₂ (schéma I.1). L'atome de titane (Ti⁴⁺) est entouré de six atomes d'oxygène (O²⁻) aux angles d'un octaèdre faiblement déformé et chaque O²⁻ est entourée de trois Ti⁴⁺ situés dans un plan aux angles d'un triangle équilatéral. Il y a deux distances différentes de Ti-O dans ces octaèdres.

- Une distance longue impliquant les deux atomes d'oxygène dirigés le long de l'axe c cristallographique (oxygène apical), qui est étiqueté par (R₁).
- Une distance courte, R₂, avec les quatre oxygènes équatoriaux à gauche.

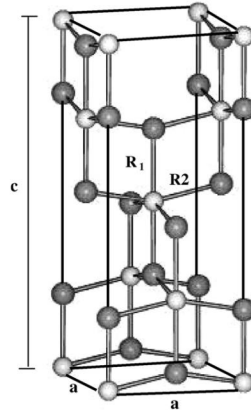


Schéma I.1 : Cellule unitaire classique de TiO_2 dans la structure anatase. Les sphères lumineuses représentent les atomes de titane et les sphères foncées représentent les atomes d'oxygène [Hilal S. Wahab, 2008].

- *Structure cristalline de rutile*

Le rutile est un minéral quadratique (ou tétragonal). La cellule unitaire contient 12 atomes où les cations Ti^{4+} sont entourés par 6 anions O^{2-} en coordination octaédrique allongée. Les anions O^{2-} sont en coordination triangulaire de Ti^{4+} . ;

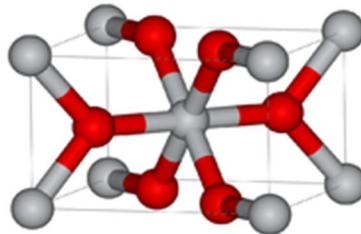


Schéma I.2 : Cellule unitaire classique de TiO_2 dans la structure rutile. Les sphères gris foncées représentent les atomes de titane et les sphères en rouge représentent les atomes d'oxygène.

- *Caractérisation de TiO_2 (P25)*

Le TiO_2 (P 25), est un photocatalyseur en titane utilisé largement en raison de ses niveaux d'activité relativement élevés dans de nombreux systèmes de réaction photo-catalytique. En effet, il n'est pas facile de trouver un photocatalyseur présentant une activité supérieure à celle du P25. Il est bien connu que le P25 est composé de cristallites anatase et rutile, le rapport rapporté étant typiquement de 70:30 ou 80:20, mais il semble que personne ne connaisse la composition cristalline exacte [B. Ohtani, 2010].

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Dans notre étude nous avons travaillé avec TiO₂ (P25) 80:20 (80% anatase et 20% de rutile). Ce photocatalyseur est caractérisé par sa grande surface spécifique de 54 m²/g [Hsin-Hung Ou, 2006] comparée à celle d'anatase de 12 m²/g et ses particules très fines (25nm) par rapport à ceux d'anatase (300 nm) [Hafida Gaffour, 2016].

b) L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau catalytique bien connu dans un grand nombre de procédés industriels [Hadis Bashiri, 2016]. Il a été rapporté comme une alternative appropriée au TiO₂ compte tenu du fait que son mécanisme de photodégradation est similaire à celui du TiO₂. Au cours des deux dernières décennies, le ZnO a attiré beaucoup d'attention en ce qui concerne la dégradation de divers polluants en raison de sa haute photosensibilité, de bonnes propriétés optiques, de ses propriétés non toxiques, de sa stabilité chimique et de son large écart. Il est considéré comme un photocatalyseur alternatif à faible coût pour le TiO₂ pour la dégradation des substances organiques dans des solutions aqueuses [Zaier, A, 2015].

Le ZnO possède diverses propriétés électriques et optiques importantes telles que la mobilité des électrons à température ambiante (155 cm² V⁻¹ s⁻¹), l'énergie de liaison exciton élevée (60 meV) et une large énergie de bande interdite (3,3 eV) [Rajendra C. Pawar, 2013]. En outre, à l'échelle nanométrique, le ZnO présente des potentiels d'ionisation inférieurs, comme le diamètre des particules est réduite [Parvin Gharbani, 2014].

L'avantage principal de ZnO est qu'il peut absorber une plus grande fraction du spectre solaire que le TiO₂ [Rajendra C. Pawar, 2013].

c) L'hématite (α -Fe₂O₃)

Au cours des dernières décennies, les oxydes de fer sont intensément étudiés pour les applications dans les batteries d'ion de lithium (LIBs), les capteurs, les catalyseurs, les pigments, les dispositifs magnétiques, la biotechnologie et la photocatalyse. Parmi les différents oxydes de fer, l'hématite (α -Fe₂O₃) en tant que semi-conducteur de type « n » a attiré beaucoup d'attention des chercheurs dans différents domaines en raison de son non toxicité, de son faible coût, de sa haute stabilité dans les électrolytes neutre et alcalin, de sa grande abondance et de son écart de bande approprié (1.9-2.2 eV) [Nitin K. Chaudhari, 2013 ; Gang Liu, 2012]. La photolyse de l'hématite peut être réalisée par une lumière visible jusqu'à 600 nm [Guo-Ying Zhang, 2012]. Cependant, l'hématite représente certains défauts, tels que la distance de transport de trous courts (2-4 nm), la cinétique de réaction d'évolution d'oxygène est lente, la position de la bande de conduction défavorable et le faible photovoltage [Qian Li, 2015].

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.3.4.4. Le procédé (UV/Fe₂O₃) (système similaire ou like Fenton)

Le remplacement du catalyseur homogène (Fe (II)) avec le fer ferrique hétérogène (Fe (III)) est entré en existence où le catalyseur peut être séparé du flux de déchets. Dans cette réaction, la décomposition de H₂O₂ est catalysée par l'ion ferrique, où une concentration en ions ferreux en régime permanent est maintenue pendant le processus comme indiqué dans les équations suivantes (Eqs 6 et 10).

L'ion ferreux formé dans les réactions noté ci-dessus réagit avec H₂O₂ (réaction de Fenton) pour former un radical hydroxyle qui est un agent oxydant puissant et régénère Fe³⁺ comme il est indiqué dans la réaction (5).

Le radical hydroxyle formé réagit de nouveau avec les polluants organiques pour former des radicaux organiques réactifs (Eq 1).

Les radicaux organiques formés réagissent avec Fe³⁺ et O₂ et s'oxydées (eqs 38 - 40) [M. Vinita, 2010].

$R \cdot + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + \text{Produits oxydés}$	(38)
$R \cdot + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + RH$	(39)
$R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + \text{Produits oxydés}$	(40)

I.3.4.5. Les Ultrasons (US)

Les ultrasons (US) sont des ondes mécaniques, qui ont besoin d'un milieu de propagation élastique (gaz, liquide ou solide), dont la fréquence est comprise entre 16 kHz environ (limite de l'audibilité humaine) et quelques centaines de Mégahertz (figure. I.5). Comme pour toutes les ondes acoustiques, le milieu de propagation des ultrasons contient des zones soumises à des dépressions et compressions successives [Loïc Hallez, 2009].

0 Hz	16 Hz	16 kHz	100 kHz	1 MHz	1 GHz	100 GHz
Infrasons	Sons	Ultrasons de forte puissance		Ultrasons de faible puissance		Hypersons
		Basse fréquence	Haute fréquence	Très haute fréquence		
Séisme	Audition humaine	Acoustique sous marine Sonochimie		Contrôle Non Destructif Echographie Thérapie par ultrasons		Microscopie acoustique

Figure. I.5 : Gammes de fréquence acoustique.

1.3.4.5.1. Classification des ultrasons

Les ultrasons sont généralement divisés en deux catégories :

a) Les ultrasons de faible puissance

Les ultrasons de faible puissance appelés aussi ultrasons de diagnostic dont la fréquence est comprise entre quelques Mégahertz et quelques Gigahertz. Les intensités à ces fréquences sont relativement faibles (quelques Watts par cm^2) et n'entraînent aucune modification irréversible du milieu de propagation. Le principe consiste à émettre une onde ultrasonore dans le milieu à étudier et de capter l'écho produit par les hétérogénéités ou les frontières du milieu. Les applications les plus connues des ultrasons à faible puissance se trouvent dans cette catégorie : l'échographie, la télémétrie (mesure de distances) ou encore la mesure des propriétés élastiques des matériaux....

b) Les ultrasons de puissance

Leur gamme de fréquence s'étend de 16 kHz à quelques mégahertz et ils mettent en œuvre des intensités acoustiques pouvant atteindre plusieurs centaines de watts par cm^2 et de ce fait, l'interaction de l'onde avec le milieu de propagation peut créer des modifications physico-chimiques irréversibles au sein de celui-ci. Ils possèdent des applications industrielles variées, y compris le nettoyage, soudure de matières plastiques, usinage et découpe de métaux et céramiques, rupture de cellules biologiques, homogénéisation, émulsification, dégazage, applications thérapeutiques, réactions sonochimiques...

Cette catégorie est elle-même divisée en deux groupes :

- ✓ les ultrasons à basse fréquence allant de 20 à 100 kHz étant les plus utilisés et
- ✓ les ultrasons à haute fréquence de 100 kHz à quelques Mégahertz. Nous utiliserons exclusivement ces hautes fréquences dans notre travail.

1.3.4.5.2. Interactions ultrasons / liquide

L'interaction de l'onde acoustique avec le milieu liquide de propagation peut se traduire par le phénomène de cavitation (le plus important), l'échauffement du milieu, la pression de radiation et les courants de convection [Abdeslam Et Taouil, 2011].

✓ *La cavitation acoustique*

La modification périodique de la pression provoquée par une surface vibrante dans un liquide génère la cavitation ultrasonore qui induit des réactions chimiques dans des systèmes homogènes ou hétérogènes. Fondamentalement, une bulle de cavitation est créée dans le champ ultrasonique. La bulle soumise à la fluctuation de la pression des pulsations, se fragmente, s'effondre et peut être considérée comme une source de libération des radicaux $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$ et les $\bullet\text{OOH}$ dans l'eau [Christian Petrier, 1996].

Des températures de l'ordre de 5000 K ont été obtenues expérimentalement et des pressions de l'ordre de 1000 atm ont été calculées. L'état transitoire des pressions et des températures locales élevées donne lieu à des réactions chimiques primaires se produisant pendant et immédiatement après l'effondrement des microbulles [Chunde Wu, 2001].

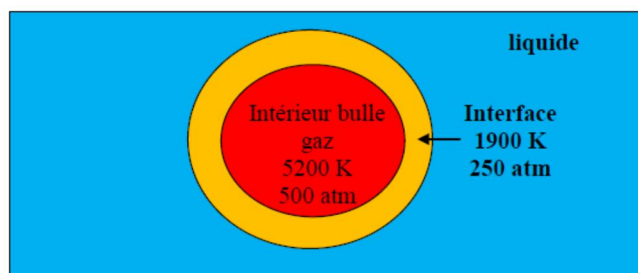


Figure. I.6 : Représentation schématique simplifiée d'une bulle de cavitation [Abdeslam Ettaouil, 2011].

Le son passe par un liquide comme une onde consistant en des cycles alternatifs de compression et de raréfaction. Si l'onde de raréfaction présente une pression négative suffisamment élevée, elle peut surmonter les liaisons de fluide par des forces intermoléculaires. En conséquence, les molécules sont séparées l'une de l'autre et de petites microbulles seront créées.

Ces microbulles poussent progressivement pendant la compression et les cycles de raréfaction jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille critique. La compression ultérieure provoque l'effondrement de ces cavités presque instantanément, avec une grande quantité d'énergie libérée (figure. I.7) [Yi Jiang, 2006].

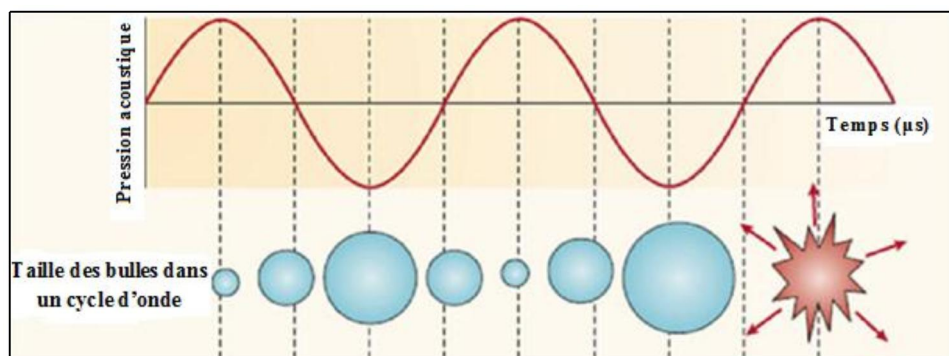


Figure. I.7 : Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore [Gaffour Hafida, 2016].

1.3.4.5.3. Le procédé US seul

Sous des conditions extrêmes, les molécules d'eau subissent une dissociation thermique pour donner les radicaux $H\bullet$ et $\bullet OH$ (Eq 41).



Les radicaux libres formés peuvent, par la suite, procéder à quelques réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène (Eq 21) ou l'eau (Eq 42).



Les substrats, tels que le phénol, les hydrocarbures chlorés et divers composés aromatiques ainsi que les explosifs et les tensioactifs transforment en acides organiques à chaîne courte et en ions inorganiques (t.q. CO , CO_2 et H_2O) en tant que produits finis. Cependant, en raison de la complexité des réactions sonochimiques, les effets et les influences des différents paramètres sur les réactions de dégradation n'ont pas encore été clairement établis. Afin de mieux comprendre le processus de dégradation et les mécanismes de réaction, il est nécessaire d'effectuer d'autres recherches avant que cette méthode ne soit adoptée par l'industrie [Yi Jiang, 2006].

I.4. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, un aperçu sur les différents chlorophénols, leurs concentrations admises dans l'environnement et leurs effets sur la santé humaine ont été présentés. Cette partie a été suivie par une description de diverses procédés et techniques de dépollution de l'eau.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Après avoir visionné les différentes méthodes de dépollution de l'eau, physico-chimiques, biologiques ou chimiques, les procédés d'oxydation avancée (POA) répondent à différents critères qui conduisent à une dégradation complète jusqu'à la minéralisation des molécules organiques.

Chapitre II

Partie Expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

Au cours de cette étude, différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable. Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont présentés dans le tableau (II.1) :

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés, leurs fournisseurs et qualité.

Produit	Fournisseur	Qualité
2-Chlorophénol	Aldrich	99%
4-Chlorophénol	Fluka	≥ 98%
2,4-Dichlorophénol	Aldrich	99%
2,4,6-Trichlorophénol	Aldrich	98%
Phénol	Sigma-Aldrich	99-100%
Hydroquinone (HQ)	Sigma Aldrich	≥ 99,5%
para-Benzoquinone (BQ)	Sigma Aldrich	98%
Catechol (CC)	Sigma Aldrich	99%
chloro-hydroquinone	Sigma Aldrich	99%
4-hydroxybenzoic acid	Sigma Aldrich	99%
Oxychlorure de Zirconium (IV) octahédraté (ZrOCl ₂ . 8H ₂ O)	Sigma-Aldrich	≥ 99,5%
Oxyde de fer (III) (Fe ₂ O ₃)	Riedel–de Haën.	97%
Sulfate du fer (II), sept fois hydraté (FeSO ₄ .7H ₂ O)	Acros	99%
Acetonitrile (ACN) pour HPLC-Super gradient, water < 30 ppm	Sigma Aldrich	≥ 99,9%
Hydroxyde de Sodium (NaOH)	Sigma Aldrich	≥ 98%
Chlorure d'hydrogène (HCl)		
Acid sulfuric (H ₂ SO ₄)	Sigma Aldrich	95-97 %
Nitrate de sodium (NaNO ₃)		
Dichromate de potassium (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Sigma-Aldrich	≥ 99,5%
Sulfates de mercure (II) (HgSO ₄)	Sigma Aldrich	≥99%
Iodure de potassium (KI)	Sigma Aldrich	99-100,5%
Heptamolibdates d'ammonium tétrahydraté ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O)	Merk	99%
Dioxyde de titane (TiO ₂ , anatase)	Riedel–de Haën.	99–100 %
Dioxyde de titane (TiO ₂ , P25)	Sigma-Aldrich	
Oxyde de Zinc (ZnO)	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	Préparé par Prochima-Sigma	35%
Sel de Mohr (FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O)	Riedel–de Haën	99%
Chlorure de sodium (NaCl)	Sigma-Aldrich	≥ 99,5%
Chlorure de Fer (III) (FeCl ₃)	Sigma-Aldrich	97%

Chapitre II : Partie expérimentale

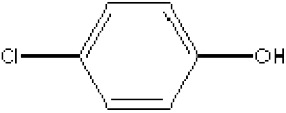
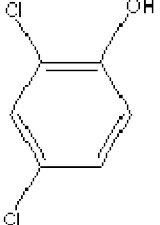
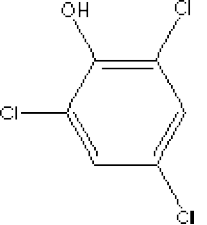
COD 500 mg/l calibration standard	Sigma-Aldrich	
Minerai de fer	Amené de la ville de Beni-Saf (ouest de l'Algérie)	

Pour toutes les expériences, les solutions ont été préparées en utilisant l'eau ultra pure par milli-Q, millipore.

II.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CHLOROPHENOLS UTILISES

Le tableau (II.2) présente quelques propriétés physico-chimiques des chlorophénols utilisés.

Tableau. II.2 : Propriétés physico-chimiques des chlorophénols utilisés.

Nom	4-Chlorophénol	2,4-Dichlorophénol	2,4,6-Trichlorophénol
Formule brute	C_6H_5ClOH	$C_6H_4Cl_2OH$	$C_6H_3Cl_3OH$
Structure chimique			
État physique	Solide cristallin	Solide cristallin	Cristaux
Couleur	Blanc à blanc cassé (jaune ou rose quand il est impur)	Blanc à blanc cassé	incolore à jaune
Masse molaire (g/mol)	128,555	163	197,45
Densité (g/cm ³) à 20°C	1,3	1,39	1,675
Solubilité dans l'eau à T ≈ 25 °C	10 à 50 g/l	4,5 g/l	0,8 g/l
pKa	9,41	7,85	6,15
Température d'ébullition (T _{éb})	220°C	210°C	246°C
Température de fusion (T _f)	43°C	44°C	69,5°C
point d'éclair	121°C	114°C	99°C
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	0,06	0,4 à 20-25°C	0,57 à 25°C
Solubilité	Très soluble dans l'éthanol, benzène, éthyle éther, alcools, glycérine, chloroforme...	Soluble dans l'éthanol, benzène, éthyle éther, chloroforme	Soluble dans l'éthanol, éthyle éther, acide acétique.

II.3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II.3.1. Réacteur photochimique

Toutes les dégradations des CPs ont été réalisées avec un même volume réactionnel de 300 ml, à température réglée (comprise entre 20 et 25°C), dans un réacteur en verre borosilicate fabriqué par Somiver de 500 ml. C'est un réacteur cylindrique à double paroi pour la circulation de l'eau de refroidissement.

Dans le cas d'utilisation d'un catalyseur, on l'injecte dans la solution avant de commencer la réaction et laissé sous agitation magnétique pendant 30 min à l'obscurité pour obtenir l'équilibre chimique.

➤ *La lampe :*

L'émission du rayonnement ultraviolet est fournie par une lampe UVP crayon de mercure dans l'argon à basse pression de vapeur, provient de Pen-Ray Lamps Group, de type 1115 (25W, 18 mA), fournit par Thermo-Fisher. Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur principale d'émission est située à 254 nm.

La lampe est mise dans un tube en quartz Supracil et plongé dans la solution. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant de commencer la réaction, pour se protéger des rayonnements UV émis. La solution est sous agitation magnétique pour assurer son homogénéité (figure II.1).

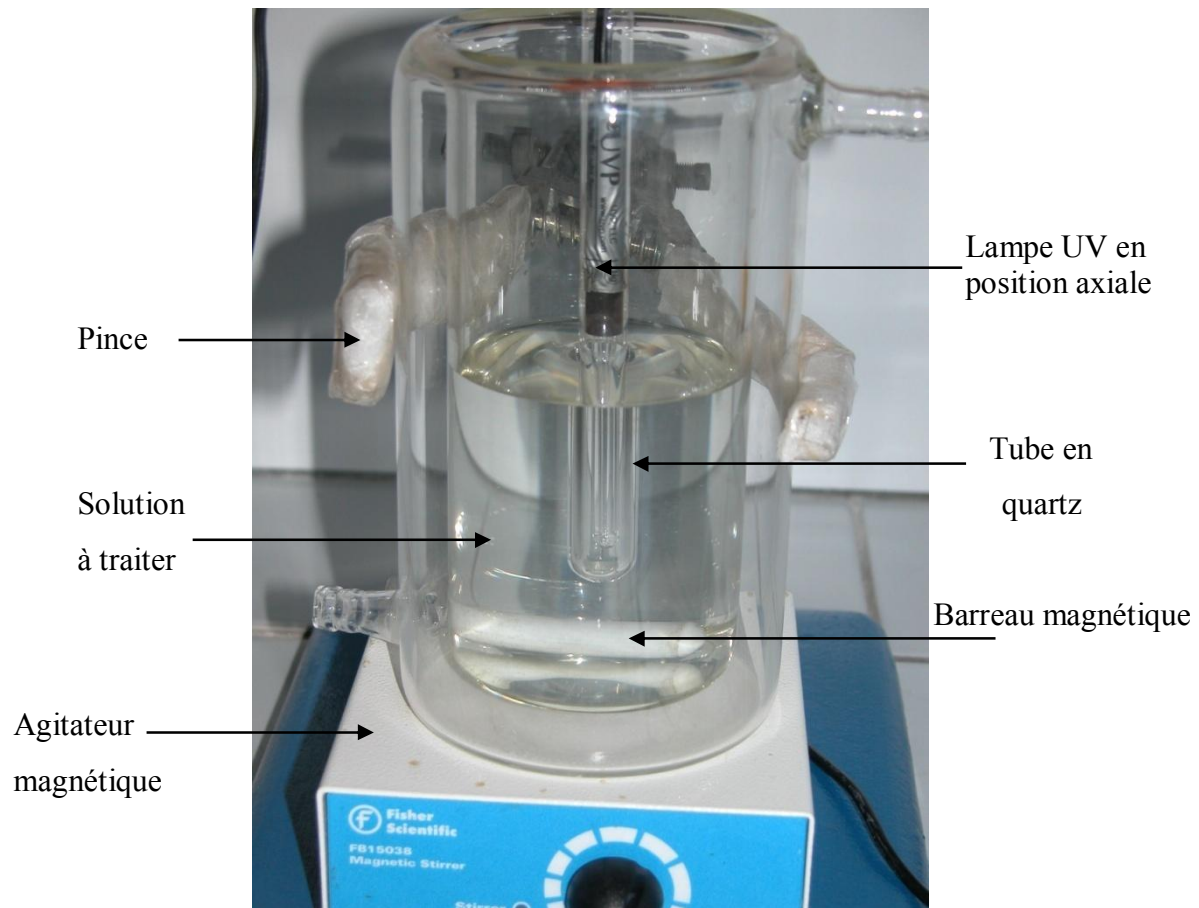


Figure. II.1 : Le photo-réacteur utilisé.

II.3.2. Le réacteur sono-chimique

C'est un réacteur de forme cylindrique en verre Pyrex à double paroi avec un volume total de 500 ml (figure. II.2).

L'unité d'ultrasons utilisée est un générateur (ESIGEC ULTASONS) de haute fréquence (500kHz), couplé avec un transducteur par impédance avec un diamètre de plaque de 3 cm, le transducteur se compose d'un disque piézoélectrique (PZT) adhérent à un verre de protection en plaque. La température de la solution est contrôlée par un thermocouple immergé dans la solution. La valeur de température est assurée par un créothermostat (Isotemp, Fickerscientific).

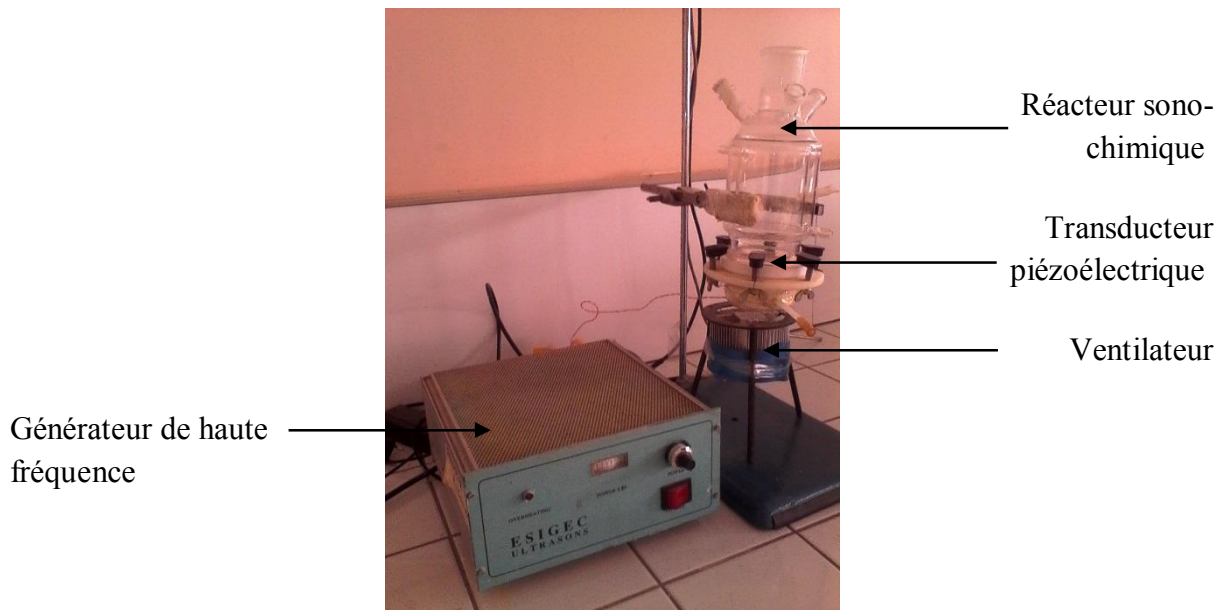


Figure. II. 2 : Montage sono-chimique utilisé.

➤ Qu'est-ce qu'un transducteur piézoélectrique ?

Un matériau piézoélectrique est un matériau diélectrique qui peut se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (Figure. II.3). Cet effet est dû au déplacement relatif des barycentres négatifs et positifs des charges au sein du matériau suite à une contrainte mécanique, ce qui crée une polarisation électrique interne.

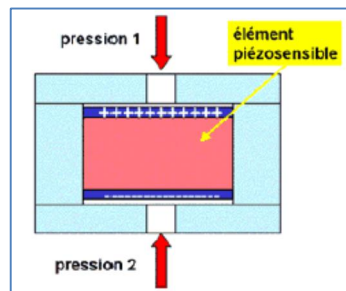


Figure. II.3 : Principe de fonctionnement d'un transducteur piézoélectrique [Abdeslam Et Taouil, 2011].

II.4. METHODES D'ANALYSE

II.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Cette méthode est appliquée couramment en analyse organique. Son utilisation, relativement simple, permet une analyse efficace de nombreux mélanges de polymères, et elle considère de multiples applications dans les analyses colorimétriques.

II.4.1.1. Principe

Le type de détecteur UV-visible est basé sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0 / I) = \varepsilon * l * C \quad (43)$$

Avec : I_0 : intensité du rayonnement incident,

I : intensité du rayonnement transmis,

ε : absorptivité molaire du soluté à la longueur d'onde λ ,

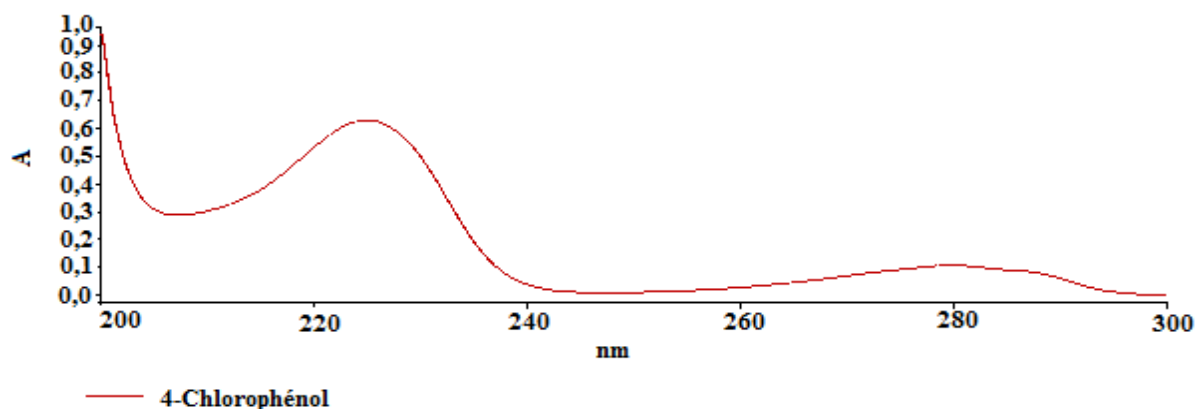
l : longueur du chemin optique,

C : concentration du soluté dans l'effluent.

La détectabilité de ce détecteur dépend essentiellement de l'absorptivité du soluté, laquelle peut varier de plusieurs ordres de grandeur selon la nature de celui-ci.

II.4.1.2. Spectrophotomètre utilisé dans notre étude

Dans notre étude, les échantillons ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Lambda 25, Perkin Elmer), le spectre de différents chlorophénols utilisés dans notre étude sont représentés sur la figure suivante (figure II.4).



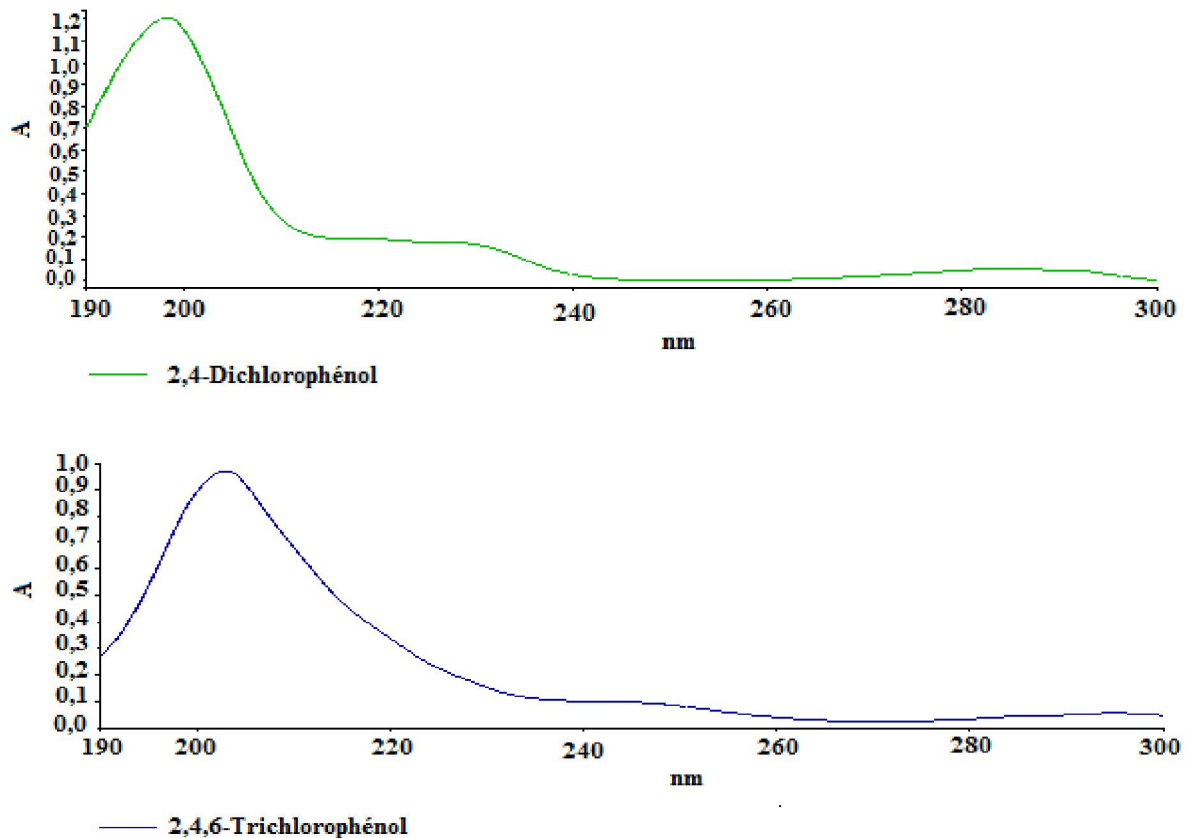


Figure II.4 : Spectres d'absorption des Chlorophénols utilisés.

Le suivi de la dégradation a été effectué à 225 nm pour le 4-Chlorophénol, à 200 nm pour le 2,4-Dichlorophénol et pour à 205 nm pour le 2,4,6-Trichlorophénol.

II.4.2. La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

II.4.2.1. Principe

La chromatographie, est une méthode d'analyse immédiate qui sépare les constituants d'un mélange par entraînement au moyen d'une phase mobile (phase liquide), le long d'une phase stationnaire (se compose de fine granulométrie).

La HPLC est basée sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite « phase stationnaire », l'autre en mouvement dite « phase mobile » (schéma.II.1).

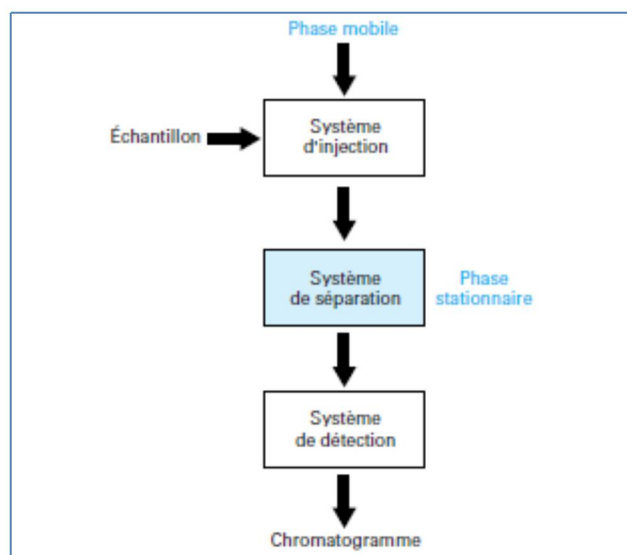


Schéma.II.1 : Schéma d'un système chromatographique

Le débit élevé de la phase mobile entraîne une augmentation de la pression dans le système. Ce débit réduit le temps nécessaire pour séparer les composants le long de la phase stationnaire. La fine granulométrie de la phase stationnaire permet une meilleure séparation des composants. En effet, pour le même volume de phase stationnaire, la surface d'échange augmente si les «grains» qui la composent sont de plus petits diamètre. Les pics obtenus sont plus étroits afin que la résolution soit améliorée. La combinaison de ces attributs - vitesse et résolution élevées- conduit au nom "haute performance".

Les solvants utilisés sont des combinaisons miscibles d'eau et de divers liquides organiques (alcools, acétonitrile, dichlorométhane, etc.).

Souvent, la composition de la phase mobile est modifiée au cours de l'analyse, c'est ce qu'on appelle le mode «gradient », ou en opposition au mode « isocratique », pour laquelle la composition de la phase mobile reste la même tout au long de l'analyse.

II.4.2.2. Appareillage et fonctionnement

1- La pompe : Cette partie sert à stocker l'éluant et à l'injecter sous pression dans la colonne. On utilise une pompe pour une élution isocratique et plusieurs pompes pour une élution par gradient.

2- Injecteur : Il existe des tubes en acier inoxydable, en Téflon, ou en silice fondue qui permettent de relier la ou les pompes à l'injecteur chromatographique. Il existe plusieurs types d'injecteurs :

- Boucle d'injection
- Injecteur seringue
- Extraction sur phase solide en ligne.

3- La colonne : Elle dépend de la nature et du nombre de composés que l'on veut séparer. Il peut y avoir plusieurs colonnes parallèles, donc il y a plusieurs types de chromatographies en phase liquide : Chromatographie d'adsorption, Chromatographie de partage, Chromatographie par échange d'ions, Chromatographie d'exclusion stérique, Chromatographie chirale.

4- Détecteur : Il existe plusieurs types de détecteurs :

- ✓ Détecteur à absorption UV ou visible
- ✓ Détecteur à indice de réfraction
- ✓ Détecteur UV à barrette de diodes (DAD)
- ✓ Détecteur à fluorescence
- ✓ Détecteur de type spectromètre de masse (MS)
- ✓ Détecteur évaporatif à diffusion de la lumière (DEDL)
- ✓ Détecteur électrochimique (DEC).

II.4.2.3. La HPLC utilisée dans notre étude

La détection des CPs étudiés et ses intermédiaires ont été réalisées à l'aide d'une HPLC (Perkin Elmer) à un système équipé d'un détecteur de matrice photodiode et une pompe isocratique. La séparation a été réalisée sur une colonne C-18 (4,6 mm x 250 mm, 5 μ m) en phase inversée. La phase mobile était constituée d'un mélange d'acétonitrile/eau ultra-pure (50/50, v/v). Le débit a été fixé à 1 ml.min⁻¹ et 20 μ L ont été injectés. La détection des CPs et leurs produits intermédiaires a été effectuée à 225 nm et le temps de rétention de chaque molécule a été détecté.

II.4.3. La spectrométrie infrarouge

Cette méthode d'analyse est devenue une technique de routine dans de très nombreux laboratoires industriels. En effet, les possibilités d'applications de cette technique sont largement développées depuis son apparition sur le marché des spectromètres à transformée de Fourier (FTIR).

II.4.3.1. Principe

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une spectrométrie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été « codé » par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformation de Fourier à partir de signal enregistré [Jean-Luc Gardette].

II.4.3.2. Spectromètre FTIR utilisée dans notre étude

Dans notre travail, nous avons analysé le catalyseur préparé en le dispersant dans un solide. Pour cela, nous avons préparé une pastille de bromure de potassium (KBr) à l'aide d'une presse pastille dans laquelle nous avons dispersé le composé et analysé à l'aide d'un spectromètre Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR spectromètre- spectrum Two Atomic absorption). Les spectres IR ont été enregistrés entre 4000– 450cm⁻¹.

II.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X ont une longueur d'onde de même ordre de grandeur qu'un atome (1Å) et se situent entre les rayons γ et l'ultraviolet dans le spectre des ondes électromagnétiques.

Il existe différents domaines concernés par cette méthode, citons par exemple :

- L'identification des matériaux ;
- Détermination de la structure cristalline des matériaux : organisation des atomes, paramètres des mailles, angles des liaisons.... [M. Bouchard, 2001].

II.4.4.1. Principe

La DRX est basée sur l'émission de photons qui vont interagir avec les électrons de la matière.

La diffraction du faisceau de photons fournir des informations sur les variations de la densité électronique à l'intérieur du matériau.

Ceux-ci se reflètent, sur les diffractogrammes obtenus, par l'observation de raies d'intensité décroissante qu'on appelle pics de Bragg dont l'espacement est spécifique à la structure étudiée. Selon la position des pics de Bragg, la distance entre les plans de diffraction s'obtient en appliquant la loi de Bragg (Eq 44) :

$$2d_{\text{Bragg}} \sin \theta = n\lambda \quad (44)$$

Avec d_{Bragg} : distance entre deux plans réticulaires ;
 θ : demi-angle de diffraction ;
 n : ordre de diffraction (nombre entier) ;
 λ : longueur d'onde des rayons X.

Les pics de Bragg, obtenus après une expérience de DRX, proviennent d'une organisation à des échelles beaucoup plus élevées que celles qui séparent les atomes. Les distances de répétition sont eux-mêmes grand, ce qui explique, à la lumière de la loi de Bragg, que les angles de diffraction sont de petite taille et que, dans le montage expérimental utilisé la distance entre l'échantillon et le détecteur est suffisamment grande pour détecter le faisceau diffracté (Figure II.6) [Emilie Steiner, 2011].

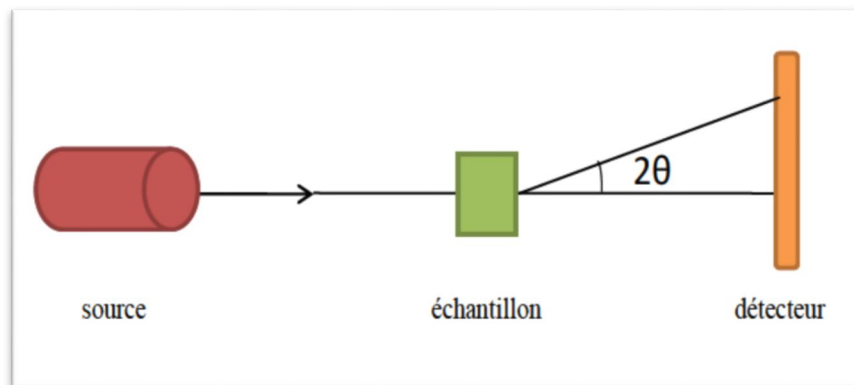


Figure II.6 : Principe du montage de diffraction des rayons X aux petits angles.

Dans cette étude, la structure et les propriétés cristallines de l'échantillon synthétisé (NHZr), ont été caractérisées par analyse DRX en poudre en utilisant un diffractomètre de type D8 Advance (Bruker).

II.4.5. Adsorption/désorption de gaz

II.4.5.1. Généralité

La caractérisation des paramètres texturales est généralement basée sur les techniques d'adsorption des gaz.

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation des molécules (adsorbats) à la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). Il existe deux mécanismes d'adsorption :

Chapitre II : Partie expérimentale

- ✓ La physisorption : qui est un phénomène réversible et exothermique, caractérisée par des faibles forces de Van der Waals.
- ✓ La chimisorption : qui est un phénomène irréversible impliquant la formation d'une liaison chimique covalente.

La texture du support poreux est identifiée par l'adsorption et la désorption physique de diazote à sa température de liquéfaction (77K) sur la surface de la matière solide, préalablement dégazé (pour éliminer toute trace d'eau et de CO₂). L'expérience conduit à des isothermes d'adsorption dont l'apparition dépend de l'adsorbat, l'adsorbant et les interactions entre le gaz et la surface du solide [Emilie Steiner, 2011].

Selon les recommandations de l'IUPAC, six types d'isothermes peuvent être utilisés pour caractériser la porosité du milieu étudié (figure II.7).

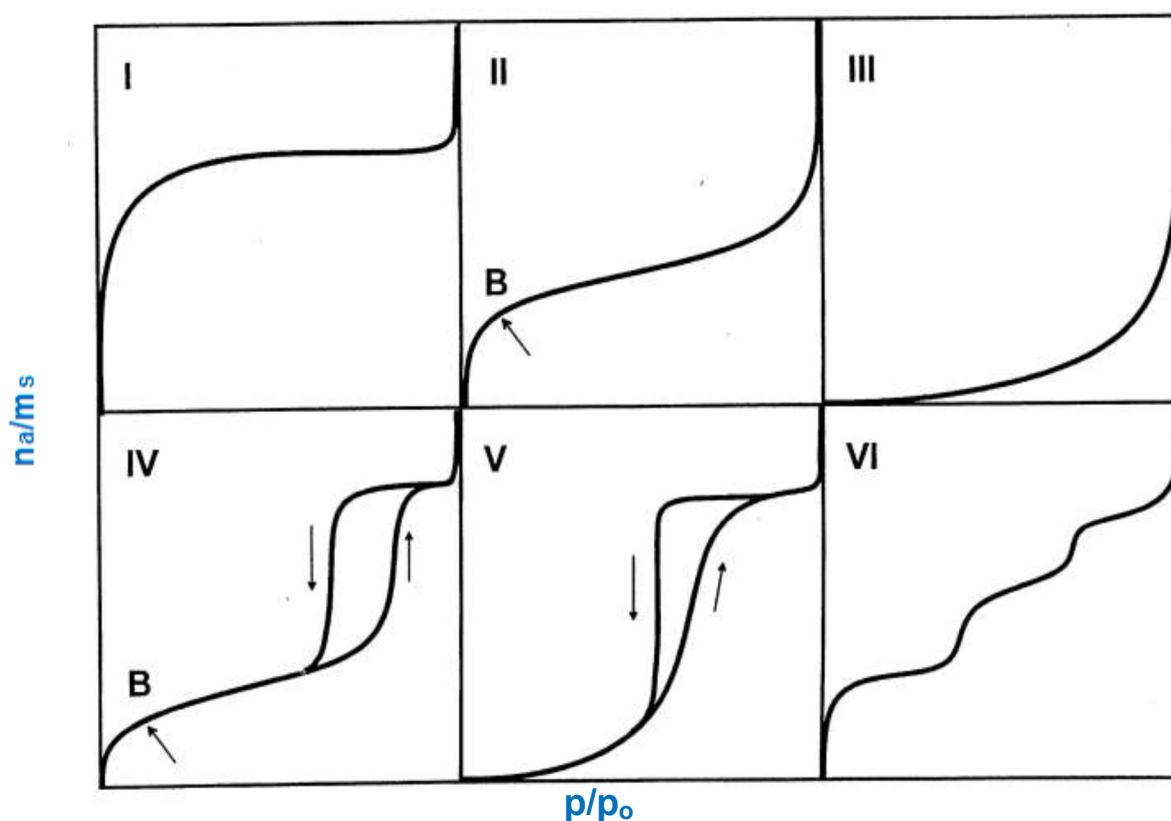


Figure II.7 : Classification des différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC.

Type I : Le milieu ne contient que des micropores pores saturés pour de faibles valeurs de P/P_0 .

Type II : Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.

Type III : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions (milieu poreux /gaz adsorbé) sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

Type IV : L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Il correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

Type V : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions (milieu poreux /gaz adsorbé) sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

Type VI : Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres [Yves Jannot, 2008].

II.4.5.2. Détermination de la surface spécifique par la méthode de BET

Dans les isothermes d'adsorption-désorption de diazote, la surface spécifique est définie par nombre de molécules d'adsorbant nécessaires pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche (Figure II.8) [Emilie Steiner, 2011].

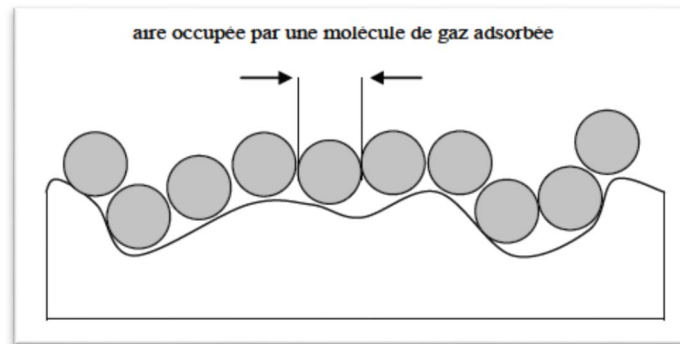


Figure II.8 : La formation de la monocouche sur une surface d'un solide.

Connaissant l'aire occupée par une molécule de diazote ($16,2\text{\AA}^2$ à 77K) et le volume de la monocouche, on peut déduire facilement la valeur de la surface spécifique selon l'équation suivante (Eq 45) :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_{mol}} N_a \sigma \quad (45)$$

Chapitre II : Partie expérimentale

Avec V_m : volume de la monocouche.
 V_{mol} : volume molaire du gaz.
 N_a : nombre d'Avogadro.
 σ : aire occupée par une molécule d'adsorbat.

Le volume de la monocouche est déterminé à partir de l'équation Brunauer, Emmett et Teller (BET) [Stephen Brunauer, 1938].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (46)$$

Avec V : volume adsorbé à une pression P ;
 V_m : volume de la monocouche ;
 P_0 : pression de vapeur saturée de l'adsorbat ;
 C : constante.

Par comparaison avec les isothermes de Langmuir, la méthode de BET apporte une correction en tenant compte l'adsorption de multicouche mais elle possède tout de même quelques limites.

II.4.5.3. Détermination de la taille des pores par la méthode BJH

Le diamètre des pores est obtenu en utilisant la méthode de BJH (Barett, Jayne et Halenda), basée sur le phénomène de condensation capillaire dans les méso-pores. Ce modèle est basé sur l'équation simplifiée de Kelvin (Eq 47) [Emilie Steiner, 2011] :

$$(r_p - t) = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (47)$$

Avec : r_p : rayon du pore ;
 t : épaisseur d'une couche adsorbée ;
 γ : tension superficielle ;
 V_m : volume molaire de l'adsorbat liquide.

II.4.5.4. Appareillage utilisé dans notre étude pour déterminer la surface spécifique

La détermination de la surface spécifique du catalyseur préparé a été effectuée dans le laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO), l'isotherme d'adsorption / désorption d'azote a été obtenue à la température de liquéfaction de l'azote (77K) en utilisant un instrument Quantachrome Nova (version 11.03).

La surface spécifique et les dimensions des pores de NHZr ont été déterminées respectivement par la méthode N₂ Brunauer-Emmett-Teller (BET) à 77 K (ASAP2020, USA) et la technique d'adsorption Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

II.4.6. Mesures de la demande chimique en oxygène (DCO)

II.4.6.1. Principe

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont pas oxydés dans ces conditions). Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium, en milieu acide et à ébullition, en présence de sulfate de mercure (agent complexant les chlorures) [Thomas .O, 1986].

II.4.6.2. La méthode de DCO utilisée dans notre étude

Dans notre étude, la DCO a été mesurée en suivant le protocole de THOMAS .O et al (1986). Pour les concentrations comprises entre 2 et 30 mg/l, nous avons introduit dans un tube, 3 ml de la solution acide, 0,1 g de sulfate de mercure, 2 ml d'échantillon (ou d'eau distillée pour le blanc) et 1 ml de dichromate de potassium de $2,5 \times 10^{-3}$ mol / L. Après fermeture hermétique et homogénéisation des solutions obtenues, les tubes ont été placés dans le réacteur (CR 2200, WTW) à 148°C pendant 2 heures. Les mesures ont été effectuées à 345 nm pour chaque échantillon.

La valeur de la DCO est déterminée à partir de la relation suivante (Eq 48) :

$$DCO = \frac{A_b - A_{ech}}{A_b - A_{et}} \times 50 \quad (48)$$

Avec : A_b : l'absorbance de l'échantillon blanc à $t = 0$ min ;

A_{ech} : l'absorbance de l'échantillon à t ;

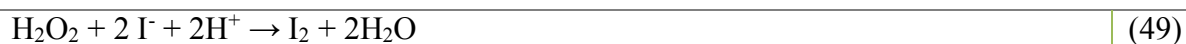
A_{et} : l'absorbance de l'étalon ($A_{et} = 0,356$).

II.4.7. Dosage du peroxyde d'hydrogène

II.4.7.1. Définition

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un sous-produit de la photochimie atmosphérique et aquatique. Sa mesure dans les eaux naturelles a suscité un intérêt en partie à cause de son rôle récemment reconnu dans la conversion de SO_2 en H_2SO_4 dans les aérosols aqueux. Une variété d'approches analytiques est disponible pour la mesure de la concentration de H_2O_2 , y compris les méthodes de chimioluminescence, les méthodes spectrophotométriques, et des procédés fluorimétriques.

Dans nos expériences, la concentration de H_2O_2 est régulièrement quantifiée par une méthode de titrage iodométrique. En général, l'ion iodure peut être oxydé quantitativement en iode en présence du peroxyde d'hydrogène aqueux dans des solutions acides selon la réaction suivante (Eq. 49) [R. J. Kieber, 1986] :



L'iode libéré, qui est proportionnelle au niveau de peroxyde d'hydrogène, est déterminée par spectrophotométrie à 350 nm [M.S. Bloomfield, 2004].

II.4.7.2. Mode opératoire suivit

Pour déterminer la concentration H_2O_2 formée lors de dégradation de CPs, nous avons prélevé 200 μL d'échantillon et mélangé avec 20 μL d'heptamolibdates d'ammonium ($(NH_4)_6Mo_7O_{27}$, H_2O à 10^{-2} mol L^{-1}) et 1 ml de KI (10^{-1} mol L^{-1}) puis mesurer l'absorbance après 5 minutes de réaction. La concentration en H_2O_2 est déterminée utilisant la relation suivante (Eq 50) :

$$[H_2O_2] = A / \epsilon * l * d \quad (50)$$

Avec : A : Absorbance de la solution

ϵ : Coefficient d'absorption des ions I^- à 350 nm ($\epsilon = 26400$ L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)

l : trajet optique (1 cm)

d : facteur de dilution ($d = 200/1220$).

Cette méthode permet la détermination de la concentration en H_2O_2 dans une gamme comprise entre 10^{-5} et $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

II.4.8. Mesure de pH

Le matériel de mesure du pH se compose :

- d'un pH mètre (HANNA pH 301) équipé d'une électrode (HANNA Hi 1131B) combinée ;
- Un thermomètre intégré ;
- Un agitateur magnétique.

Remarque :

- Pour ajuster le pH des solutions durant notre travail, nous avons utilisé soit une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1éqg/L) ou une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1éqg/L).
- L'or de l'utilisation d'un photocatalyseur hétérogène, la centrifugation de chaque prise d'essai de la solution étudiée est nécessaire avant de faire les analyses. Dans notre travail la centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse (Sigma 1-6P).

II.5. SYNTHÈSE DU PHOTOCATALYSEUR HEMATITE NATUREL MODIFIÉ PAR CHLORURE D'OXYDE DE ZIRCONIUM (NHZr)

II.5.1. Procédure d'extraction de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ du minerai de Beni-Saf

Une quantité du minerai de fer de Beni-Saf a été écrasé, broyée puis tamisée. 10 g de l'échantillon du minerai ont été dissous dans 100 ml d'une solution diluée de HCl sous agitation constante et en chauffant doucement à 80°C pendant 30 minutes. La solution a été filtrée puis l'échantillon de résidu insoluble a été séparé et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séché à 80°C pendant 24 h, puis calciné à 700°C pendant 1 heure et examiné en utilisant la technique DRX.

D'autre part, la solution filtrée a été neutralisée avec l'ammoniac jusqu'à ce que le pH atteigne 7 à laquelle un précipité brun est obtenu qui a été, à son tour, traité avec une solution d'hydroxyde de sodium (10% en poids) pour dissoudre l'aluminium sous forme de méta-aluminate de sodium en laissant l'hydroxyde ferrique pur sous la forme d'un précipité brun foncé. Le précipité obtenu a été filtré, lavé et calciné à 700°C pendant 1 heure puis a également

Chapitre II : Partie expérimentale

été étudié en utilisant la technique DRX. Le processus d'extraction est résumé sur la figure II.9 [N.M. Khalil, 2015].

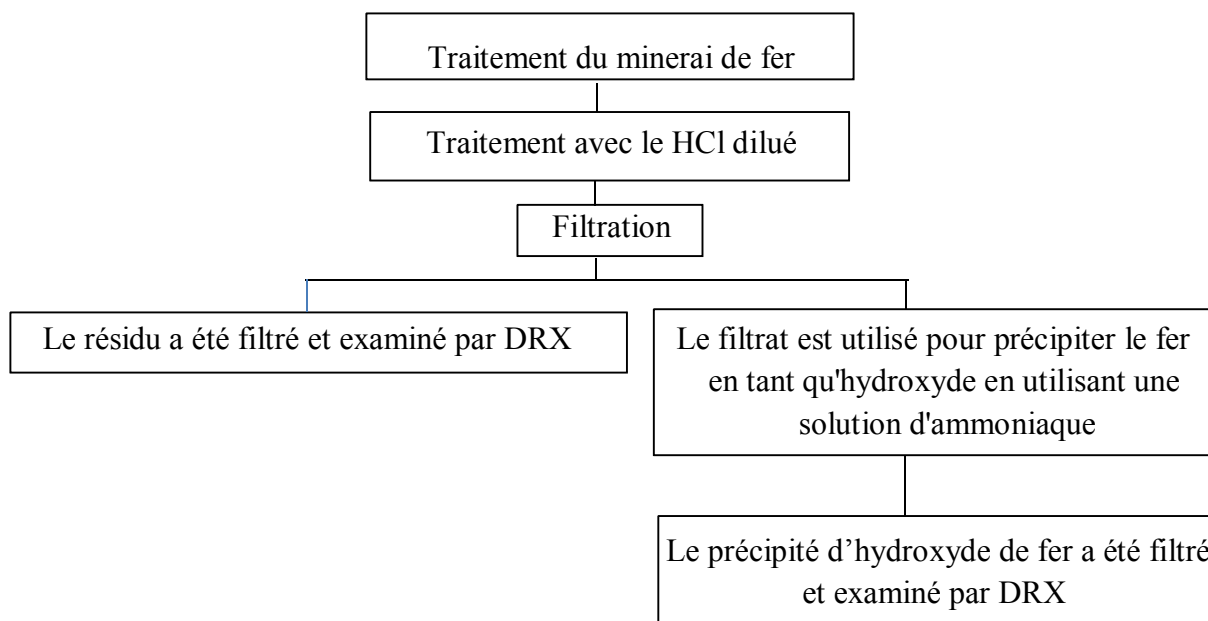


Schéma.II.2 : Organigramme du procédé d'extraction des nanocrystallites de α -Fe₂O₃.

II.5.2. Synthèse du catalyseur NHZr

En appliquant un protocole modifié de synthèse de photocatalyseur, nous avons pris 1 g d'hématite naturelle (l'extraction est présentée dans le paragraphe précédent) et ajouté au mélange de 1,07 g de chlorure d'oxyde de zirconium (ZrOCl₂), 10 ml de H₂SO₄ (dilué), 100 ml d'éthanol (96%) et mis sous agitation modérée pendant 2 heures à température ambiante. Ensuite, le pH de la solution obtenue a été ajusté en utilisant une solution de NH₄OH pour atteindre un pH = 9. Les particules de NHZr ont été formées après agitation pendant 2 h et la poudre a été atteinte par séchage pendant deux nuits à 100 ° C puis calcination pendant 6 h à 550 °C [Delia Teresa Sponza, 2014].

II.6. CARACTERISATION DE PHOTOCATALYSEUR NHZr

Le NHZr est un photocatalyseur synthétisé avec un produit d'origine naturel, il se compose d'un photocatalyseur naturel et particulièrement l'hématite (α -Fe₂O₃) couplé avec le sel de chlorure d'oxyde de zirconium (ZrOCl₂). Le photocatalyseur obtenu a été caractérisé avant son application par les méthodes d'analyses suivantes : la B.E.T, l'infrarouge (IR), ainsi que la diffraction des rayons X (DRX).

Chapitre II : Partie expérimentale

II.6.1. Analyse granulométrique par sédimentation du minerai de fer de Beni-Saf

Au laboratoire de Génie civil de la Faculté de Technologie -Université de Tlemcen- une analyse granulométrique du minerai de Beni-Saf a été effectuée et les résultats sont illustrés dans le tableau (II.3).

Tableau II. 3 : Analyse granulométrique par sédimentation du minerai de fer de Beni-Saf [Hafida Gaffour, 2016].

Texture	Diamètre des grains	% du tamisât
<i>Cailloux</i>	20mm - 200mm	-
<i>Graviers</i>	2mm - 20mm	-
<i>Sables</i>	500 μ m - 2mm	78,24
	200 μ m - 500 μ m	9,80
	50 μ m - 200 μ m	29,00
<i>Limons</i>	2 μ m - 50 μ m	2,47
<i>Argiles</i>	< 2 μ m	2,09

D'après ces résultats, on constate que le minerai de Beni-Saf a une granulométrie sableuse.

II.6.2. Composition chimique de l'hématite

La composition chimique de minerai de fer de Beni-Saf est rapportée par N. Belas et al. Les résultats sont montrés dans tableau (II.4).

Tableau II.4 : Composition chimique du minerai de fer de Beni-Saf [N. Belas Belaribi, 2003, Hafida Gaffour, 2016].

Composition de minerai de fer	Teneur (%)
SiO ₂	45,67
Al ₂ O ₃	15,10
Fe ₂ O ₃	10,14
Na ₂ O	00,68
CaO	8,98
K ₂ O	00,40
MgO	03,45
SO ₃	00,19
Autres	15,39

Chapitre II : Partie expérimentale

D'après le tableau précédent, on peut conclure que le minerai de fer de Beni-Saf présente un pourcentage massique moyen d'oxyde de fer (Fe_2O_3), environ 10,14 %, et une teneur élevée en silicium (SiO_2) avec une teneur moyenne d'alumine (Al_2O_3).

II.6.3. Détermination du point de charge zéro (PZC) de NHZr

Le point de charge zéro (pH_{PZC}) a été déterminée à l'aide de techniques d'équilibre. Nous avons ajouté 0,2 g de NHZr à 50 ml de solution de NaNO_3 (0,1 M) à différents pH (pH compris entre 3 et 11) en ajustant le pH par l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les différents mélanges obtenus ont été laissés sous agitation continue de 350 tr / min pendant 24 heures jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit établi. Après filtration, nous avons mesuré le pH des solutions obtenus (pH_f) [M.V. Lopez-Ramon, 1999]. Expérimentalement, le point pH_{PZC} est l'intersection de la courbe ($\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$) avec l'axe des pH_i (figure II.10).

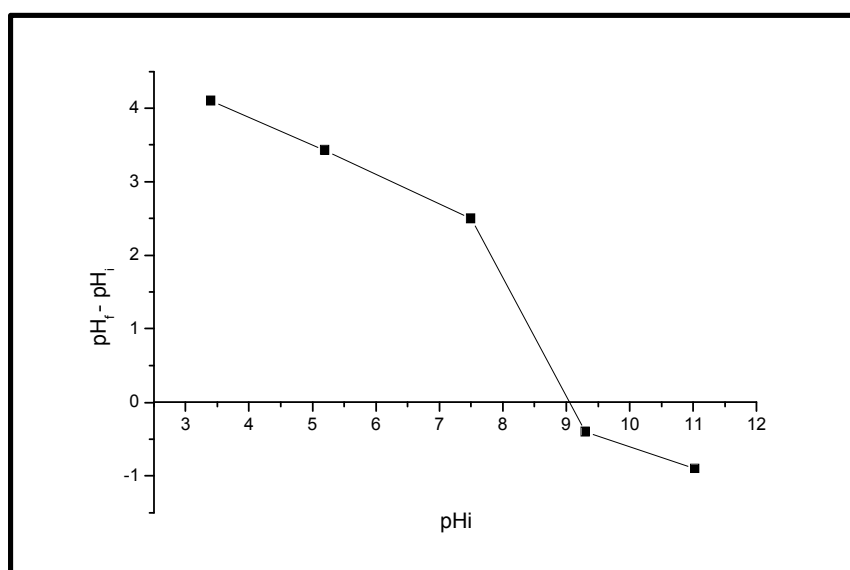


Figure II.10 : Détermination du point de charge zéro PZC de NHZr.

Le point pH_{PZC} représente la valeur de pH pour laquelle la charge de la surface d'un photocatalyseur égale à 0.

D'après la figure (II.10), on constate que la valeur de pH_{PZC} de NHZr = 9.

La connaissance de cette valeur pour n'importe quel photocatalyseur est très important parce qu'elle sert à comprendre les phénomènes qui se passent lors de l'excitation du photocatalyseur, adsorption et la désorption et connaître ce qui se passe à différent pH.

II.6.4. Analyse de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET) de NHZr

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote de NHZr obtenu est un isotherme de type III (figure II.11).

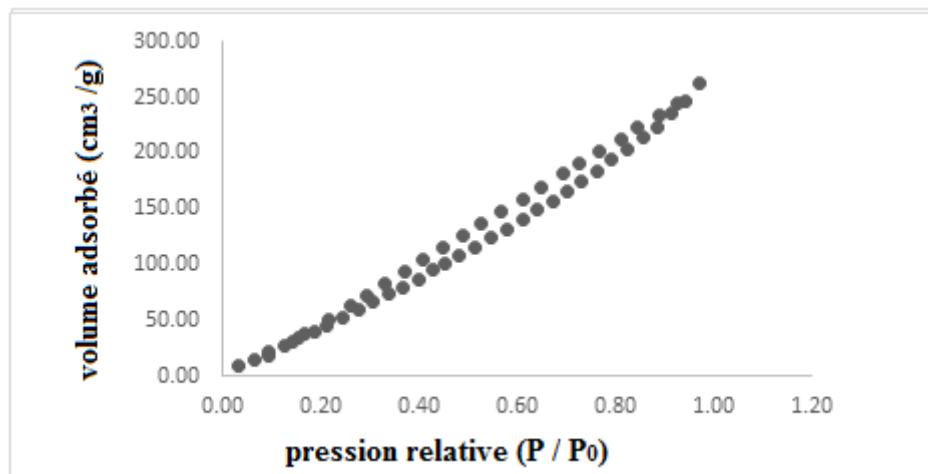


Figure II.11. Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ de NHZr à 77K.

Le volume de gaz adsorbé a augmenté d'une façon continue jusqu'à ce que $P/P_0 = 0,972$. Par conséquent, l'adsorption dans ce cas était très importante en raison du nombre infini de couches formées sur la surface de l'adsorbant.

Les analyses BET et BJH ont montré une structure microporeuse de ce matériau avec un rayon de pore de 15,498 Å sur une surface spécifique de 246,656 m²/g et un volume des pores de 0,401 ml/g.

En comparant ces résultats avec d'autres études, ce matériau présente une surface spécifique importante plus grande que celle de TiNHB synthétisé par Gaffour et al. [Hafida Gaffour, 2016]. Ce caractère obtenu s'explique par la dissociation du chlorure de zirconium et l'interaction ou l'imprégnation de Zr en hématite, ce qui augmente la surface spécifique de NHZr.

II.6.5. Analyse de diffraction des rayons X (DRX) de NHZr

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) de NHZr a été réalisée pour étudier la structure et la cristallinité des nanoparticules synthétisées.

La figure (II. 12) montre que les pics principaux de DRX pour le NHZr ont été obtenus à :

- ✓ $2\theta = 24.542^\circ, 34.874^\circ, 36.468^\circ, 49.652^\circ, 54.907^\circ, 56.658^\circ, 63.172^\circ$ correspondent à (012), (104), (110), (024), (116), (112), (214) indiquant la structure cristalline

Chapitre II : Partie expérimentale

rhomboédrique de l'hématite (α -Fe₂O₃). Par conséquent, ces pics de diffraction ont indiqué la structure cristalline et les propriétés améliorées de la surface de NHZr et que le Fe₂O₃ existe dans la composition de ce matériau. Ce résultat est en accord avec d'autres études [Rajendra C. Pawar, 2015 ; Y. Gu, 2015 ; F.B. Li, 2007 ; Mishra M, 2015].

- ✓ D'autre part, on peut observer l'apparition des pics dans la gamme de 2θ compris entre 40 et 50 degrés, indiquant le mélange d'hématite naturelle - Zirconium [Praveen Kumar, 2011].

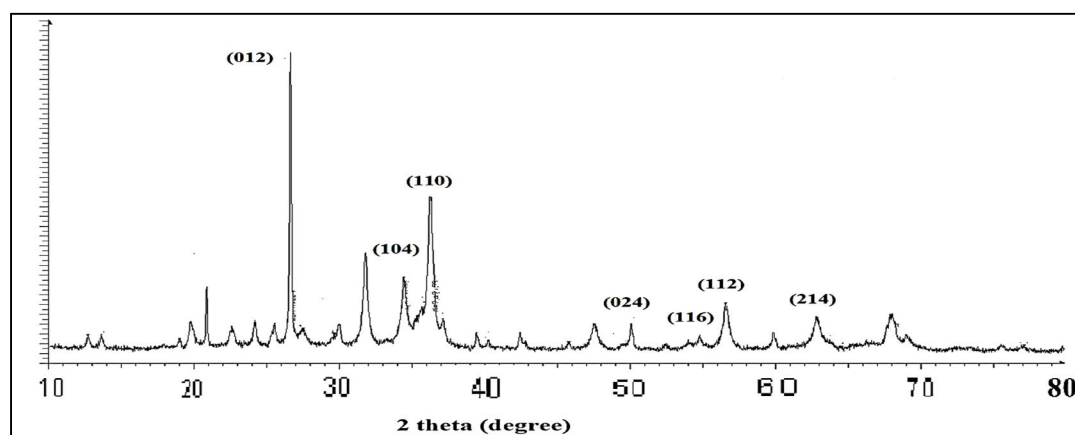


Figure II.12 : Diffractogramme de DRX de NHZr.

II.6.6. Analyse infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure (II.13) présente les spectres FTIR de NHZr dans un intervalle allant de 4000 à 450 cm^{-1} .

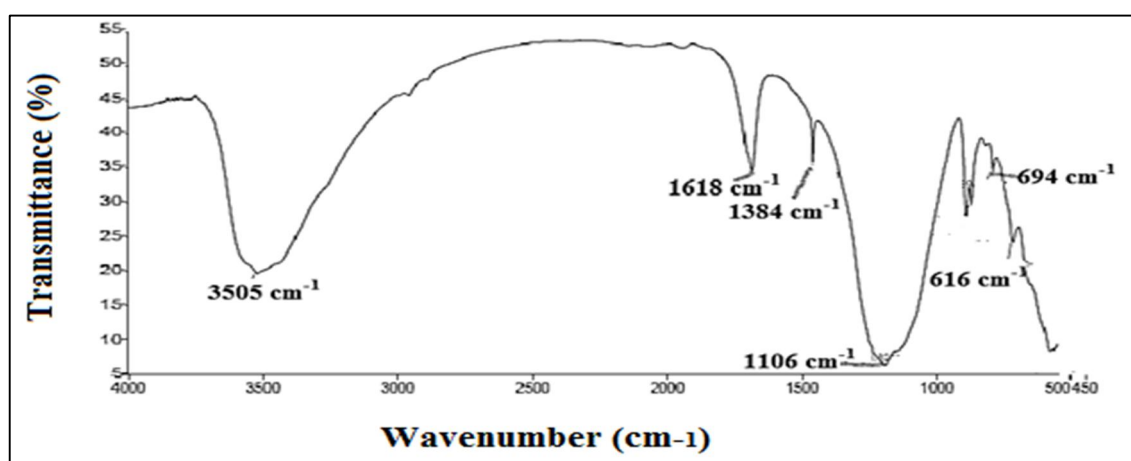


Figure II.13 : Analyse par spectromètre FTIR de NHZr.

Chapitre II : Partie expérimentale

- ✓ La bande à 3505 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des molécules de H_2O .
- ✓ Une bande à 1618 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des groupes OH^- liées aux molécules d'eau inter-couche.
- ✓ La bande à 1384 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation de la liaison O-H liée avec l'ion ferrique présent sur la surface de NHZr .
- ✓ La bande à 1106 cm^{-1} est liée aux vibrations de Si-O-Si et de Si-O-Al.
- ✓ En outre, des bandes situées à 694 cm^{-1} et 616 cm^{-1} sont liées à Fe-O et Zr-O ou Zr-O-Fe, respectivement [T. Hiemstra, 1989 ; Y. Shen, 2012 ; Yanfeng Gao, 2003].

En comparant ces analyses de ce spectre à l'analyse des données précédentes de l'hématite naturelle [Hafida Gaffour, 2016], on peut observer une certaine différence dans l'intensité et la longueur des pics principales, cela est expliqué par l'introduction de Zr dans la composition du nouveau matériau synthétisé [Xingwang Zhang, 2008 ; A. Nezamzadeh-Ejhieh, 2014 ; M.A. Mahadik, 2014].

Chapitre III

Résultats et Discussions

*partie A : Elimination
du 4-CP par des
Procédés
d'Oxydation Avancée*

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

III.1. INTRODUCTION

Cette partie a été dédiée à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux des POA disponibles au niveau de notre laboratoire sur la dégradation des chlorophénols choisis. Un premier essai a été réalisé pour déterminer les courbes d'étalonnages de ces chlorophénols pour vérifier la loi de Beer-Lambert. La courbe d'étalonnage représente l'absorbance en fonction des concentrations des CPs (figure III.1).

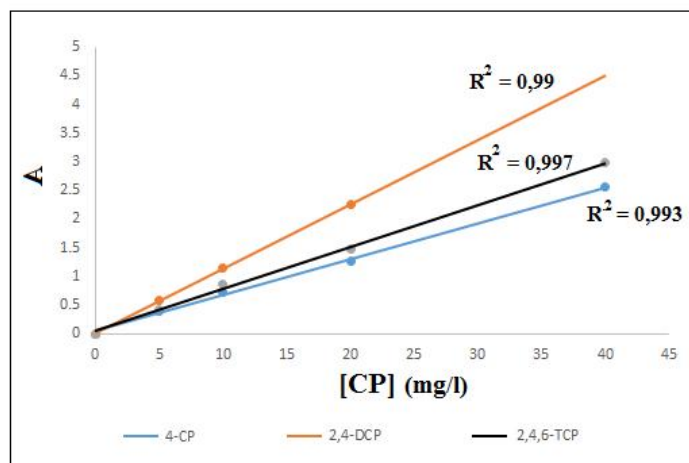


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage des chlorophénols choisis.

Cette figure montre que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour les faibles concentrations en chlorophénols ($[CP] < 50$ mg/L). Cela nous permet de relier directement la concentration du chlorophénol à son absorbance selon les équations suivantes (Eqs 51-53).

$$\text{à } t = 0, \quad A_0 = \varepsilon \times l \times C_0 \quad (51)$$

$$\text{Au temps } t : \quad A = \varepsilon \times l \times C \quad (52)$$

$$\text{En faisant le rapport (62)/(64) on trouve :} \quad A/A_0 = C/C_0 \quad (53)$$

Où C/C_0 représente le taux de dégradation des CPs.

III.2. APPROCHE CINETIQUE

La cinétique de dégradation des CPs étudiés peut s'exprimer de la façon suivante :

$$-\frac{d[CP]}{dt} = -k \times [CP] \times [HO^\cdot] \quad (54)$$

Puisque la concentration de HO^\cdot est en excès dans la solution, l'équation (54) peut s'écrire de la façon suivante :

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

$$-\frac{d[CP]}{dt} = -k_{app} \times [CP] \quad (55)$$

k_{app} : représente la constante de vitesse apparente.

La courbe obtenue est appelée courbe exponentielle et la vitesse est de pseudo premier ordre, son équation est donnée séparément dans l'équation (56).

$$[CP]_t = [CP]_0 e^{-kt} \quad (56)$$

L'unité de temps ne dépend pas des concentrations initiales et la connaissance de la concentration initiale n'est pas nécessaire pour déterminer la constante de vitesse k . De plus, un décalage dans le temps (par exemple $t = t' + \Delta$) n'influe pas sur la détermination de la constante de vitesse, il donne simplement une valeur différente pour la concentration initiale. Par conséquent, la constante de vitesse peut être déterminée pour une courbe exponentielle pour laquelle ni la concentration initiale ni le temps initial ne sont connus avec précision.

Si un signal Y est une combinaison linéaire des concentrations, alors la courbe exponentielle pour le signal observé est la suivante :

$$Y_t = X * e^{-kt} + E \quad (57)$$

Dans cette équation : X : est appelée amplitude,

k : la constante de vitesse du pseudo premier ordre,

E : est appelé le point final.

De plus, les courbes exponentielles sont également facilement manipulées dans les cas où le signal observé (Y) est intégré dans le temps. L'intégration dans le temps (dans l'intervalle τ) est souvent une question clé lorsque le temps de réponse de la méthode de surveillance n'est pas beaucoup plus rapide que le processus étudié. L'observation intégrée est décrite comme suit (Eq 58) [Gábor Lente, 2015] :

$$\int_t^{t+\tau} Y ds = \frac{1-e^{-k\tau}}{k\tau} X e^{-kt} + E \quad (58)$$

Durant notre travail, les constantes de vitesses ainsi que les coefficients de corrélation ont été déterminés en appliquant l'équation (58).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

III. 3. LE COEFFICIENT DE CORRELATION

Le coefficient de corrélation standard (R^2), permet d'évaluer le degré d'adaptation du modèle aux données. Il est utile pour l'estimation des paramètres, puisque les valeurs numériques obtenues permettent de comparer la correspondance des données et des modèles du même type, mais il ne fournit pas suffisamment d'informations pour comparer différents types de modèles [M. Pérez-Moya, 2008].

III.4. SUIVIE DE LA DEGRADATION DU 4-CP PAR DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE

III.4.1. Dégradation du 4-CP par le procédé Fenton

Le procédé Fenton est basé sur l'oxydation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux qui jouent le rôle d'un catalyseur. L'oxydation des ions ferreux par le H_2O_2 conduit à la formation des radicaux $HO\cdot$ suivant la réaction de Fenton (Eq 5, chapitre I).

a) Effet de la concentration de Fe^{2+}

Choisissant une concentration du 4-CP ($[4-CP] = 10 \text{ mg/L}$) et du pH ($pH \sim 3$), nous avons étudié l'influence de la concentration de Fe^{2+} sur la dégradation du 4-CP en faisant varier $[Fe^{2+}]$ de $1,25 \times 10^{-5} \text{ M}$ à 10^{-4} M . Les résultats sont présentés dans la figure (III. 2).

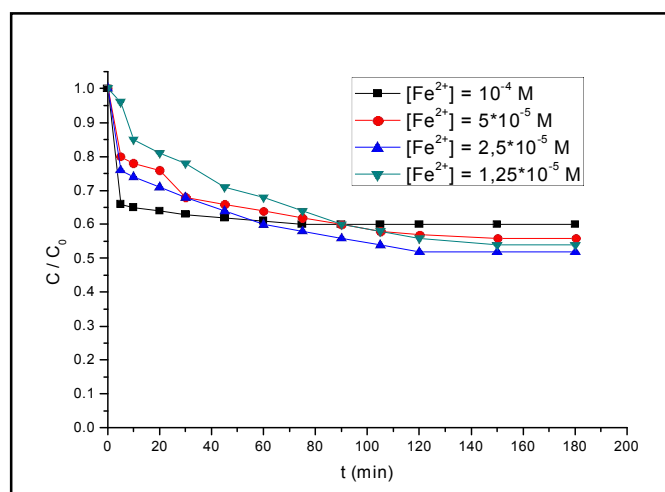


Figure III. 2 : Effet de la concentration de Fe^{2+} sur la dégradation du 4-CP par le procédé Fenton. $[4-CP] = 10 \text{ mg/L}$, $pH \sim 3$, $R = 6$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.1 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé Fenton : Effet de $[Fe^{2+}]$.

$[Fe^{2+}]$ (mol/L)	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
Rendement (%)	40	44	48	46

Le tableau (III.1) montre que la décomposition du 4-CP la plus élevée est obtenue avec une concentration de Fe^{2+} égale à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M. Cette décomposition a été retardée de façon significative lorsque le temps de réaction était prolongé. Un ensemble d'expériences a révélé que la disponibilité de l'ion ferreux libre, qui est critique pour la production des radicaux $HO\cdot$, limitait la décomposition dans la phase retardée. Comme montré sur la figure (III.2), la décomposition dans la phase retardée a augmenté dès que l'ion ferreux libre a été ajouté [Bumgun kwon1, 1999].

b) Effet de pH

Le pH de milieu réactionnel est un facteur très important, il contrôle l'efficacité du procédé Fenton et les procédés apparentés. Son influence est directement lié à la spéciation du fer, par conséquent la disponibilité des ions Fe^{2+} et la nature des espèces produites dans le milieu réactionnel. L'effet de pH du milieu sur le procédé Fenton a été réalisée dans les conditions suivantes : $[4-CP] = 10$ mg/L, $R = [H_2O_2] / [4-CP] = 6$ et $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M. Les résultats sont présentés dans la figure (III.3).

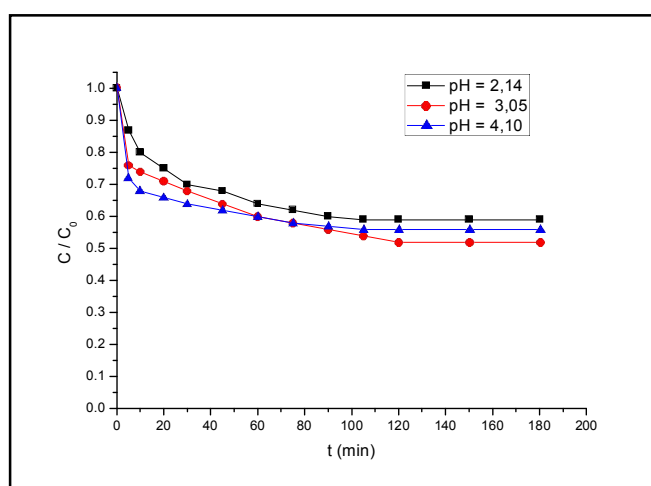


Figure III. 3 : Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé Fenton.

$[4-CP] = 10$ mg/L, $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, $R = 6$, $V = 300$ ml, $T \sim 20^\circ C$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.2 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé Fenton : Effet de pH.

pH	2,14	3,05	4,1
Rendement (%)	41	48	44

Comme le montre la figure (III. 3), le pH a une influence sur la décomposition du 4-CP. La dégradation a progressé à des taux plus élevés à $\text{pH} = 3$. Ceci est concorde avec les résultats rapportés dans des études antérieures [Bum Gun Kwon, 1999]. À un pH supérieur à 3, le taux de décomposition diminue, ceci est dû probablement à la diminution de la fraction dissoute des espèces de fer. En outre, le potentiel d'oxydation du radical HO^\cdot diminue avec l'augmentation du pH. Sur la base du pH observé, toutes les expériences suivantes ont été réalisées à $\text{pH} = 3$.

c) Effet du rapport (R)

L'effet du rapport R ($R = [\text{agent oxydant}] / [\text{polluant}]$) sur la dégradation du 4-CP par le procédé Fenton a été étudié en faisant varier le rapport entre 3 et 18. Les résultats sont présentés sur la figure (III.4) et valorisés dans le tableau ci-dessous.

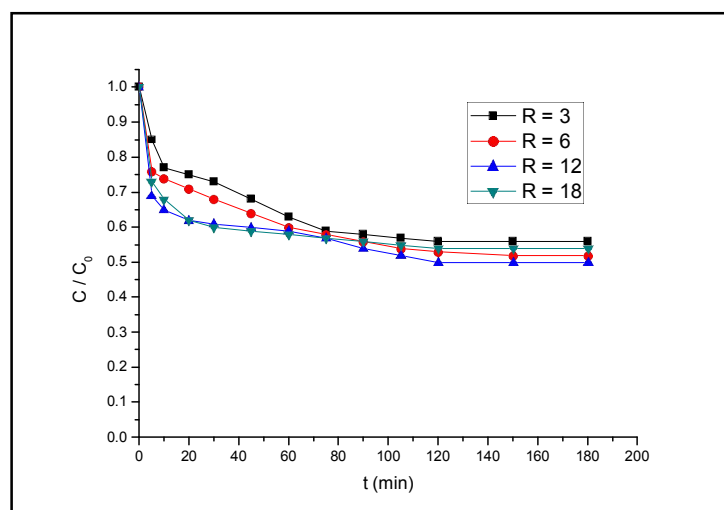


Figure III. 4 : Effet du rapport (R) sur la dégradation du 4-CP par le procédé Fenton.

$[\text{4-CP}] = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} \sim 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.3 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé Fenton : Effet du rapport (R).

Rapport (R)	3	6	12	18
Rendement (%)	44	48	50	46

Comme le montre la figure (III.4), la dégradation du 4-CP a augmenté avec l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène. La décomposition retardée s'est également produite à un rapport supérieur à 12.

L'augmentation de la concentration de H₂O₂ provoque une augmentation de la quantité des radicaux HO[•] dans le milieu réactionnel et par conséquent une augmentation du rendement de dégradation, c'est-à-dire que la décomposition est limitée par l'épuisement du peroxyde d'hydrogène.

d) Effet de la concentration du 4-CP

La quantité de la matière organique à dégrader est l'un des facteurs qui influe sur l'efficacité du procédé de traitement. Nous avons étudié l'influence de la concentration du 4-CP sur l'efficacité de la dégradation de ce polluant par le procédé Fenton. Cela a été effectué dans les meilleures conditions opératoires déterminées précédemment : [Fe²⁺] = 2,5*10⁻⁵ M, pH ~ 3, R= 12 et variant la concentration du 4-CP de 5 à 30 mg/L (Figure III.5).

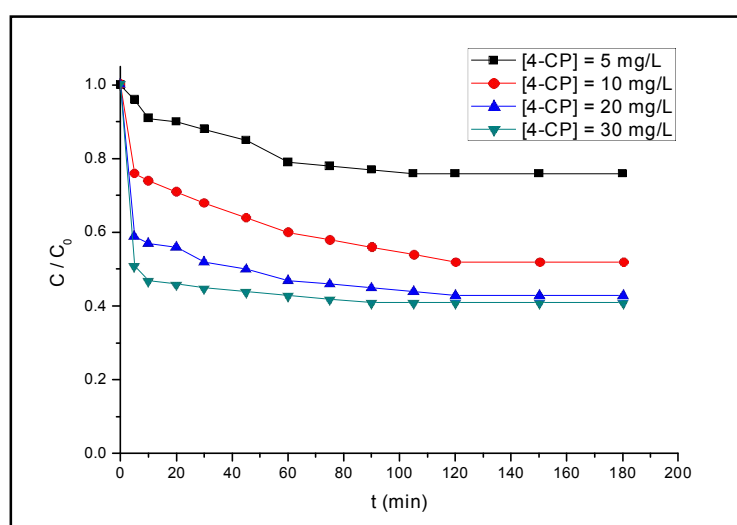


Figure III. 5 : Effet de la [4-CP] sur la dégradation de 4-CP par le procédé Fenton.

[Fe²⁺] = 2,5*10⁻⁵ M, pH ~ 3, R= 12, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.4 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé Fenton : Effet de [4-CP].

[4-CP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	24	48	57	59

Une augmentation de la concentration du 4-CP augmente le rendement de dégradation. Un taux maximal de dégradation (59%) était remarqué à une concentration de 4-CP = 30 mg/L. Cela peut être expliqué qu'une quantité générée des radicaux HO[·] connue, puisqu'on a fixé la concentration de Fe²⁺ et de H₂O₂, peut être en excès à des faibles concentrations en 4-CP et conduit à la formation des espèces qui génèrent la dégradation (Eqs 17,19 et 21), par contre cette quantité des radicaux HO[·] devient insuffisante pour dégrader toute la matière organique présente à forte concentration.

e) Minéralisation du 4-CP par le procédé Fenton

Nous avons étudié l'abattement de la DCO et l'évolution de la benzoquinone en fonction du temps à partir de l'expérience de Fenton réalisée dans les meilleures conditions opératoires : [4-CP] = 10 mg/L, R = 12, [Fe²⁺] = 2,5*10⁻⁵ M à pH 3 et les résultats sont montrée sur la figure (III. 6).

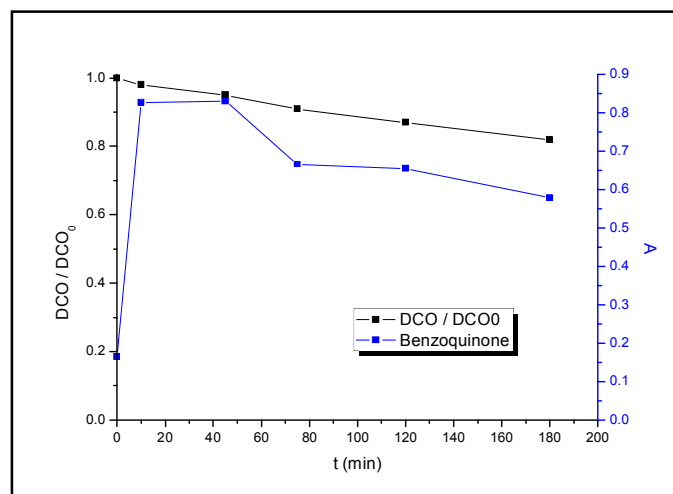


Figure III. 6 : Abattement de la DCO et évolution de la benzoquinone dans la dégradation du 4-CP par le procédé Fenton. [4-CP] = 10 mg/L, pH ~ 3, R= 12, [Fe²⁺] = 2,5*10⁻⁵ M, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

D'après la figure (III.6), on observe que la minéralisation obtenue par le procédé Fenton est très faible, 18 % d'abattement de DCO après 180 min, ceci est dû probablement à la présence des espèces plus résistant dans le milieu qui empêchent la minéralisation du 4-CP.

III.4.2. Dégradation du 4-CP par la photolyse directe

Les rayonnements UV peuvent parfois être un mode complémentaire de dégradation des composés organiques avec des systèmes d'oxydation avancés différents. L'irradiation avec les rayonnements UV seul peut être utilisée en tant qu'expérience de référence pour d'autres processus afin de vérifier les améliorations apportées par les systèmes combinés.

a) Effet de pH

Une solution de 10 mg/L de 4-CP a été irradiée pendant 180 min sous trois valeurs de pH différentes (3, 7,2 et 10) pour vérifier si le pH a un effet considérable sur la photolyse directe (Figure III. 7).

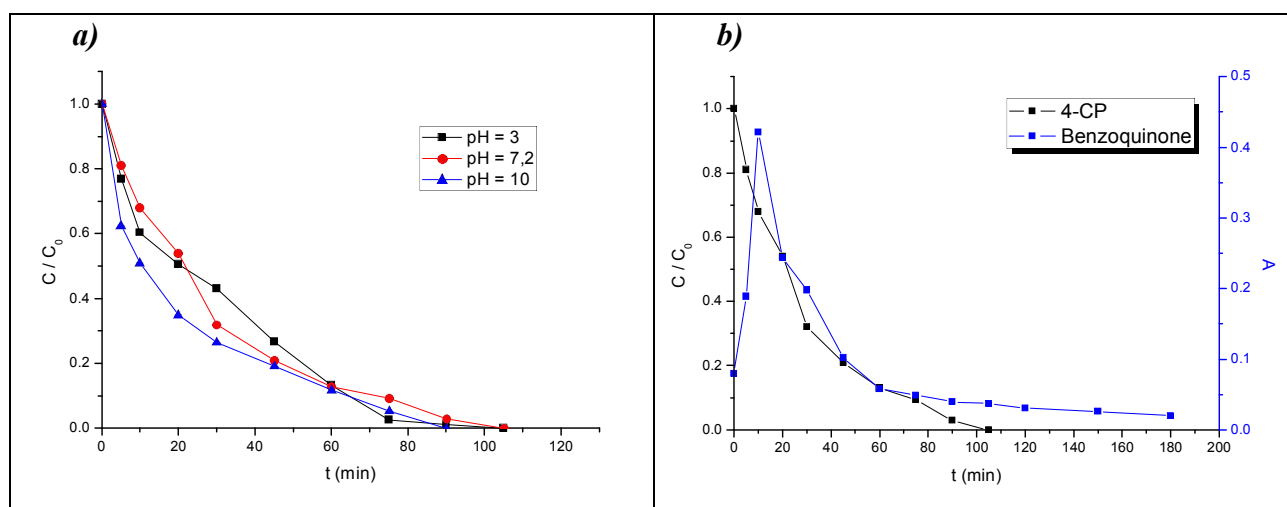


Figure III. 7 : a) Effet de pH sur la dégradation du 4-CP par la photolyse directe.

b) évolution de la benzoquinone pendant la photolyse de 4-CP à pH = 7,2.

[4-CP] = 10 mg/L, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.5 : Rendements de dégradation du 4-CP par la photolyse directe : Effet de pH.

pH	3	7,2	10
Rendement (%)	100% après 105 min	100% après 105 min	100% après 60 min

Lorsqu'une solution du 4-CP (10 mg/L) est irradiée à 254 nm à différents pH, nous avons observé une diminution de l'intensité de la bande d'absorption centrée à 225 nm. Ceci indique clairement que la lumière UV induit la transformation du 4-CP en d'autres produits organiques.

À l'inverse, nous observons initialement une augmentation de l'intensité de la bande à 246 nm, suivie d'une lente décroissance (figure III.7.b). Cette bande persiste plus longtemps et constitue une évidence d'une plus grande persistance des produits de la transformation du 4-CP.

L'efficacité d'élimination du 4-CP est en maximum après 60 min de photolyse à pH = 10, ce temps de photolyse augmente à 105 min pour $\text{pH} \leq 7$.

Le taux d'élimination du 4-CP est indépendant du pH dans la gamme de 3-7 parce que le 4-CP n'est pas ionisé dans cette gamme de pH. Les principaux photo-produits qui se forment à pH neutre sont la 1,4-benzoquinone (BQ), la 1,4-hydroquinone (HQ) et la 2-hydroxy-1, 4-benzoquinone.

A pH alcalin, le 4-CP est ionisé ($\text{pK}_a = 9,4$) en 4-chlorophénolate et les mêmes photo-produits sont observés mais dans des quantités relativement différentes. Les rendements de la BQ et de l'HQ diminuent avec l'augmentation du pH alors que le rendement de 2-hydroxy-1, 4-benzoquinone augmente avec le pH. Ces observations ne sont pas inattendues compte tenu de l'instabilité connue de la BQ et l'HQ à pH élevé [Anne-Pascale Durand, 1996].

b) Effet de la concentration du 4-CP

Puisque l'amélioration de l'efficacité d'élimination du 4-CP à des pH élevés n'était pas significative, les expériences à différentes concentrations de 4-CP ont été réalisées à pH neutre ($\text{pH} \sim 7$). La figure (III.8) montre l'effet de la concentration initiale en 4-CP sur l'efficacité d'élimination du 4-CP en fonction du temps d'irradiation.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

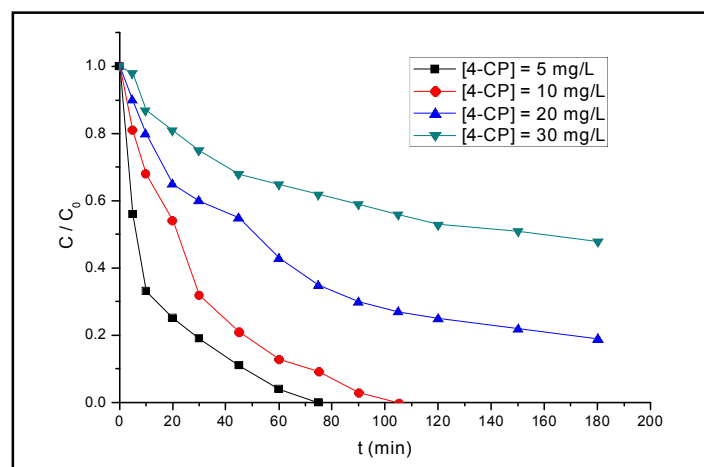


Figure III. 8 : Effet de la [4-CP] sur la dégradation du 4-CP par la photolyse directe.
pH ~ 7, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.6 : Rendements de dégradation du 4-CP par la photolyse directe : Effet de [4-CP].

[4-CP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	100% après 90 min	100% après 105 min	81	52

Bien que l'élimination complète de 5 mg/L de 4-CP ait été possible après 90 min d'irradiation, l'efficacité diminuait avec une concentration initiale croissante de 4-CP jusqu'à 52% après 180 min d'irradiation lorsque la concentration initiale de 4-CP avait été augmentée jusqu'à 30 mg/L.

Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus par **Ebru Ç. Çatalakaya et al (2003)** qui ont étudié l'effet de la concentration initiale de 4-CP en fonction du temps d'irradiation et trouvés que l'élimination complète de 25 mg/L de 4-CP a été effectuée après 120 min de photolyse alors que seulement 51% ont été dégradé après 300 min pour 300mg/L de 4-CP.

c) Mécanisme de dégradation

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été utilisée pour identifier les produits initiaux formés lors de la photolyse d'une solution de 4-CP.

La photolyse du 4-CP conduit à la photodissociation de la liaison C-Cl. Le clivage de la liaison C-Cl dans 4-CP par pré-dissociation et photodissociation conduit à un état de triplet.

Chapitre III : Résultats et discussions

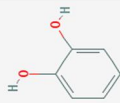
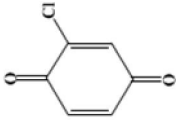

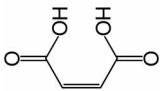
Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Les chercheurs affirment que l'augmentation de la vitesse de la réaction photochimique, résultant de la présence d'un atome de chlore en position para du noyau phényle, prouve que le premier stade de la photo-réaction du 4-CP est le clivage de la liaison C-Cl, et ensuite la décomposition des formes ioniques ou radicalaires des intermédiaires qui se produit [M. Czaplicka, 2006].

Les interprétations mécanistiques supposent l'homolyse de la liaison anneau-chlore pour donner un radical 4-hydroxyphényle. Celui-ci réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner un radical peroxyde qui subit ensuite une (des) réaction (s) supplémentaire (s) conduisant finalement à la 1,4-benzoquinone [Anne-Pascale Durand, 1996].

Les principaux produits intermédiaires qui se forment après 30 min de photolyse sont détectés par HPLC et représentés dans le tableau suivant.

Tableau III. 7 : Produits intermédiaires formés après 30 min de photolyse du 4-CP.

Intermédiaire	Temps de rétention (min ⁻¹)	Structure
Catéchol	2,568	
Chloro-Benzoquinone	1,499	
Benzoquinone	1,812	
Acide maléique	1,012	

Certains chercheurs [Lipczynska-Kochany, 1990 ; A. Ouardaoui, 1997] proposent le mécanisme de dégradation du 4-CP dans un milieu aqueux constitué par la formation de carbènes, qui réagit avec les atomes d'oxygène pour donner la 1,4-benzoquinone (Schéma III.1).

Chapitre III : Résultats et discussions
Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

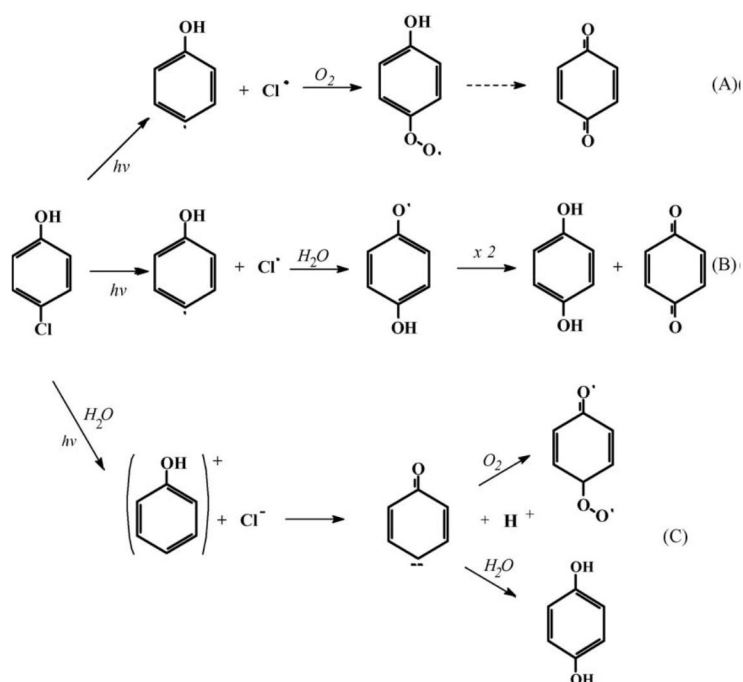


Schéma III. 1 : Mécanismes de photodégradation du 4-CP en milieu aqueux [Marianna Czaplicka, 2006].

d) Evolution de la DCO et production de H₂O₂

Étant donné que les produits intermédiaires de certains composés peuvent parfois être plus toxiques que le composé original lui-même, une minéralisation de ces composés devrait également être envisagée. Nous avons étudié l'évolution de la DCO et la production du H₂O₂ en fonction du temps à partir de l'expérience de photolyse de 4-CP à pH neutre et les résultats sont montrée sur la figure (III. 9).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

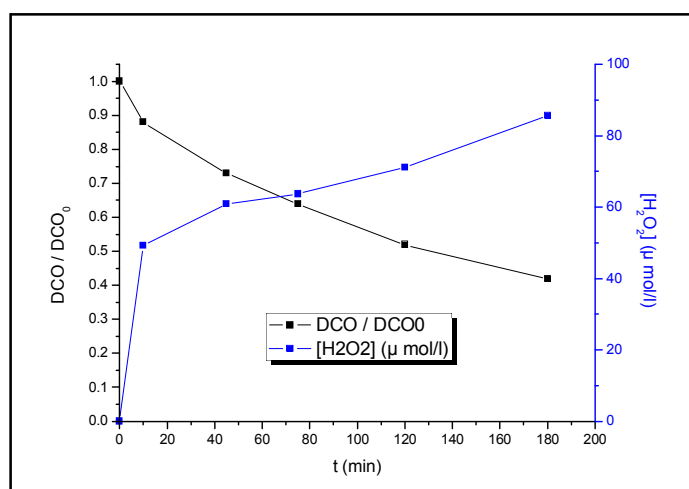


Figure III. 9 : Evolution de la DCO et production de H₂O₂ pendant la photolyse du 4-CP.

[4-CP] = 10 mg/L, pH = 7, 2, V = 300 ml, T ~ 20°C.

D'après cette figure, on remarque que la réduction totale du DCO n'a pas été atteinte, 58 % d'abattement de DCO après 180 min de photolyse ont été obtenus, bien que nous ayons une dégradation complète du 4-CP après 105 min de traitement. Donc certains photo-produits sont plus résistants à l'action de la lumière que le 4-CP lui-même et sa minéralisation totale est plus difficile à atteindre par photolyse directe.

III.4.3. Dégradation du 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂)

Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles sont formés selon l'équation (26). La combinaison d'UV et d'une petite quantité de H₂O₂ renforce fortement l'efficacité de la dégradation du 4-CP.

a) Effet de pH

La première étape consistait à déterminer le pH optimal pour ce procédé. Par conséquent, des expériences ont été réalisées à trois différents pH : acide (pH = 3,2), neutre (pH = 6,83) et basique (pH = 10,04) à une concentration initiale constante de 4-CP de 10 mg/L et un rapport de peroxyde d'hydrogène de 6 ($R = [H_2O_2] / [4-CP]$).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

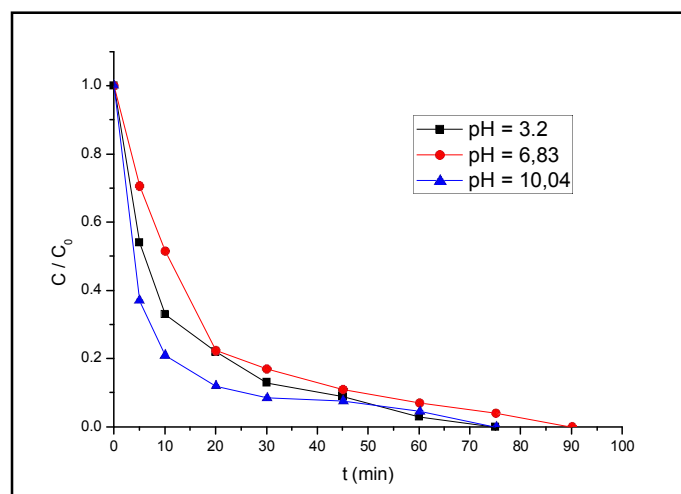


Figure III. 10 : Effet de pH sur la dégradation du 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).
 [4-CP] = 10 mg/L, R = 6, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.8 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) : Effet de pH.

pH	3,2	6,83	10,04
Rendement (%)	100% après 75 min	100% après 90 min	100% après 75 min

On observe que les vitesses d'élimination du 4-CP obtenus aux pH 3,2 et 10,04 étaient presque les mêmes. Le taux de dégradation atteint son maximum après 75 min pour les milieux acides et basiques, alors qu'à pH neutre le temps d'élimination était de 90 min, cependant, la différence obtenue à différents pH initiaux n'est pas significative.

b) Effet du rapport (R)

La figure (III. 11), représente les résultats des essais qui ont été menés à une concentration initiale constante de 4-CP de 10 mg/L et des doses de peroxyde d'hydrogène variables pour déterminer l'effet du rapport sur le taux de dégradation du 4-CP (R varie entre 3 et 12).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

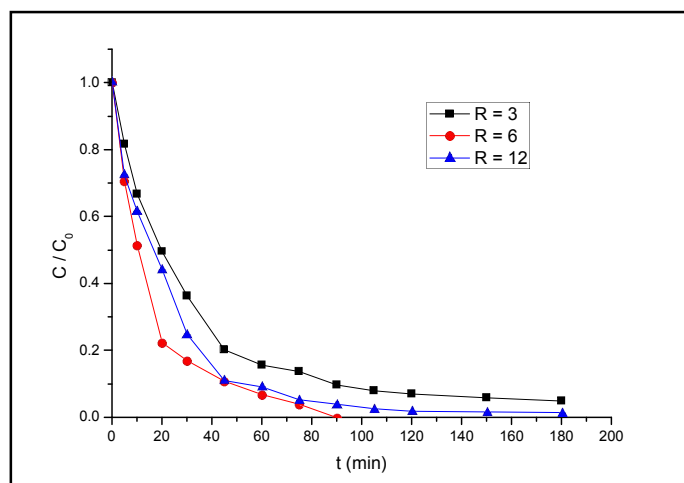


Figure III. 11 : Effet du rapport (R) sur la dégradation du 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).
 [4-CP] = 10 mg/L, pH ~ 7, V = 300 ml, T ~ 20°C.

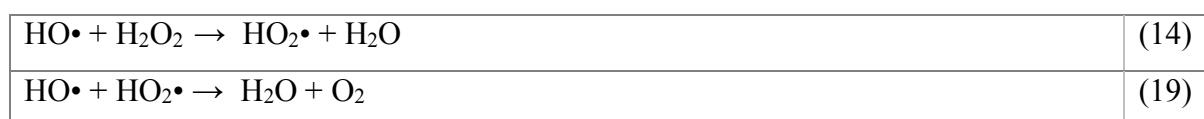
Tableau III.9 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) : Effet du rapport (R).

Rapport (R)	3	6	12
Rendement (%)	95	100% après 90 min	98,5

À nos conditions opératoires, nous avons déduit que le rapport molaire (R) optimal égale à 6. À un rapport molaire de 12, le peroxyde d'hydrogène a affecté négativement la dégradation.

L'ajout du peroxyde d'hydrogène augmente considérablement la dégradation photolytique du 4-CP par rapport à la photolyse directe. Cependant, le taux de dégradation du 4-CP augmente par l'augmentation de la concentration de H₂O₂ jusqu'à une certaine concentration où le peroxyde d'hydrogène commence à inhiber la dégradation photolytique du 4-CP.

Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles générés par la photolyse directe du peroxyde d'hydrogène étaient les principales espèces responsables de l'élimination du 4-CP. Cependant, le peroxyde d'hydrogène réagit également avec ces radicaux et agit ainsi comme un agent inhibiteur de la dégradation du 4-CP et les réactions 14 et 19 sont les probablement effectués.



Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

En accord avec Ebru Ç. Çatalkaya et al (2003), Beltran et al. (1996), une réduction du taux de dégradation a été observée, révélant les effets inhibiteurs de l'excès de H₂O₂.

c) Effet de la concentration du 4-CP

La figure (III. 12) montre les résultats des essais effectués à un rapport molaire constant (R = 6), une température environ 20°C et diverses concentrations initiales du 4-CP.

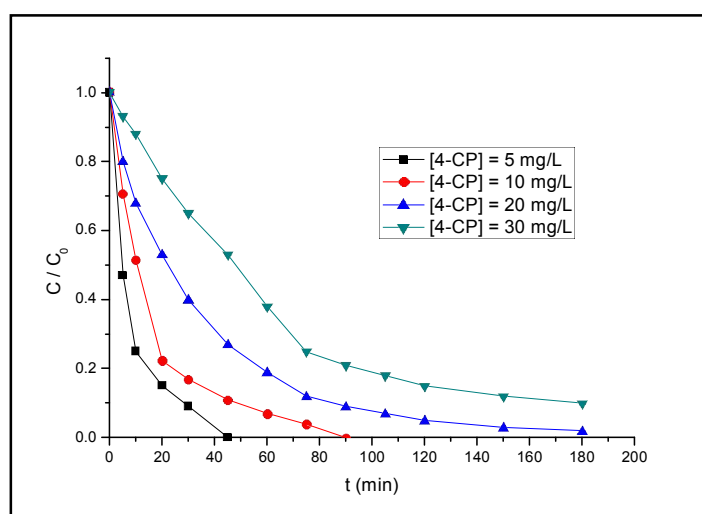


Figure III. 12 : Effet de [4-CP] sur sa dégradation par le procédé (UV/H₂O₂).

R = 6, pH ~ 7,5, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.10 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) : Effet de [4-CP].

[4-CP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	100% après 45 min	100% après 90 min	98	90

Le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du 4-CP, bien que le rapport molaire (R) soit maintenu constant. À une concentration de 5 mg/l, 100% d'oxydation a été obtenue en 45 minutes. Le taux de photolyse diminue significativement lorsque la concentration initiale en 4-CP augmente à 30 mg/l/ où 90% ont été oxydés au bout de 180 minutes d'irradiation.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Ebru Ç. Çatalkaya et al (2003) qui ont étudié l'oxydation photolytique du 4-CP en présence de peroxyde d'oxygène où ils ont observé

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

que les concentrations initiales élevées en 4-CP avaient un effet négatif sur la vitesse de réaction.

d) Minéralisation du 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂)

La figure (III. 13) montre l'abattement de la DCO et l'évolution de la benzoquinone, pendant la dégradation du 4-CP par la photolyse de H₂O₂, effectué à une concentration initiale en 4-CP égale à 10 mg/L et un rapport molaire (R =6).

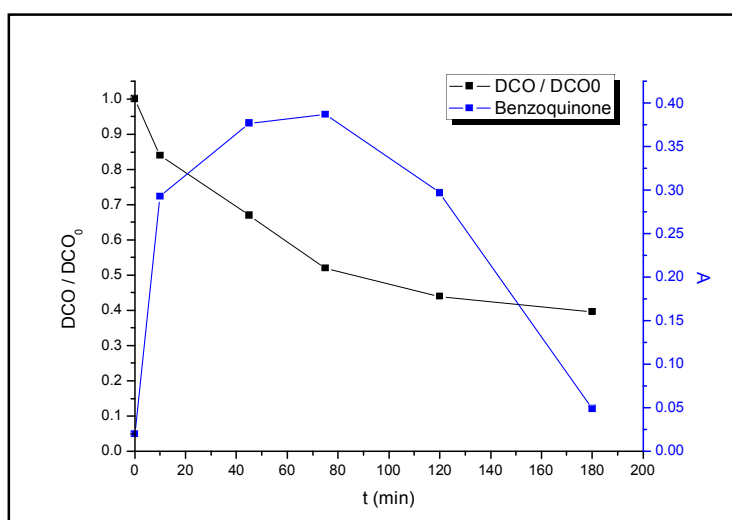


Figure III. 13 : Abattement de la DCO et évolution de la benzoquinone pendant la dégradation du 4-CP par la photolyse de H₂O₂.

[4-CP] = 10 mg/L, R = 6, pH = 7, 2, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Le taux de réduction de la DCO était beaucoup plus lent que le taux de décomposition du 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂). Bien que l'élimination complète de 10 mg/L de 4-CP était possible dans une période de réaction de 90 min, l'efficacité de réduction du DCO après 180 min d'irradiation n'était que de 60,4%. Remarquons aussi que la benzoquinone qui se forme subit aussi une dégradation lente, lors de la réaction, ce qui montre que la réduction de la DCO est liée par la dégradation complète des produits intermédiaires.

III.4.4. Dégradation du 4-CP par le procédé photo-Fenton

L'efficacité du système photo-Fenton est basée sur la génération des radicaux hydroxyles par le mélange des ions Fe²⁺ et H₂O₂ (réaction de Fenton) comme montré dans la réaction (5).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

A côté de cela, une autre réaction produisant les radicaux HO \cdot supplémentaires et régénérant des ions Fe $^{2+}$ a lieu sous illumination (réaction photo-Fenton) (réactions 28 et 29). Par conséquent, on peut supposer que les radicaux HO \cdot et Fe $^{2+}$ dans le système UV/H $_2$ O $_2$ /Fe $^{2+}$ pourraient être maintenus à des niveaux supérieurs à ceux d'un système conventionnel de Fenton, même aux mêmes concentrations initiales en H $_2$ O $_2$ et Fe $^{2+}$. Le temps de réaction nécessaire pour le procédé photo-Fenton dépend du pH, des concentrations de H $_2$ O $_2$ et du fer ajoutés.

a) Effet de la concentration de Fe $^{2+}$

Les résultats représentés sur la figure (III. 14) ont été obtenus à partir des expériences réalisées à une concentration constante de 4-CP de 10 mg/L, pH de 3 et température environ de 20°C.

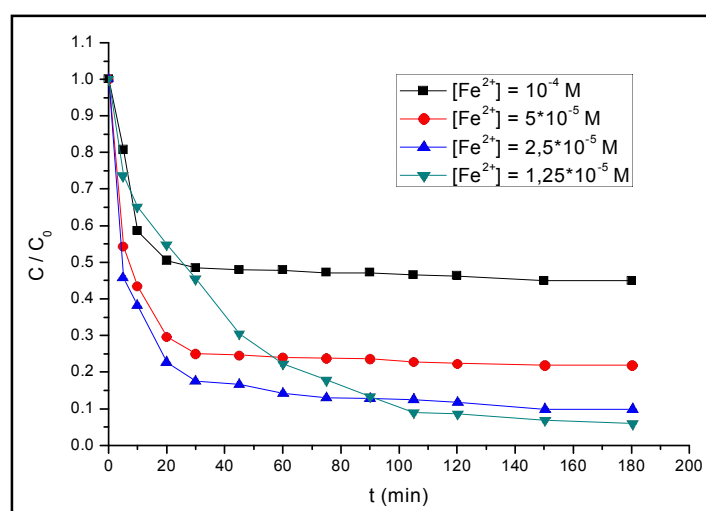


Figure III. 14 : Effet de [Fe $^{2+}$] sur la dégradation du 4-CP par le procédé photo-Fenton.

[4-CP] = 10 mg/L, pH \sim 3, R = 6, V = 300 ml, T \sim 20°C.

Tableau III.11 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé photo-Fenton : Effet de [Fe $^{2+}$].

[Fe $^{2+}$] (mol/L)	10 $^{-4}$	5*10 $^{-5}$	2,5*10 $^{-5}$	1,25*10 $^{-5}$
Rendement (%)	55	78	90	94

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

L'irradiation du procédé Fenton par les rayons UV_{254nm} a amélioré grandement l'oxydation du 4-CP surtout pour des très faibles concentrations de Fe^{2+} . L'efficacité de traitement de 4-CP après 180 min d'irradiation était environ de 94%, alors que seulement 46% de 4-CP ont été éliminés par le procédé Fenton pour les mêmes conditions opératoires. Le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} et un palier a été remarqué pour les différentes $[Fe^{2+}]$ après 30 min de photolyse.

Le taux de dégradation était très significatif, en particulier dans les 30 premières minutes, ceci est dû probablement à l'oxydation de tous les ions Fe^{2+} en Fe^{3+} et la production connexe des grandes quantités des radicaux HO^\cdot .

À une concentration de Fe^{2+} supérieure à la concentration optimale, il semble que le taux de formation des radicaux HO^\cdot , provenant principalement de la décomposition de H_2O_2 , soit si élevé que le taux des radicaux consommés. Pour cela, des réactions secondaires comme les réactions (14) et (19) apparaissent et consomment les radicaux HO^\cdot avant qu'ils puissent être utilisés efficacement pour la décomposition du 4-CP [Ebru Ç. Çatalkaya, 2003].

b) Effet de pH

La réaction photo-Fenton est fortement influencée par le pH parce que la valeur du pH influe sur la génération des radicaux HO^\cdot et donc l'efficacité de l'oxydation. La figure (III.15) montre l'effet du pH lors de l'utilisation du procédé photo-Fenton.

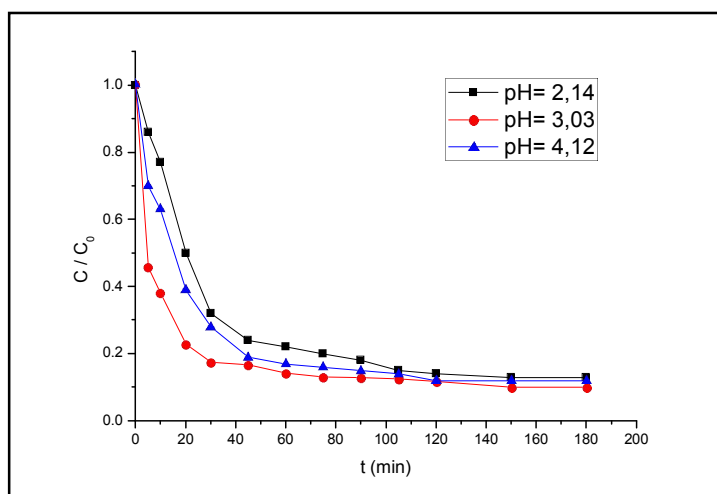


Figure III. 15 : Effet de pH sur la dégradation du 4-CP par le procédé photo-Fenton.

$[4-CP] = 10 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $R = 6$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.12 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé photo-Fenton : Effet de pH.

pH	2,14	3,03	4,12
Rendement (%)	87	90	88

Une dégradation maximale de 90% a été obtenue avec ce système à pH = 3,03. Pour une valeur de pH supérieure à 3, le taux de dégradation commence à diminuer car, à des valeurs de pH plus élevées, le fer précipite sous forme d'hydroxyde et réduit la transmission des rayonnements UV.

c) Effet du rapport (R)

La figure (III.16) montre l'effet du rapport (R) sur la dégradation du 4-CP en utilisant le procédé photo-Fenton.

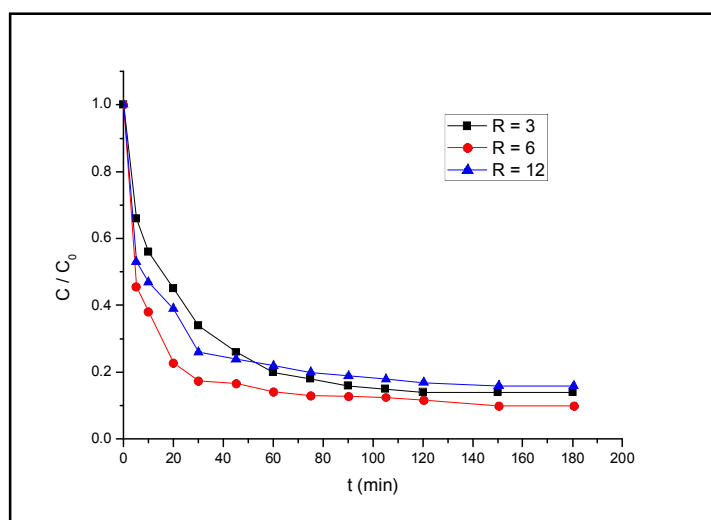


Figure III. 16 : Effet du rapport (R) sur la dégradation du 4-CP par le procédé photo-Fenton.

[4-CP] = 10 mg/L, pH ~ 3, [Fe²⁺] = 2,5*10⁻⁵ M, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.13 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé photo-Fenton : Effet du rapport (R).

Rapport (R)	3	6	12
Rendement (%)	86	90	84

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

La dégradation du 4-CP augmente par l'augmentation de la concentration de H_2O_2 ajoutée. Ceci peut s'expliquer par l'effet des radicaux HO^\cdot produits en plus.

Lorsque le rapport devient supérieur à 6, l'ajout de H_2O_2 n'améliore pas la dégradation du 4-CP. Cela peut être dû à l'auto-décomposition de H_2O_2 en oxygène et en eau (Eq 4) et à la recombinaison des radicaux OH^\cdot (Eq 21). Puisque les radicaux HO^\cdot réagissent avec le H_2O_2 qui contribue lui-même à la capacité de piéger les HO^\cdot (Eq 14). Par conséquent, le H_2O_2 doit être ajouté à une concentration optimale pour obtenir la meilleure dégradation.

Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus par **Montaser Y. Ghaly et al (2001)** qui ont étudié l'effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du 4-CP par le procédé photo-Fenton et trouvé qu'une concentration de 0,02 mol/L en H_2O_2 était la concentration optimale pour une solution de 4-CP de 100 mg/L.

d) Effet de la concentration du 4-CP

Pour étudier l'influence de la concentration du polluant sur le procédé photo-Fenton, nous avons fait varier la concentration de 4-CP de 5 à 30 mg/L dans les meilleures conditions opératoires de pH, de $[Fe^{2+}]$ et du rapport (R). Les résultats sont présentés sur la figure (III.17).

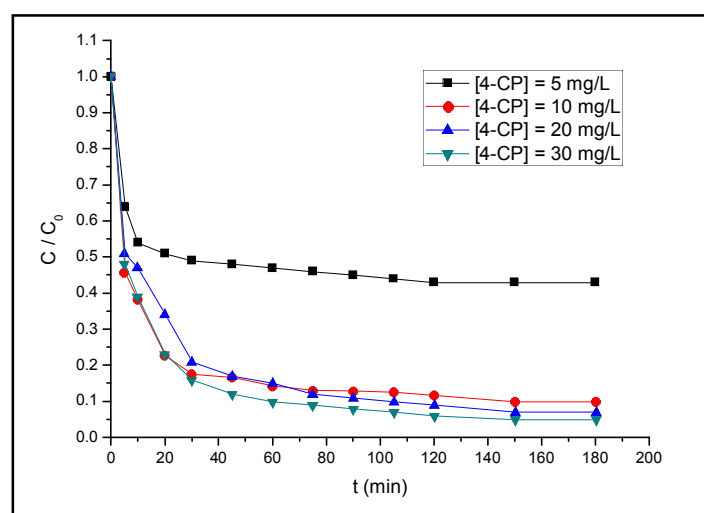


Figure III. 17 : Effet de [4-CP] sur sa dégradation par le procédé photo-Fenton.

$[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, pH \sim 3, R = 6, V = 300 ml, T \sim 20°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.14 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé photo-Fenton : Effet de [4-CP].

[4-CP] (mol/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	57	90	93	95

Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration du 4-CP provoque une augmentation de l'efficacité du traitement, où le taux de dégradation passe de 57% à 95% après 180 min de photolyse. Cela est dû à la présence des radicaux HO[·] avec une grande quantité lorsqu'on a travaillé à des faibles concentrations en 4-CP. Les radicaux HO[·] sont générés d'après la réaction Fenton, photolyse de Fe(OH)²⁺ et la photolyse de H₂O₂ (Eqs 27-30) ce qui conduit à la consommation de ces radicaux par d'autres espèces actives, puisque les radicaux HO[·] sont des espèces non sélectives. Par contre, à des concentrations plus élevées en polluant, les radicaux HO[·] réagissent avec le 4-CP et conduit à un taux de dégradation plus élevé.

III.4.5. Dégradation du 4-CP par le procédé (UV/ TiO₂)

Plusieurs recherches ont été menées sur la dégradation photocatalytique de différents polluants organiques, en utilisant un semi-conducteur tel que TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, etc..., irradié à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV afin de produire des agents oxydants puissants qui peuvent minéraliser la matière organique.

Parmi les semi-conducteurs qui existent, on trouve que le dioxyde de titane (TiO₂), qui est un photocatalyseur efficace avec une large bande de gap de 3,17 eV, et l'oxyde de Zinc (ZnO) avec une bande de gap de 2,92 eV [Hsin-Hung Ou, 2006] et sont les plus utilisés dans la photocatalyse hétérogène.

a) Effet de la concentration de TiO₂

L'étude de la dégradation du 4-CP par le procédé (UV/TiO₂), sous sa forme cristalline anatase et P25, en utilisant l'irradiation ultraviolette a été effectuée et les résultats sont illustrés dans la figure (III.18).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

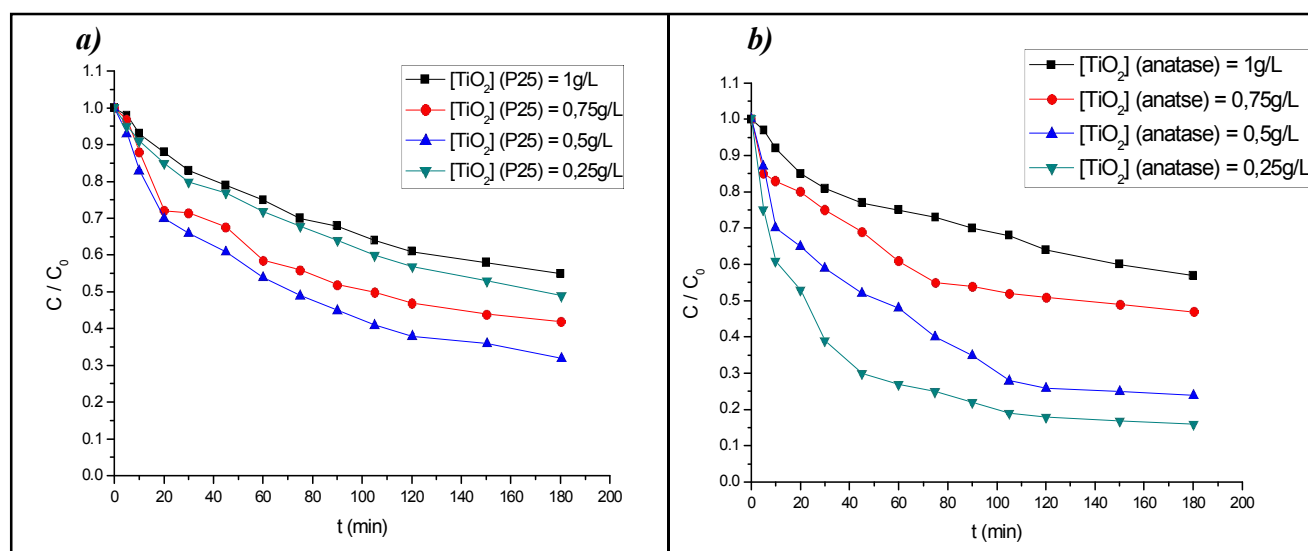


Figure III. 18 : Dégradation du 4-CP par le procédé (UV_{254nm} /TiO₂).

[4-CP] = 10 mg/L, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.15 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé (UV_{254nm}/TiO₂) : Effet de [TiO₂].

a) TiO₂ (P25) :

[TiO ₂] (P25) (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	45	58	68	51

b) TiO₂ (anatase) :

[TiO ₂] (anatase) (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	43	53	76	84

En atteignant une concentration de 0,5 g/L, une augmentation de la concentration de TiO₂ (P25) n'entraîne plus une augmentation de taux de dégradation dans nos conditions d'irradiation, comme le montre le tableau ci-dessus. Cela peut se traduire par le fait que l'augmentation de la concentration de TiO₂ favorise l'agglomération des particules microniques, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique [Guettaia Djalila, 2017]. Cette explication est valable même pour le TiO₂ (anatase), où on a remarqué qu'une augmentation de

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

la concentration de photocatalyseur au-delà de 0,25 g/L entraîne une diminution de taux de dégradation de 4-CP.

III.4.6. Dégradation du 4-CP par la photocatalyse solaire (TiO₂/soleil)

La partie limitée du spectre solaire ($\lambda < 400$ nm) qui peut être utilisé en photocatalyse avec TiO₂ peut être un inconvénient, mais comme la source d'énergie est si abondante et pas chère, même dans ces limites, l'utilisation du soleil présente un intérêt.

Le matériel spécifique nécessaire pour les applications photocatalytiques solaires est très similaire à celui utilisé pour les applications thermiques conventionnelles avec les principales différences suivantes : le fluide doit être exposé au rayonnement solaire UV de sorte que l'absorbant doit être transparent à ce rayonnement et aucune isolation thermique n'est requise car la température ne joue pas un rôle significatif dans le processus photocatalytique [Didier Robert, 2002].

Nous avons testé la dégradation du 4-CP par la photocatalyse solaire avec une concentration de 10 mg/L en utilisant TiO₂ en suspensions, à différentes concentrations, avec un volume total de 300 ml. La mesure de l'énergie de soleil a été effectuée à l'aide d'un radiomètre (UVX Digital Radiometer) qui se compose de trois capteurs (Atténuateur 254 nm, Capteur UVB 310 nm et Capteur UVA 365 nm).

Toutes les expériences ont eu lieu vers 10^h matin et les jours ensoleillés parfaits des mois de May et Juin (20 mW_{UV}/m²).

La figure (III.19), montre la dégradation de 4-CP en fonction du temps d'illumination pour différentes concentrations de TiO₂ sous ses deux formes (P25 et anatase).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

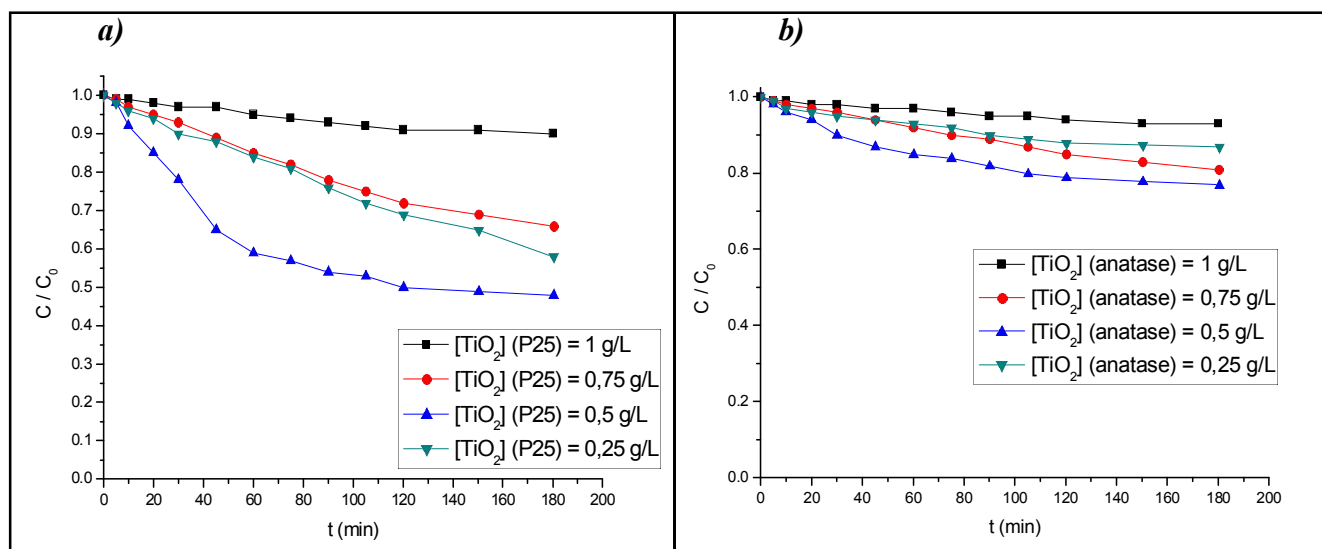


Figure III. 19 : Dégradation du 4-CP par le procédé (TiO_2 / $\text{UV}_{\text{naturels}}$) pour deux types de TiO_2 (P25 et anatase). $[\text{4-CP}] = 10 \text{ mg/L}$, $V = 300 \text{ ml}$.

Tableau III.16 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé (TiO_2 / $\text{UV}_{\text{naturels}}$) : Effet de $[\text{TiO}_2]$.

a) TiO_2 (P25) :

$[\text{TiO}_2]$ (P25) (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	10	34	52	42

b) TiO_2 (anatase) :

$[\text{TiO}_2]$ (anatase) (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	7	19	23	13

A partir des tableaux ci-dessus, on remarque que le rendement de dégradation du 4-CP varie entre 10 et 52% pour l'intervalle de concentrations de TiO_2 (P25) choisis [0,25-1g/L]. Ces pourcentages ont été diminués de manière significative lorsque le TiO_2 (anatase) a été utilisé, pour le même intervalle de concentration de TiO_2 .

Dans la photocatalyse solaire, une faible quantité de lumière (inférieure à 5% de l'énergie solaire atteignant la surface de la terre) est adsorbée pour former des paires électron-trou, en raison de la valeur de la bande interdite de TiO_2 ($E_{\text{gap}} \sim 3,17 \text{ eV}$).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Cependant, la dégradation photocatalytique solaire, avec TiO_2 comme catalyseur, utilise uniquement la partie UV du rayonnement solaire, et jusqu'à 50% ou plus de ceci peut être présent sous forme diffuse, en particulier à des endroits humides et pendant les périodes nuageuses ou très nuageuses [Didier Robert, 2002].

III.4.7. Dégradation du 4-CP par le procédé (UV/ZnO)

L'oxyde de Zinc (ZnO) présente des attributs et une polyvalence relativement comparables à celles de TiO_2 , il a pratiquement la même énergie de la bande interdite ($E_{\text{gap}} \sim 3 \text{ eV}$) et suit le même mécanisme de photodégradation que le TiO_2 . En fait, le ZnO est considéré comme une alternative appropriée au TiO_2 , parfois mieux classé en performance photocatalytique [Umar Ibrahim Gaya, 2009].

a) Effet de la concentration de ZnO

La concentration du catalyseur est l'une des variables prioritaires qui influe sur le taux de dégradation des polluants. L'effet de la quantité de catalyseur a été étudié sur une plage de 0,25 à 1 g/L avec une solution de 10 mg/L de 4-CP. Les résultats sont représentés sur la figure (III.20).

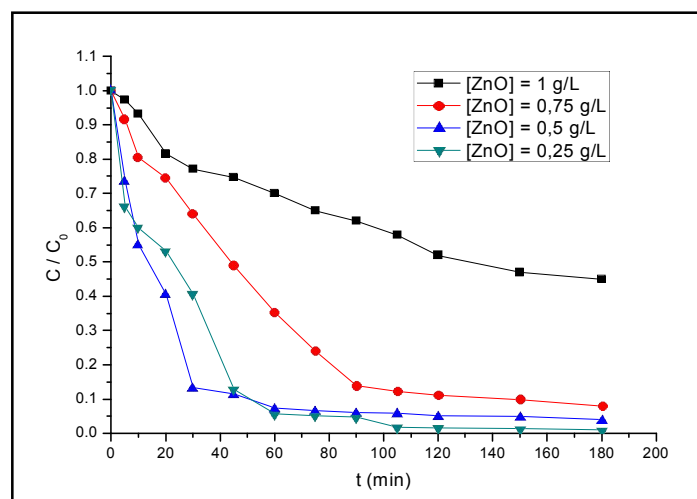


Figure III. 20 : Effet de $[\text{ZnO}]$ sur la dégradation du 4-CP par le procédé (UV/ZnO).

$[\text{4-CP}] = 10 \text{ mg/L}$, $T \sim 25^\circ\text{C}$, $V = 300 \text{ ml}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.17 : Rendements de dégradation du 4-CP par le procédé (UV/ZnO) : Effet de [ZnO].

[ZnO] (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	55	92	96	99

Comme le montre la figure (III. 20), le taux de dégradation augmente avec la diminution de la concentration de ZnO. Seulement 55 % de 4-CP ont été dégradés pour une quantité de ZnO de 1 g/L, cette dégradation augmente jusqu'à 99 % pour 0,25 g/L de ZnO.

Ceci peut être dû à la difficulté de la diffusion de la lumière en présence d'un excès de ZnO et à la pénétration réduite de la lumière [Umar Ibrahim Gaya, 2010].

b) Mécanisme de dégradation du 4-CP par un photocatalyseur

Lors de l'illumination des particules d'un semi-conducteur en milieu aqueux avec une lumière d'énergie suffisante, la séparation de charge est induite, ce qui entraîne la formation des trous de bande de valence et d'électrons de bande de conduction. Ces porteurs de charge peuvent participer à la formation d'espèces oxydantes actives telles que le radical hydroxyle (HO^\cdot), le radical hydro-peroxyde (HO_2^\cdot), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le super-oxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$).

Cependant, il existe des preuves expérimentales convaincantes que le radical HO^\cdot est le principal oxydant impliqué dans la photo-oxydation des composés organiques notamment les chlorophénols. Afin de ne pas s'écarter de ces conclusions et du fait que des produits hydroxylés ont été détectés dans notre étude, un mécanisme proposé pour expliquer les réactions de photo-oxydation.

Puisque le cycle phénolique est labile à l'attaque des radicaux HO^\cdot à diverses positions, de nombreuses voies mécanistiques peuvent être décrites pour expliquer les produits de l'oxydation du 4CP. Le schéma (III.2) montre le mécanisme qui explique la formation de catéchol à partir du 4-CP [Umar Ibrahim Gaya, 2009].

Chapitre III : Résultats et discussions
Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

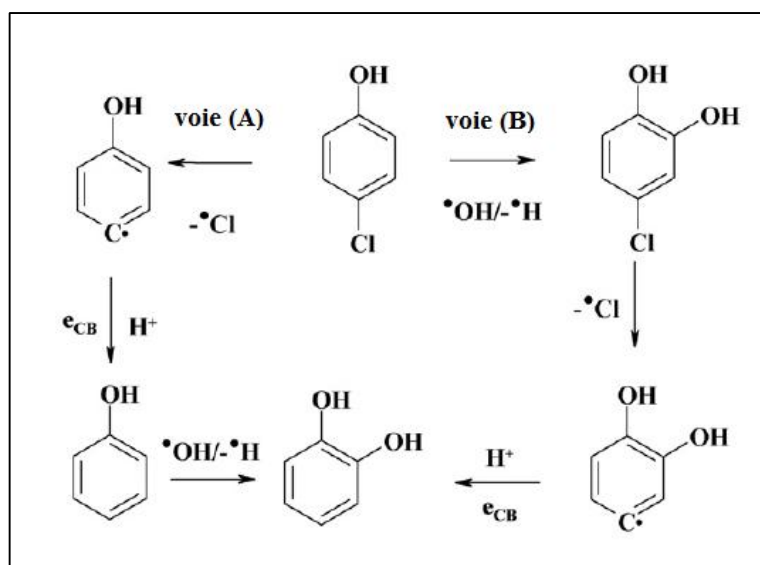


Schéma III. 2 : Un mécanisme proposé pour expliquer les voies de dégradation du 4-CP par un procédé photocatalytique [Umar Ibrahim Gaya, 2009].

III.4.8. Dégradation du 4-CP à une longueur d'onde de 365 nm

Nous avons étudié la dégradation du 4-CP par l'irradiation UV à une longueur d'onde plus élevée ($\lambda = 365$ nm). La figure (III.21) montre la dégradation du 4-CP, exposé à une irradiation UV artificielle à 365 nm, par différents POAs, photolyse seul ; photolyse de H_2O_2 et photo-Fenton.

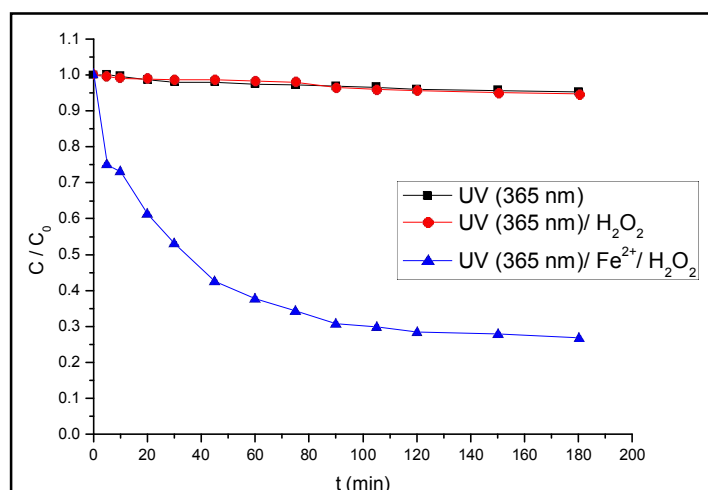


Figure III. 21 : Comparaison entre les POA utilisant la lampe UV (365 nm).

[4-CP] = 10 mg/L, R = 6, $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, V = 300 ml, T ~ 25°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.18 : Rendements de dégradation du 4-CP par les POA utilisant la lampe UV_{365 nm}.

Le procédé	UV (365nm)	UV (365nm) / H ₂ O ₂	UV (365nm)/ Fenton
Rendement (%)	4,6	5,2	73

La meilleure dégradation du 4-CP est observée par le procédé photo-Fenton, environ 73 % de 4-CP ont été dégradés par ce procédé à une longueur d'onde de 365 nm, comparé avec la photolyse seul, où seulement 4,6 % ont été décomposé à la même longueur d'onde.

Comparons ces résultats avec celles obtenus par UV_{254nm}, on trouve que la dégradation par les rayonnements UV_{254nm} est plus efficace, pour les trois procédés étudiés, que celle effectuée par les irradiations UV_{365nm}. Ce fait pourrait être attribué au flux photonique incident émis par l'irradiation à $\lambda = 254$ nm, qui est plus énergétique comparativement à celui émis à $\lambda = 365$ nm [Fatima Zahra SAIDI, 2013].

III.4.9. Dégradation du 4-CP par les ultrasons (US)

Avant de commencer l'étude de la dégradation des CPs par les US, nous avons caractérisé tout d'abord l'activité ultrasonore au sein de la cellule sono-chimique afin de mieux contrôler les conditions expérimentales. Cette caractérisation peut être menée par différentes techniques, apportant chacune diverses informations concernant l'activité énergétique et les effets induits par les US.

III.4.9.1. Calorimétrie

- *Principe*

La calorimétrie est une technique très utilisée en sono-chimie. C'est une technique de quantification de la puissance acoustique qui est basée sur l'hypothèse que dans le réacteur, toute l'énergie acoustique transmise au milieu liquide est transformée en chaleur.

En considérant que le réacteur est adiabatique, nous avons mesuré l'élévation de la température induite par la propagation des ultrasons au sein du milieu en fonction du temps. La puissance acoustique transmise au milieu est calculée à partir de la formule suivante [Iida, Y et al. 2005] :

$$P_a^{cal} = m c_p (dT/dt) \quad (59)$$

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Où

P_a^{cal} : est la puissance acoustique calculée par calorimétrie (W),

m: est la masse d'eau (g),

c_p : est la capacité thermique de l'eau ($4.2 \text{ J.g}^{-1}.\text{deg}^{-1}$),

(dT / dt) est la température relevée par seconde (deg.s^{-1}).

- *Résultats expérimentaux*

L'élévation de la température a été effectuée à l'aide d'un thermocouple (Checktemp1®), plongé dans le réacteur ultrasonore contenant un volume connu d'eau ultra-pure (300 ml).

La figure (III. 22) représente l'élévation de la température en fonction du temps obtenue pour chaque puissance électrique fournie au transducteur.

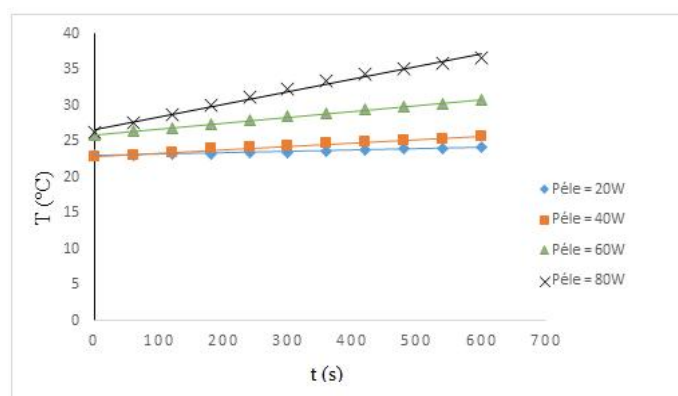


Figure III. 22 : Elévation de la température en fonction du temps d'irradiation ultrasonore.
Transducteur plan (500 kHz), V = 300ml.

A partir de cette figure et pour chaque courbe, nous avons extrait la tangente (dT/dt) et remplacé dans l'équation (59) pour calculer la puissance acoustique (P_a^{cal}) en fonction de la puissance électrique fournie au transducteur.

Le tableau (III.19) suivant résume les valeurs de R^2 , la tangente (dT/dt) et la puissance acoustique calculée (P_a^{cal}) pour chaque puissance électrique.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.19 : Les valeurs de R^2 , la tangente et la puissance acoustique calculée pour chaque puissance électrique.

$P_{\text{éle}} \text{ (W)}$	R^2	dT / dt	$P_{\text{a}}^{\text{cal}} \text{ (W)}$
20	0,994	0,0018	2,26
40	0,989	0,0046	5,79
60	0,998	0,0081	10,2
80	0,99	0,0175	22,05

III.4.9.2. Dosimétrie de Fricke

- *Principe*

Lors de la sonolyse d'une molécule d'eau, les bulles de cavitation s'implosent créant des radicaux libres ($\text{HO}\cdot$) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme nous avons vu précédemment (Eqs 21, 41, 42). La concentration de ces espèces peut être déterminée par dosimétrie de Fricke afin de caractériser l'activité chimique des ultrasons [Abdeslam Et Taouil, 2011].

Dans la dosimétrie de Fricke, les ions Fe^{2+} s'oxydent par les radicaux $\text{HO}\cdot$ et le peroxyde d'hydrogène selon les équations (60-62), et les ions Fe^{3+} sont déterminés par un dosage spectrophotométrique [Iida. Y et al. 2005].

$\text{HO}\cdot + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$	(60)
$\text{HO}_2\cdot + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$	(61)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot$	(62)

La concentration de Fe^{3+} est déduite par l'équation (63) :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{HO}\cdot] + 3[\text{HO}_2\cdot] + 2[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (63)$$

Le rendement sono-chimique, c'est-à-dire la quantité de radicaux $\text{HO}\cdot$ et de H_2O_2 formés par unité d'énergie acoustique est déterminé par l'équation suivante (64) [Iida. Y et al. 2005] :

$$G(\text{Fe}^{3+}) = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{P_{\text{a}} t} V_T \quad (64)$$

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Avec : $G(Fe^{3+})$: est le rendement sono-chimique (en mol J⁻¹)

V_T : le volume total de liquide (en L),

P_a : la puissance acoustique (en W) et

t : le temps de sonication (en s).

Puisque les radicaux sont des espèces très réactives et une partie d'entre eux se recombinent pour donner d'autres espèces moléculaires tel que l'eau ou des gaz (H₂, O₂...) qui n'oxyderont pas le Fe³⁺ et échapperont ainsi à la mesure, il faut rester prudent lors de l'interprétation du rendement sono-chimique [Loïc Hallez, 2009].

- *Mise en œuvre*

La dosimétrie de Fricke est réalisée avec la solution suivante :

0,392 g de FeSO₄(NH₄)₂SO₄.6H₂O (sel de Mohr) + 41,1 g de H₂SO₄ (96%) et 0,0585 g de NaCl ont été dissous dans 1 l d'eau ultra-pure.

Durant la sonolyse de la solution, des prélèvements ont été réalisés régulièrement et leurs absorbances ont été mesurées à 304 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. L'appareil ayant été préalablement étalonné avec des solutions de chlorure de Fe(III) de concentrations comprises entre 50 et 250 μM (Figure III. 23. a).

- *Résultats expérimentaux*

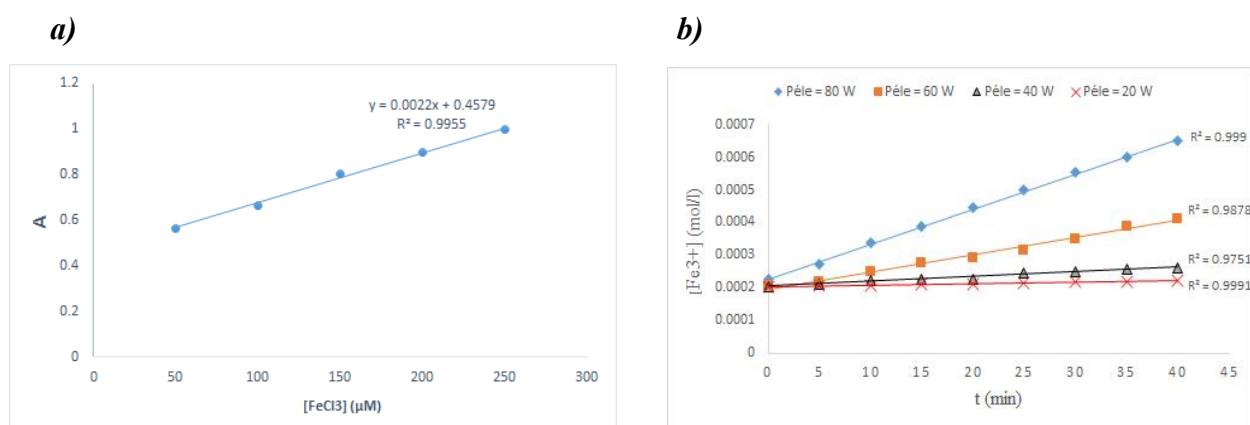


Figure III. 23 : a) Coubes d'étalonnage de Fe³⁺.

b) Concentration de Fe³⁺ mesurée en fonction du temps pour chaque puissance électrique.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

D'après la figure (III. 23.b), on constate que plus la puissance de sonolyse est grande plus la concentration des ions Fe^{3+} augmente, c'est-à-dire la concentration des radicaux libres et de H_2O_2 augmentent dans la solution.

Le rendement sono-chimique pour chaque puissance acoustique a été calculé a un instant (t) en utilisant l'équation (64) et les résultats sont représentés sur la figure (III.24).

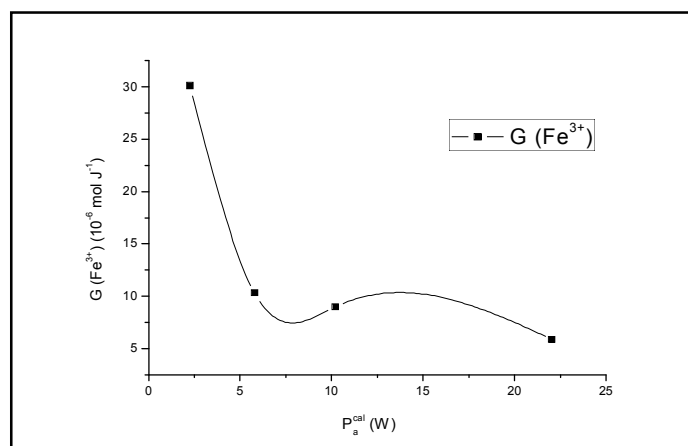


Figure III. 24 : Rendement sono-chimique de transducteur plan évalué par dosimétrie de Fricke.

Remarquant que les rendements sono-chimique présentent une relative constante dans l'intervalle de puissance acoustique comprise entre 5 et 22 W, cela montre que la concentration des radicaux libres et de H_2O_2 générée dans la solution est proportionnelle à la puissance fournie. Pour $P_a^{cal} = 2,26\text{W}$, le rendement sono-chimique est tous a fait différent.

III.4.9.3. Dégradation du 4-CP par US seul

a) Effet de la puissance (P)

Les systèmes sonolytiques à haute fréquence sont avérés efficaces dans la dégradation des composés organiques. Dans la présente étude, l'application d'une irradiation ultrasonore de 500 kHz à différentes puissances (20-80W) à 300 ml de solution de 4-CP (10 mg/L) a entraîné le déclin de la concentration initiale.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

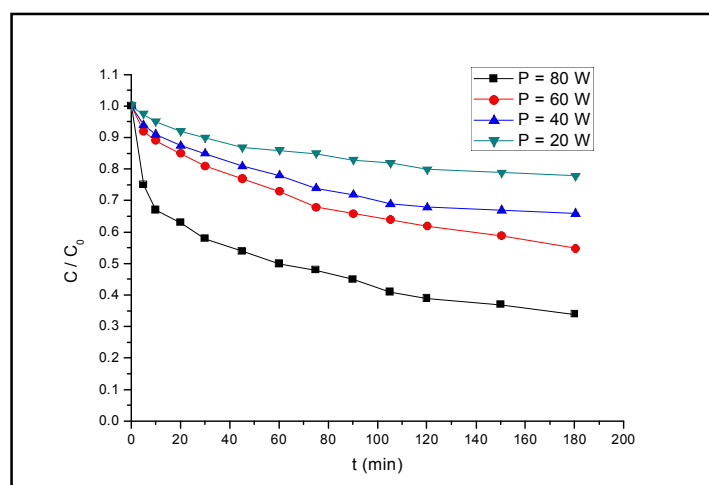


Figure III. 25 : Effet de la puissance sur la dégradation du 4-CP par US seul.

[4-CP] = 10 mg/L, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Le 4-CP n'a pas été complètement détruit pour les quatre puissances ultrasonores appliquées. Le taux de dégradation de 4-CP a été calculé pour les 180 minutes de traitement. Les résultats montrés dans le tableau suivant présentent le taux de dégradation du 4-CP en fonction de la puissance ultrasonore.

Tableau III.20 : Rendements de dégradation du 4-CP par US seul : Effet de la puissance.

P (W)	20	40	60	80
Rendement (%)	22	34	45	66

Nous avons observé que le taux de dégradation initial augmentait avec l'augmentation de la puissance ultrasonore. Ceci est valable pour la plage de puissance ultrasonore étudiée (20-80W), car une augmentation continue de la puissance n'implique pas nécessairement des augmentations continues de la destruction sono-chimique. Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus par **O. Hamdaoui et al (2008)**. Une augmentation de la puissance ultrasonore entraînera des effets sonochimiques plus grands dans la bulle d'effondrement. Ainsi, en raison des amplitudes acoustiques croissantes, l'oxydation du 4-CP a augmentée.

D'autre part, lorsque la puissance est augmentée, la transmittance de l'énergie ultrasonore dans le réacteur augmente. Du fait de cette énergie, la pulsation et l'effondrement de la bulle se produisent plus rapidement, le nombre de bulles de cavitation augmente et la

Chapitre III : Résultats et discussions

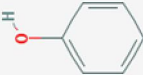

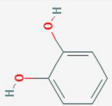


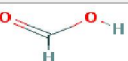
Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

concentration de radicaux HO \cdot augmente. Par conséquent, l'augmentation de la puissance ultrasonore entraîne des taux de dégradation de 4-CP plus élevés.

Lors de la sonolyse du 4-CP, les intermédiaires primaires identifiés sont : le phénol, l'hydroquinone (HQ), la benzoquinone (BQ) et le catéchol. Ces intermédiaires hydroxylés disparaissent lors d'une irradiation ultrasonore prolongée. Les produits de dégradation finaux sont reconnus comme étant l'acide formique (HCOOH), CO $_2$, CO et les ions chlorures [Yi Jiang, 2006].

Le tableau suivant montre les intermédiaires primaires déterminés dans la dégradation de 4-CP par les US pour une puissance ultrasonore de 80W après 60 min de sonolyse.

Tableau III. 21 : Produits intermédiaires formés après 60 min de sonolyse du 4-CP. [4-CP] = 10 mg/L, P = 80W, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Intermédiaire	Temps de rétention (min $^{-1}$)	Structure
phénol	3,850	
HQ	2,711	
catéchol	2,573	
BQ	1,799	
Acide acétique	1,110	
Acide formique	0,945	

b) Effet de pH

Une dégradation sono-chimique du 4-CP avec une concentration initiale de 10 mg/L a été réalisée pour une puissance de 80W pour trois valeurs de pH différentes : 3,04 ; 6,96 et 10,3. Les résultats sont montrés sur la figure (III. 26).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

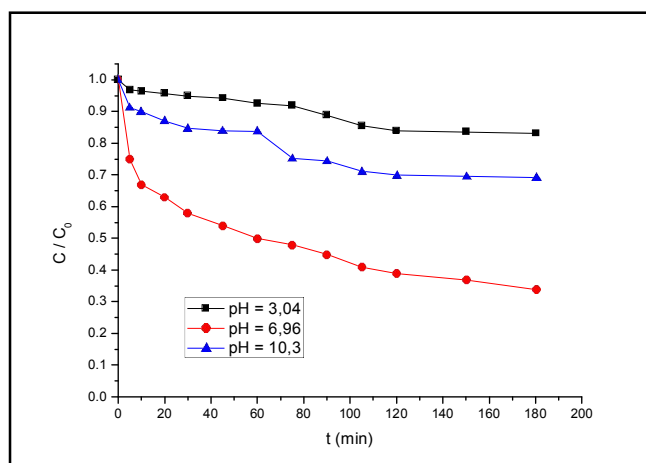


Figure III. 26 : Effet de pH sur la dégradation sono- chimique du 4 CP.

[4-CP] = 10 mg/L, P = 80W, V = 300 ml T~ 20°C.

Tableau III.22 : Rendements de dégradation du 4-CP par US seul : Effet de pH.

pH	3,04	6, 96	10,3
Rendement (%)	16,8	66	30,7

Dans des conditions alcalines ou acides (pH = 10,3 ou 3,04), le 4-CP est resté dans la solution beaucoup plus longtemps que dans les conditions normales ce qui rend la dégradation sonolytique très efficace à pH de milieu. La différence de réactivité à ces valeurs de pH provient de la différence d'absorptivité des formes protonées et déprotonées du 4-CP aux bulles ultrasonores.

L'effet de pH sur les vitesses de dégradation dépend de l'état de la molécule du polluant, c'est-à-dire si le polluant est présent en tant qu'une espèce ionique ou en tant qu'une molécule. Puis que le 4-CP est un composé non volatil, la réaction sono-chimique avec le radical hydroxyle devrait avoir lieu à l'interface de la bulle de cavitation où la concentration des radicaux hydroxyles est en maximum [O. Hamdaoui, 2008].

M. Ashokkumar et al (2000) ont proposé que les radicaux HO[•] soient piégés par les molécules du soluté à la surface de la bulle lorsque sa volatilité est faible. Ils ont effectué des études approfondies sur le phénol dans diverses solutions à différents pH. Lorsque le phénol est sous sa forme ionisée, la vitesse de dégradation est la plus faible. Nous avons trouvé le même type de réactivité avec le 4-CP.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Le caractère hydrophobe du 4-CP est plus élevé dans les conditions où le composé est sous sa forme protonée ($\text{pH} < \text{pK}_a = 9,41$). Sous cette forme, le 4-CP existe à des concentrations plus élevées à la surface de la bulle et est donc plus facilement soumis à l'attaque par les radicaux HO^\cdot . Les solutions à pH élevé subissent une dégradation sonolytique à un rythme beaucoup plus lent puisque le 4-CP présente sous sa forme ionisée et ne s'accumule pas facilement à l'interface de la bulle-solution.

De plus, la diminution de la dégradation avec l'augmentation du pH de la solution peut s'expliquer en partie par la dissociation rapide des radicaux HO^\cdot dans les solutions alcalines comme illustré dans la réaction (65) [O. Hamdaoui, 2008].



c) Evolution de la DCO et production de H_2O_2

L'évolution de la demande chimique en oxygène (DCO) de la solution 4-CP pendant l'irradiation ultrasonore à 500 kHz et une puissance de 80W avec l'évolution de H_2O_2 sont montrés sur la figure (III. 27).

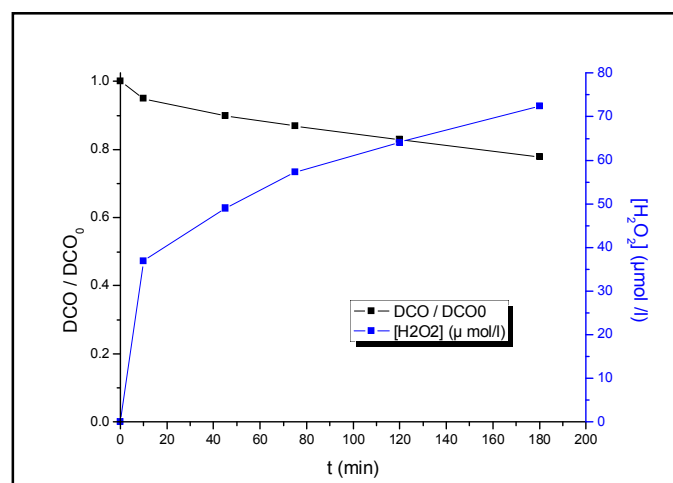


Figure III. 27 : Evolution de la DCO et production de H_2O_2 pendant la sonolyse de 4-CP.

[4-CP] = 10 mg/L, P = 80W, pH = 6, 96, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Bien que le traitement ultrasonore élimine 66% de 4-CP après 180 min pour une puissance de 80W, il conduit seulement à une petite diminution de la matière organique oxydable. En effet, après 180 min, seulement 22% d'abattement de la DCO est obtenu.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

III.4.10. Comparaison entre les différents procédés appliqués pour la dégradation du 4-CP

Dans ce paragraphe nous avons fait une comparaison entre les POA étudiés précédemment en utilisant les meilleures conditions opératoires pour chaque procédé pour vérifier quel procédé donne la meilleure dégradation du 4-CP. La figure (III. 28) est divisée en deux parties :

- (a) Les POA en phase homogène et,
- (b) Les procédés photocatalytiques (en phase hétérogène).

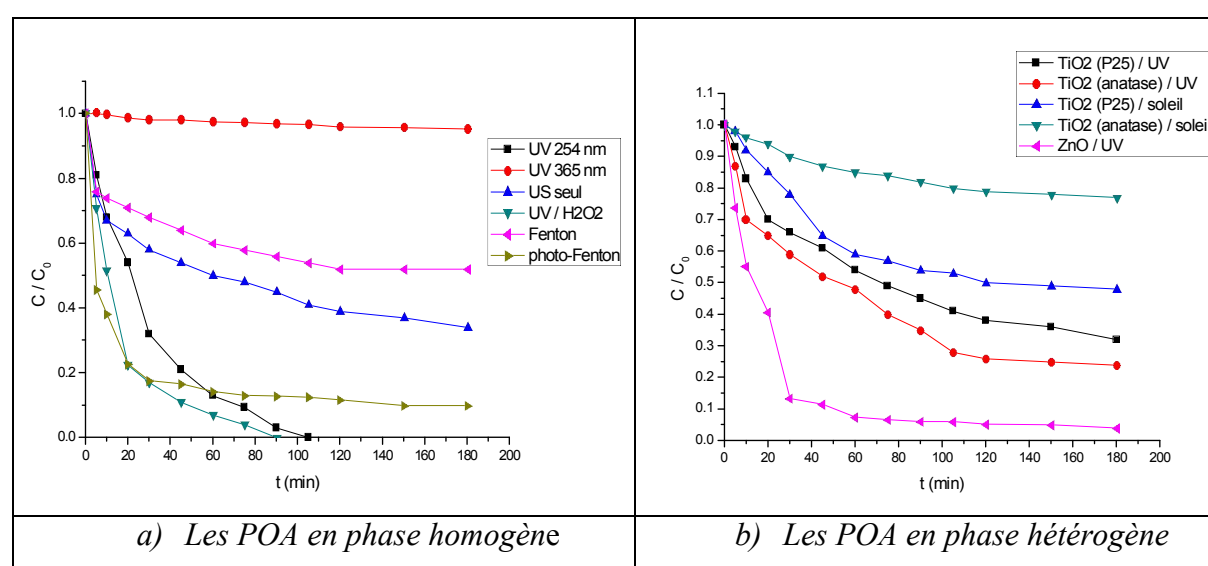


Figure III. 28 : Comparaison entre les différents procédés appliqués pour la dégradation du 4-CP. *a) Les POA en phase homogène.* *b) Les POA en phase hétérogène*
 $[4\text{-CP}] = 10 \text{ mg/L}$, $R = 6$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{cat}] = 0,5 \text{ g/L}$, $P = 80\text{W}$, $\text{pH milieu ou pH } 3$ pour le procédé Fenton, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

D'après la figure (III.28.a), on constate que le procédé qui a donné la meilleure dégradation est le procédé (UV/H₂O₂) et les autres procédés qui restent sont classés par ordre décroissant : UV_{254nm} > photo-Fenton > US seul > Fenton > UV_{365nm}.

La cinétique de dégradation du 4-CP est étudiée par le calcul de la constante de vitesse (k), cette constante est calculée en utilisant l'équation (58) et les résultats sont représentés dans le tableau (III.23).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.23 : Cinétique de dégradation du 4-CP par les différents procédés en phase homogène.

<i>Le procédé</i>	<i>L'équation</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
photo-Fenton	$Y_t = 6.547 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 1.0619 \cdot 10^{-5}$	0.14911	0.977
UV/H ₂ O ₂	$Y_t = 7.586 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 2.12 \cdot 10^{-6}$	0.0642	0.9857
US seul	$Y_t = 3.766 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 3.482 \cdot 10^{-5}$	0.0537	0.9255
Fenton	$Y_t = 2.896 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 4.185 \cdot 10^{-5}$	0.0381	0.901
UV _{254nm}	$Y_t = 7.742 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} - 1.041 \cdot 10^{-6}$	0.0333	0.995
UV _{365nm}	$Y_t = 4.094 \cdot 10^{-6} * e^{-kt} + 7.357 \cdot 10^{-5}$	0.00974	0.974

D'après le tableau ci-dessus on remarque que la vitesse de dégradation la plus grande est obtenue par le procédé photo-Fenton, cette vitesse diminue selon le procédé étudié dans l'ordre décroissant suivant : photo-Fenton > UV/ H₂O₂ > US seul > Fenton > UV_{254nm} > UV_{365nm}.

La vitesse de dégradation du 4-CP est plus grande au début de la réaction, dans l'ordre cité précédemment, après un certain temps la dégradation diminue et peut devenir constante, le reste du temps de réaction, pour certain procédés. Ceci est dû probablement aux réactions parasites qui produisent des espèces inhibant la dégradation.

La figure (III.28.b) montre que le procédé (UV/ZnO) a donné la meilleure dégradation et que la photolyse de TiO₂ par les rayonnements artificiels favorise la dégradation du 4-CP mieux que les rayonnements naturels. Le classement de dégradation suit l'ordre décroissant suivant : UV/ZnO > UV/ TiO₂ (anatase) > UV/ TiO₂ (P25) > Soleil / TiO₂ (P25) > Soleil / TiO₂ (anatase).

Les constantes de vitesses, pour chaque procédé, sont calculées à partir de l'équation (58) et les résultats sont représentés dans le tableau (III.24).

Chapitre III : Résultats et discussions
Partie A : Elimination du 4-CP par des POA

Tableau III.24 : Cinétique de dégradation du 4-CP par les différents procédés photocatalytique en phase hétérogène.

<i>Le procédé</i>	<i>L'équation</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
UV/ZnO	$Y_t = 7.34 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 3.84 \cdot 10^{-6}$	0.0607	0.99
UV/ TiO ₂ (P25)	$Y_t = 5 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 2.552.041 \cdot 10^{-5}$	0.0201	0.9868
UV/ TiO ₂ (anatase)	$Y_t = 5.456 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 1.772 \cdot 10^{-5}$	0.021	0.97
Soleil / TiO ₂ (P25)	$Y_t = 4.379 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 3.603 \cdot 10^{-5}$	0.0218	0.992
Soleil / TiO ₂ (anatase)	$Y_t = 1.878 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 5.887 \cdot 10^{-5}$	0.0157	0.996

*Partie B : Elimination
du
2,4-DCP par des
Procédés
d'Oxydation Avancée*

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

III.5. SUIVIE DE LA DEGRADATION DU 2,4-DCP PAR DES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

III.5.1. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé Fenton

L'ajout du mélange de réactif de Fenton génère un radical hydroxyle qui dégrade le composé organique selon la réaction de Fenton (Eq 5). La production des radicaux hydroxyles dépend non seulement de la concentration de H_2O_2 , mais aussi de la concentration de Fe^{2+} ainsi que du pH.

a) Effet de la concentration de Fe^{2+}

Une étude expérimentale a été réalisée pour étudier l'effet de la $[Fe^{2+}]$ sur l'oxydation du 2,4-DCP par le procédé Fenton en fonction du temps. Les résultats sont illustrés dans la figure (III. 29)

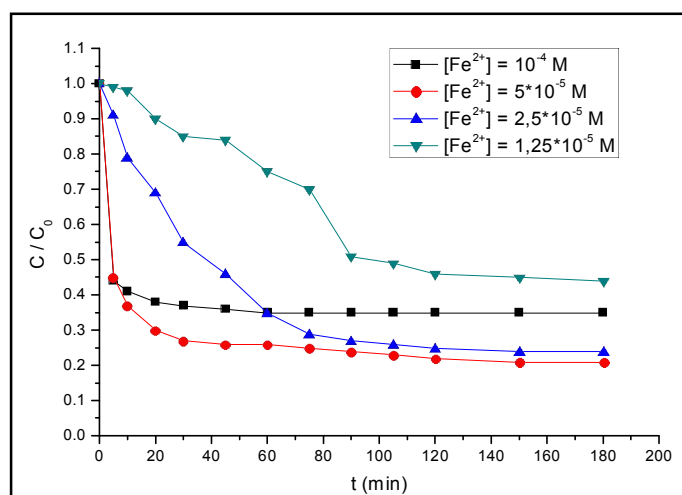


Figure III. 29 : Effet de $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé Fenton.

$[2,4\text{-DCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $R = 6$, $pH \sim 3$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Tableau III.25 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé Fenton : Effet de $[Fe^{2+}]$.

$[Fe^{2+}]$ (mol/L)	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
Rendement (%)	65	79	76	56

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

La figure (III. 29) montre qu'une augmentation de Fe^{2+} implique une augmentation du taux de dégradation de 2,4-DCP jusqu'à atteindre un rendement maximal de 79% pour une $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M. Un excès de fer est défavorable puisqu'il conduit à la consommation des radicaux hydroxyles par les réactions secondaires et provoque la recombinaison des radicaux OH^\cdot [P. Saritha, 2009].

b) Effet de pH :

La valeur de pH initial du milieu réactionnel est un paramètre très important dans le système Fenton. La figure (III.30) montre l'influence de ce paramètre sur le rendement de dégradation du 2,4-DCP.

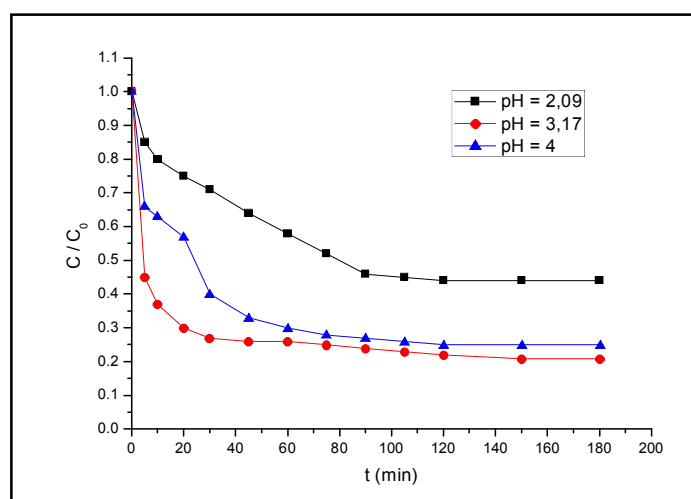


Figure III. 30 : Effet de pH sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé Fenton.

$[2,4\text{-DCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $R = 6$, $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Tableau III.26 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé Fenton : Effet de pH.

pH	2,09	3,17	4
Rendement (%)	56	79	75

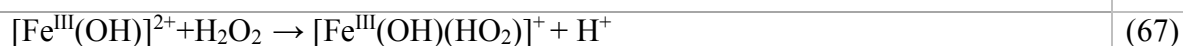
La figure (III. 30) montre que le taux de dégradation de 2,4-DCP par le procédé Fenton est plus favorable à $pH = 3$, avec un rendement de 79 % après 180 min de traitement. Au-delà de cette valeur de pH, on remarque que le taux de dégradation commence à diminuer, ceci est dû au début de la disparition des complexes $[Fe^{III}(HO_2)]^{2+}$, qui génèrent les ions Fe^{2+} et HO_2^\cdot .

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

selon l'équation (66), et début de la formation des complexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^{2+}$ qui précipitent.

A pH 2, le rendement de dégradation diminue jusqu'à 56%, ceci peut se traduire par l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène et par la formation des complexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$, qui consomment le H_2O_2 pour former d'autres espèces dans le milieu selon l'équation (67) au lieu la formation des radicaux HO^\cdot par la réaction de Fenton.



c) Effet du rapport (R)

Afin d'étudier l'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du 2,4-DCP, des expériences ont été réalisées en faisant varier le rapport molaire R ($R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{2,4-DCP}]$) de 3 à 18 sous les meilleures conditions opératoires de $[\text{Fe}^{2+}]$ et de pH 3. Les résultats sont illustrés sur la figure (III.31).

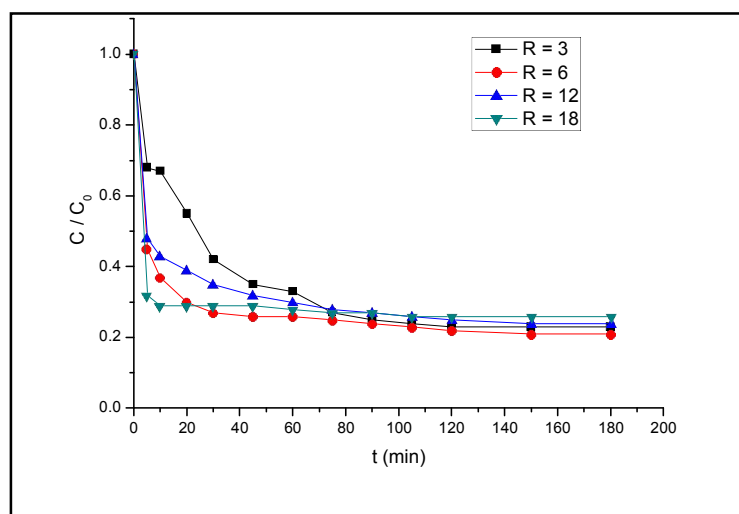


Figure III. 31 : Effet du rapport (R) sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé Fenton.

$[\text{2,4-DCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH ~ 3 , V = 300 ml, T $\sim 20^\circ\text{C}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

Tableau III.27 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé Fenton : Effet du rapport (R).

Rapport (R)	3	6	12	18
Rendement (%)	77	79	76	74

La figure (III.31), montre qu'une augmentation du rapport (R) et particulièrement de la quantité du H_2O_2 dans le milieu réactionnel, implique une augmentation du taux de dégradation du 2,4-DCP, mais cette augmentation est limitée. Au-delà de $R = 6$, le taux de dégradation commence à diminuer, cela est dû probablement à la présence d'un excès de H_2O_2 qui sert à fournir plus d'espèces oxydantes provenant de la réaction de Fenton (équations 5 et 6). Ces radicaux peuvent se réagir entre eux pour former des espèces qui inhibent la dégradation (équations 17, 19, 21).

d) Effet de la concentration du 2,4-DCP

Nous avons étudié la dégradation du 2,4-DCP à différentes concentrations initiales avec une concentration de Fe^{2+} constante de $5 \cdot 10^{-5}$ M et un rapport $R = 6$. Les concentrations considérées variaient de 5 à 30 mg/L. les résultats sont représentés sur la figure (III.32).

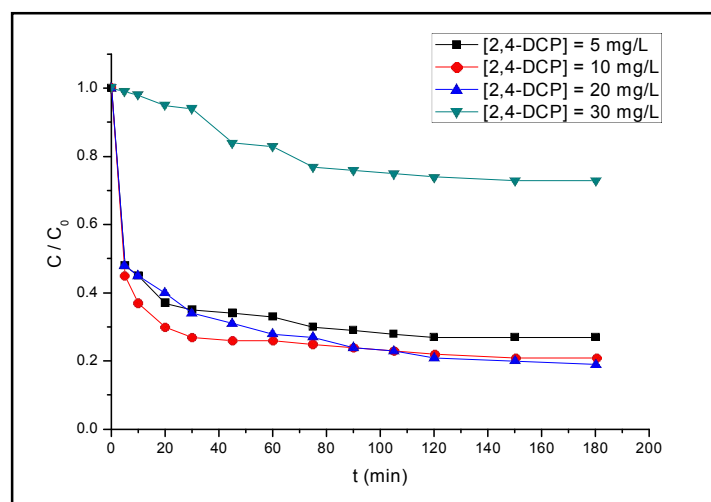


Figure III. 32 : Effet de [2,4-DCP] sur sa dégradation par le procédé Fenton.

$[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH \sim 3$, $R = 6$, $V = 300$ ml, $T \sim 20^\circ C$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

Tableau III.28 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé Fenton : Effet de [2,4-DCP].

[2,4-DCP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	73	79	81	27

La figure (III.32), nous permet de constater que l'efficacité de dégradation augmente lorsque la concentration du 2,4-DCP augmente, 81% de dégradation a été obtenue pour 20 mg/L de 2,4-DCP. A une concentration de 30mg/L, le taux de dégradation diminue est atteint 27%.

L'augmentation du taux de dégradation peut être expliquée par l'augmentation des espèces organiques qui réagissent avec les radicaux HO[•] générés par la réaction de Fenton. A une concentration plus élevée en 2,4-DCP, les radicaux HO[•] deviennent insuffisant pour dégrader tous les molécules organiques présentes dans la solution.

III.5.2. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé UV seul

a) Effet de pH

Le 2,4-DCP a été irradié sous la lumière UV de longueur d'onde de 254 nm à différents pH, acide ; neutre et basique, pour une concentration de 2,4-DCP de 10 mg/L et à température ambiante. L'effet du pH sur l'oxydation du 2,4-DCP est illustré à la figure (III.33).

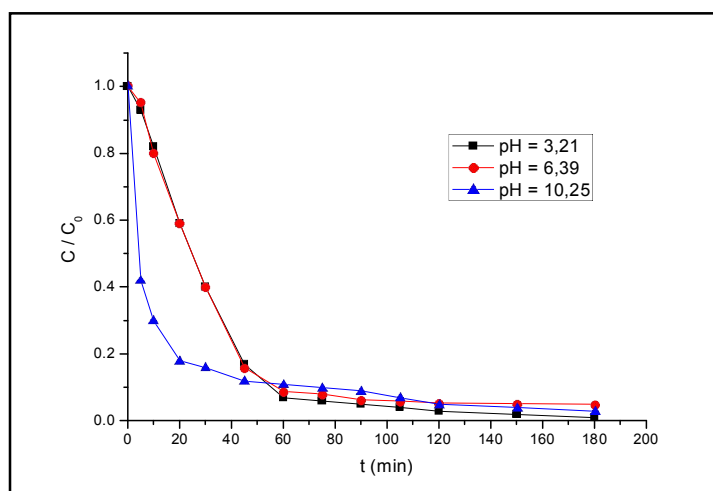


Figure III. 33 : Effet de pH sur la dégradation photolytique du 2,4-DCP.

[2,4-DCP] = 10 mg/L, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

Tableau III.29 : Rendements de dégradation photolytique du 2,4-DCP : Effet de pH.

pH	3,21	6,39	10,25
Rendement (%)	99	95	93

Les résultats suggèrent que le meilleur pH pour la photolyse de 2,4-DCP est le pH 3 où 99 % de 2,4-DCP ont été dégradé pendant 180 min de photolyse.

La vitesse de photolyse de 2,4-DCP dépend du pH de milieu réactionnel, remarquons que la cinétique initiale de dégradation à pH basique ($k = 0,166 \text{ min}^{-1}$) été plus grande que celle à pH acide et pH de milieu ($k \sim 0,03 \text{ min}^{-1}$).

Marianna Czaplicka (2006) a montré que les formes dissociées de 2,4-DCP sont plus réactives que les formes non dissociées et une augmentation de la constante de vitesse de réaction augmente avec un pH croissant.

b) Effet de la concentration du 2,4-DCP

La dégradation photolytique du 2,4-DCP à différentes concentrations initiales dans la gamme 5-30 mg/L a été étudiée à pH de milieu et les résultats sont enregistrés dans la figure (III. 34).

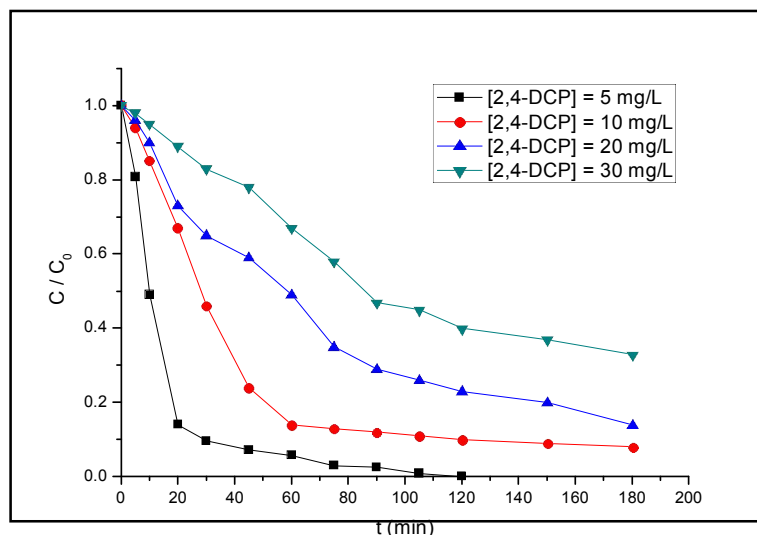


Figure III. 34 : Effet de [2,4-DCP] sur sa dégradation photolytique.

pH \sim 6, V = 300 ml, T \sim 20°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

Tableau III.30 : Rendements de dégradation photolytique du 2,4-DCP : Effet de [2,4-DCP].

[2,4-DCP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	100% après 120 min	95	86	67

Le temps requis pour la dégradation complète du 2,4-DCP est de 120 minutes lorsque la concentration initiale est de 5 mg/L. La diminution du taux de dégradation a été observée avec l'augmentation de la concentration initiale de 2,4-DCP qui peut être expliquée par l'apparition de nouvelles substances organiques qui réagissent avec les radicaux HO[•] au lieu le produit étudié.

c) Mécanisme de dégradation

La photolyse directe du 2,4-DCP dans un milieu aqueux conduit à la formation de 4-chlorocyclopentadiényl carboxyle acide, de chloro-hydroquinone ou de 4-chloro-1,2-benzènediol. Ces produits ont été identifiés à l'aide des méthodes RMN et IRTF et le mécanisme de dégradation du 2,4-DCP par la photolyse directe été proposé par Marianna Czaplicka (2006) (schéma III.3).

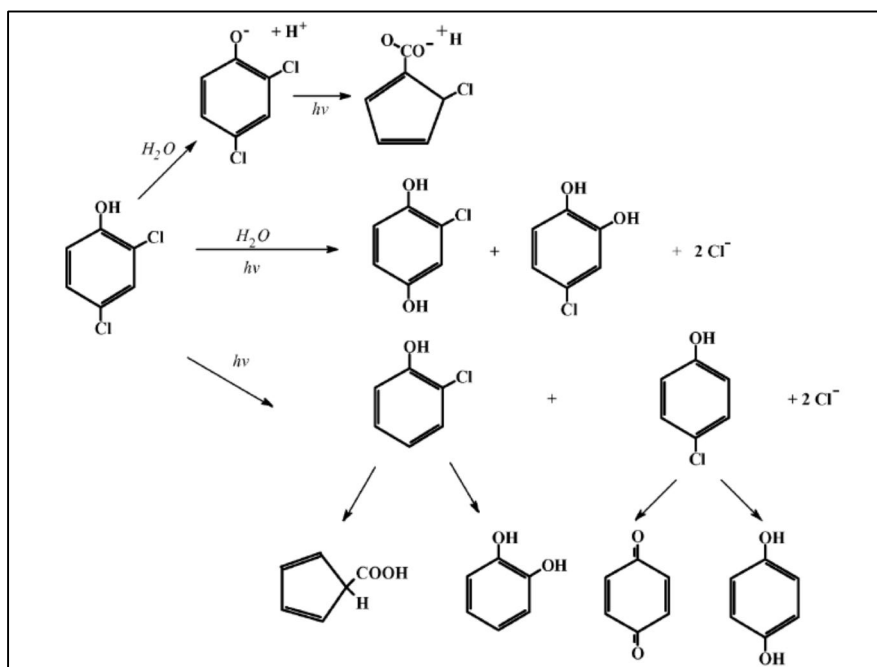


Schéma. III. 3 : Voie de dégradation photochimique du 2,4-DCP [Marianna Czaplicka, 2006].

Le tableau (III.31) montre les produits intermédiaires formés pendant la photolyse de 2,4-DCP.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

Tableau III. 31 : Produits intermédiaires formés après 30 min de photolyse du 2,4-DCP.

Intermédiaire	Temps de rétention (min ⁻¹)
2-CP	3,16
HQ	2,741
BQ	1,849
Acide maléique	0,977

d) Evolution de la DCO et production de H₂O₂

La photodégradation du 2,4-DCP entraîne la formation des sous-produits qui disparaissent ensuite lors de la photolyse de solution. La minéralisation du 2,4-DCP et ses produits intermédiaires est expliqué par l'abattement de la DCO. L'évolution de H₂O₂ en fonction du temps a été étudiée et les résultats sont montrés sur la figure (III. 35).

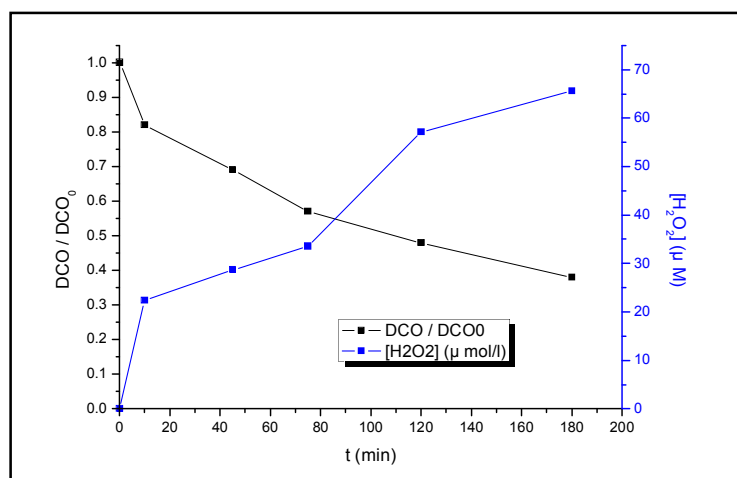


Figure III. 35 : Abattement de la DCO et production de H₂O₂ pendant la photolyse du 2,4-DCP. [2,4-DCP] = 10 mg/L, pH = 6, 39, V = 300 ml, T ~ 20°C.

La figure (III.35) montre que 62 % de DCO ont été éliminé pendant 180 min de photolyse de 2,4-DCP, ceci est dû à la résistance des sous-produits, qui se forment lors de la dégradation, aux rayonnements UV. Une augmentation continue de la concentration de H₂O₂ a été remarquée, cette augmentation est due à la combinaison des radicaux HO[•] selon l'équation (21).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

III.5.3. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/ H₂O₂)

a) Effet de pH

Le rôle de pH dans la dégradation photo-peroxydation du 2,4-DCP a été étudié dans une gamme de pH de 3 à 10. Les résultats sont représentés sur la figure (III. 36).

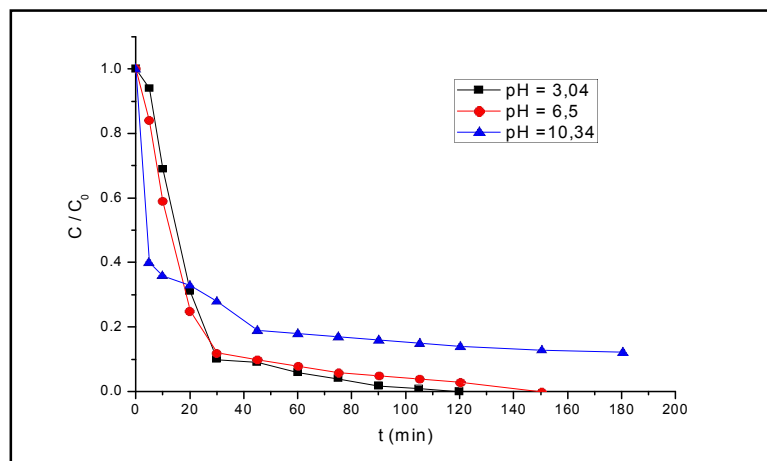


Figure III. 36 : Effet de pH sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/H₂O₂).

[2,4-DCP] = 10 mg/L, R = 6, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.32 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé UV/ H₂O₂ : Effet de pH.

pH	3,04	6,5	10,34
Rendement (%)	100% après 120 min	100% après 150 min	87,7

Nos études ont révélé que le pH de milieu réactionnel influe sur la vitesse de photo-oxydation de 2,4-DCP, à une longueur d'onde de 254 nm. 100 % de dégradation ont été obtenus à pH acide et pH neutre alors que la réaction était plus rapide durant les 20 premières minutes à pH basique où la constante de vitesse égale à 0,113 min⁻¹ comparant avec celle à pH neutre (k = 0,065 min⁻¹).

b) Effet du rapport (R)

La photodégradation du 2,4-DCP en présence de H₂O₂, à différents rapports (R), ont été étudié. L'abattement de la DCO ainsi que l'évolution de la benzoquinone pendant la

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

dégradation du 2,4-DCP par ce procédé à un rapport $R = 6$ a été effectuée et les résultats sont représentés sur la figure (III.37).

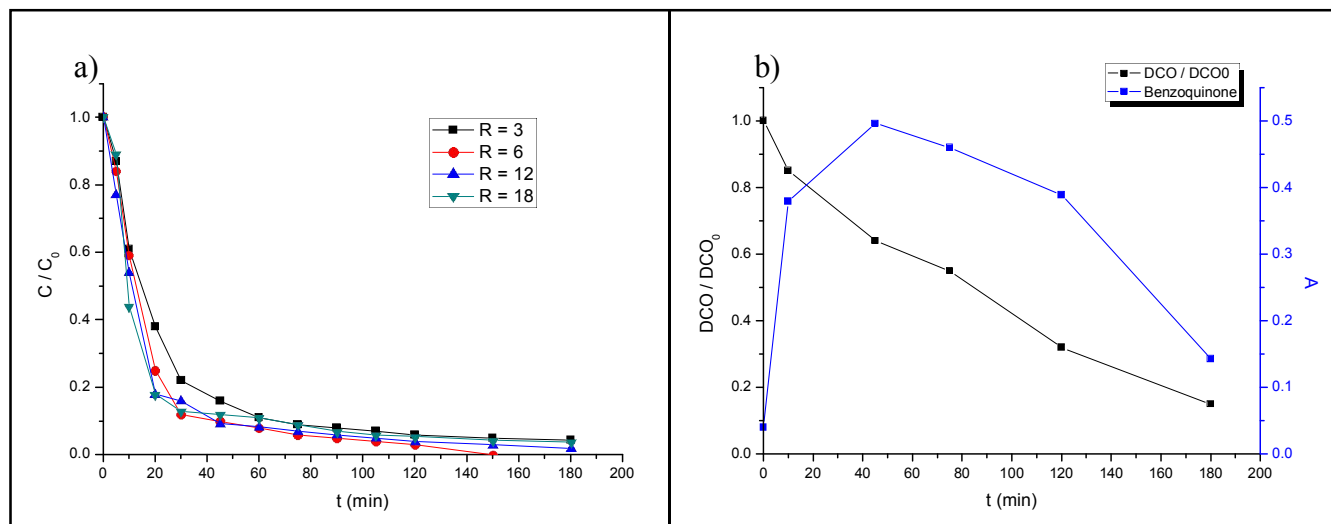


Figure III. 37 : a) Effet du rapport (R) sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/ H_2O_2).

b) Abattement de la DCO et évolution de la benzoquinone.

[2,4-DCP] = 10 mg/L, pH ~ 6, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.33 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/ H_2O_2) : Effet du rapport (R).

Rapport (R)	3	6	12	18
Rendement (%)	95,6	100% après 150 min	98	96,2

Par addition de H_2O_2 , le taux de dégradation du 2,4-DCP augmente par l'augmentation de la concentration de H_2O_2 , mais l'effet du H_2O_2 devient négatif pour des rapports (R) supérieures à 6 et la dégradation du 2,4-DCP diminue.

À des concentrations plus élevées de peroxyde d'hydrogène, les réactions (14) et (19) sont très probablement devenues importantes et le peroxyde d'hydrogène a agi comme un piègeur des radicaux libres, ce qui diminue la concentration des radicaux hydroxyles (HO^\cdot).

Une décomposition complète de 2,4-DCP n'implique pas une minéralisation de ce produit, 85 % de DCO ont été éliminés pendant 180 min de photolyse. La présence des sous-

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

produits dans le milieu réactionnel est confirmée par l'évolution de la benzoquinone lors de la réaction (figure III.37.b).

c) Effet de la concentration du 2,4-DCP

L'influence de la concentration initiale du 2,4-DCP dans un domaine variant de 5 à 10 mg/L a été étudiée. Le rapport (R) a été fixé à R = 6 afin de minimiser l'interaction des paramètres. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure (III.38).

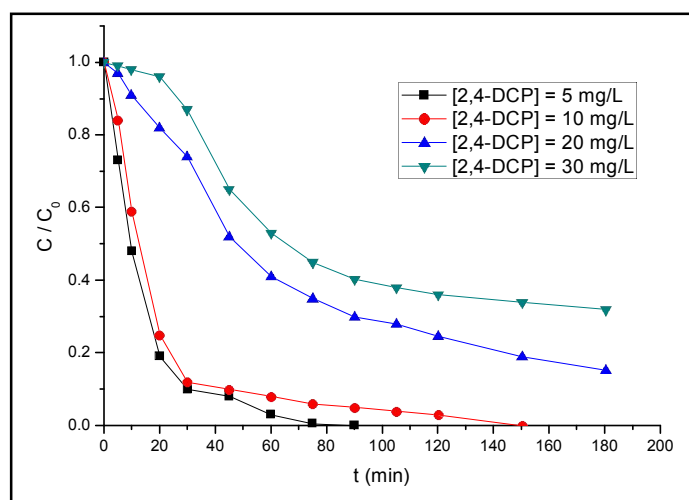


Figure III. 38 : Effet de [2,4-DCP] sur sa dégradation par le procédé (UV/H₂O₂).

R = 6, pH ~ 6, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.34 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/H₂O₂) : Effet de [2,4-DCP].

[2,4-DCP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	100% après 90 min	100% après 150 min	84,7	68

Nous avons trouvé que le temps de dégradation le plus court (t = 90 min) est obtenue pour la concentration de 2,4-DCP la plus faible (5 mg/L). Ce temps croit proportionnellement avec la concentration de substrat.

Ce résultat est conforme à nos attentes. Il trouve son origine dans la difficulté croissante d'éliminer un nombre élevé des molécules de 2,4-DCP par ce procédé [Guenfoud Fouad, 2015].

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

III.5.4. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton

a) Effet de la concentration de Fe^{2+}

L'effet de la concentration de Fe^{2+} sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton a été étudié en faisant varier la $[Fe^{2+}]$ de $1,25 \cdot 10^{-5}$ M à 10^{-4} M. les résultats sont représentés dans la figure (III. 39) et les rendements de dégradation sont enregistré dans le tableau (III.34).

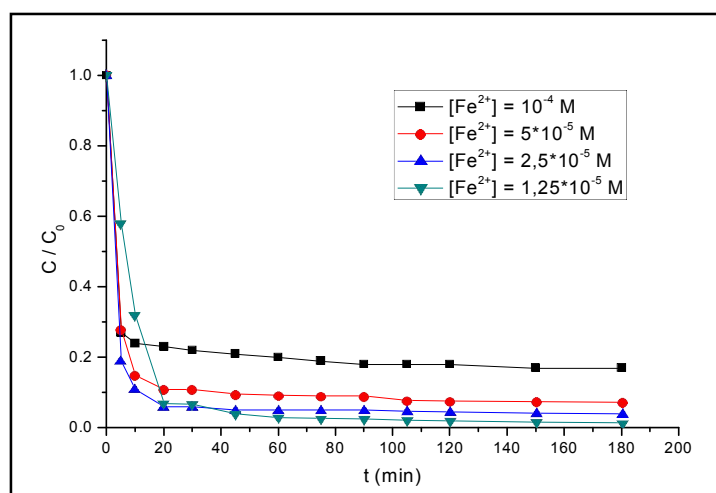


Figure III. 39 : Effet de la $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton.

$[2,4\text{-DCP}] = 10$ mg/L, $R = 6$, $V = 300$ ml, $pH \sim 3$, $T \sim 20^\circ C$.

Tableau III.35 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton : Effet de $[Fe^{2+}]$.

$[Fe^{2+}]$ (mol/L)	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
Rendement (%)	83	92,6	95,9	98,6

D'après la figure (III.39), la $[Fe^{2+}] = 1,25 \cdot 10^{-5}$ M apparaît comme étant la meilleure concentration dans la dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton pour une concentration initiale du substrat de 10 mg/L. Cependant, il est préférable de limiter au maximum la concentration du fer en raison de la précipitation des éventuels hydroxydes de fer formés (Eqs 66, 67).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

b) Effet de pH

L'étude de l'influence de pH sur le taux d'oxydation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton a été réalisée entre pH 2 et pH 4 pour un rapport $R = 6$, une $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M et une concentration de 2,4-DCP de 10 mg/L (Figure III.40).

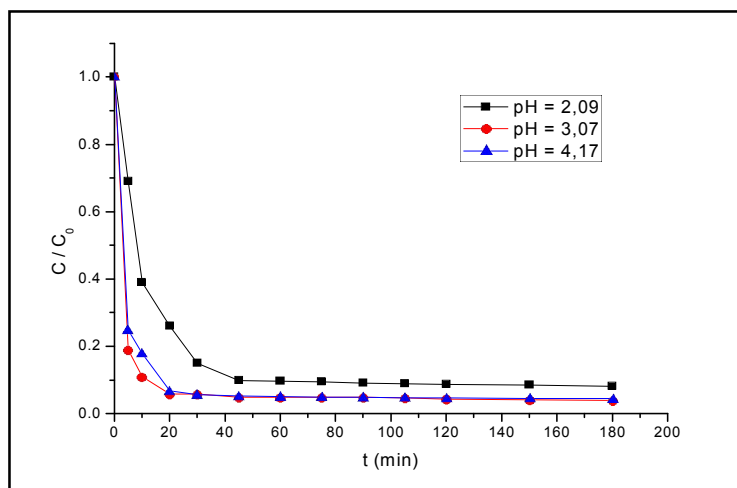


Figure III. 40 : Effet de pH sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton.

$[2,4\text{-DCP}] = 10$ mg/L, $R = 6$, $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, UV, $V = 300$ ml, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Tableau III.36 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton : Effet de pH.

pH	2,09	3,07	4,17
Rendement (%)	91,8	95,9	95,4

Les résultats obtenus indiquent que le meilleur pH pour le déroulement de la réaction de dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton est égal à 3.

A $\text{pH} = 2$, H_2O_2 devient très instable suite à la formation d'un ion oxonium (H_3O_2^+) par solvation d'un proton. Cette forme électrophile restreint fortement la réactivité du H_2O_2 avec le fer ferreux, ainsi la quantité des radicaux HO^\cdot générés par la décomposition de réaction de Fenton, s'en trouve grandement réduite et la dégradation du 2,4-DCP est ralentie [Guenfoud Fouad, 2015].

A une valeur de pH supérieure à 3, le taux de dégradation diminue à cause de la formation d'hydroxyde de fer sous forme d'un précipité, ce qui réduit la transmission des rayonnements UV.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

c) Effet du rapport (R)

Afin d'étudier l'influence du rapport (R) ($R = [H_2O_2]/[2,4-DCP]$) sur la dégradation d'une solution de 10 mg/L du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton, une série d'expériences a été effectuée à différents rapports ($R = 3, 6, 12$ et 18). Les résultats sont représentés sur La figure (III.41).

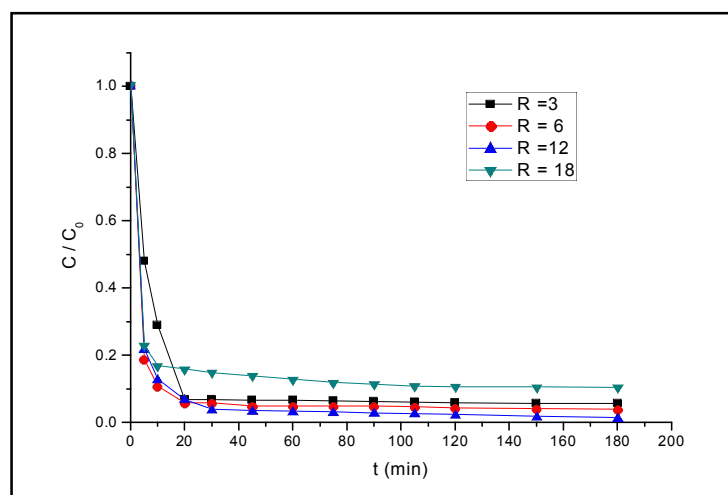


Figure III. 41 : Effet du rapport (R) sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton. $[2,4-DCP] = 10$ mg/L, $pH \sim 3$, $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, $V = 300$ ml, $T \sim 20^\circ C$.

Tableau III.37 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton : Effet du rapport (R).

Rapport (R)	3	6	12	18
Rendement (%)	94,3	95,9	98,5	89,4

Comme on peut le déduire de la figure (III.41), l'addition de H_2O_2 provoque une augmentation du taux de dégradation lorsque le rapport (R) augmente de 3 à 12. Cependant, l'effet du peroxyde d'hydrogène était négatif pour un R supérieur à 12, pour lequel le taux de dégradation du 2,4-DCP diminue. Ceci est dû à l'efficacité de H_2O_2 pour piéger les radicaux hydroxyles qui est devenue importante.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

d) Effet de la concentration du 2,4-DCP

L'effet de la concentration de substrat sur sa dégradation a été étudié, pour un rapport $R = 6$, $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$ et un pH 3. Les résultats de cette étude sont montrés dans la figure (III.42).

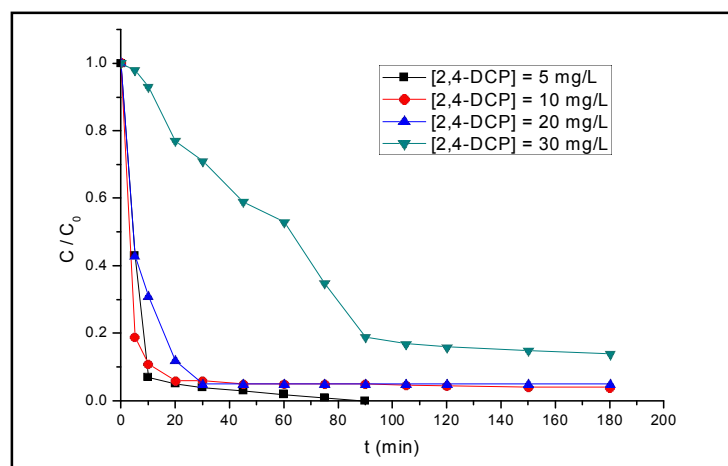


Figure III. 42 : Effet de la [2,4-DCP] sur sa dégradation par le procédé photo-Fenton.

$[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$, pH ~ 3 , $R = 6$, $V = 300 ml$, $T \sim 20^{\circ}C$.

Tableau III.38 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton : Effet de [2,4-DCP].

[2,4-DCP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	100% après 90 min	95,9	95	86

Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration du 2,4-DCP provoque une diminution de l'efficacité du traitement.

A des concentrations plus élevées en 2,4-DCP, la quantité des radicaux HO^{\cdot} devient insuffisant pour réagir avec tous les molécules de substrat présentes dans le milieu.

e) Minéralisation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton

La minéralisation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton a été étudié par le suivie de l'abattement de la DCO ainsi par la formation et la disparition de la benzoquinone pendant le déroulement du procédé (figure III. 43).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

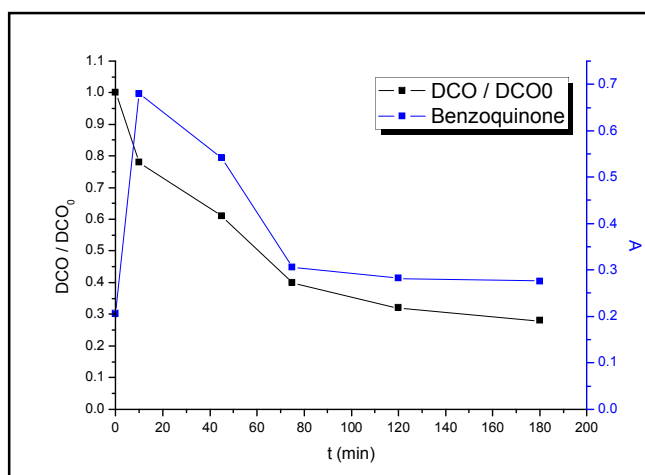


Figure III. 43 : Abattement de la DCO et évolution de la benzoquinone lors de la dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton.

[2,4-DCP] = 10 mg/L, $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, pH \sim 3, R = 6, V = 300 ml, T \sim 20°C.

La figure (III. 43) montre que l'élimination du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton atteint 72% d'abattement de DCO. Une augmentation de la quantité de la benzoquinone a été remarquée, cette quantité commence à diminuer après 10 min de photolyse ce qui montre que ce procédé est valable pour dégrader les sous-produits de dégradation du 2,4-DCP du 2,4-DCP. Les produits intermédiaires qui apparaissent lors de la dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton ont été déterminés par la HPLC et enregistrés dans le tableau (III.39).

Tableau. III.39 : Produits intermédiaires identifiés après 20 min de dégradation du 2,4-DCP par le procédé photo-Fenton.

Intermédiaire	Temps de rétention (min ⁻¹)
4-CP	3,341
2-CP	2,998
HQ	2,747
BQ	1,866
Acide maléique	1,09

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

III.5.5. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV_{254nm} /TiO₂)

a) Effet de la concentration de TiO₂

L'influence de la concentration de TiO₂ sur la photodégradation de 10 mg/L du 2,4-DCP a été étudiée en faisant varier la concentration de TiO₂ de 0,25 à 1 g/L. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (III. 44).

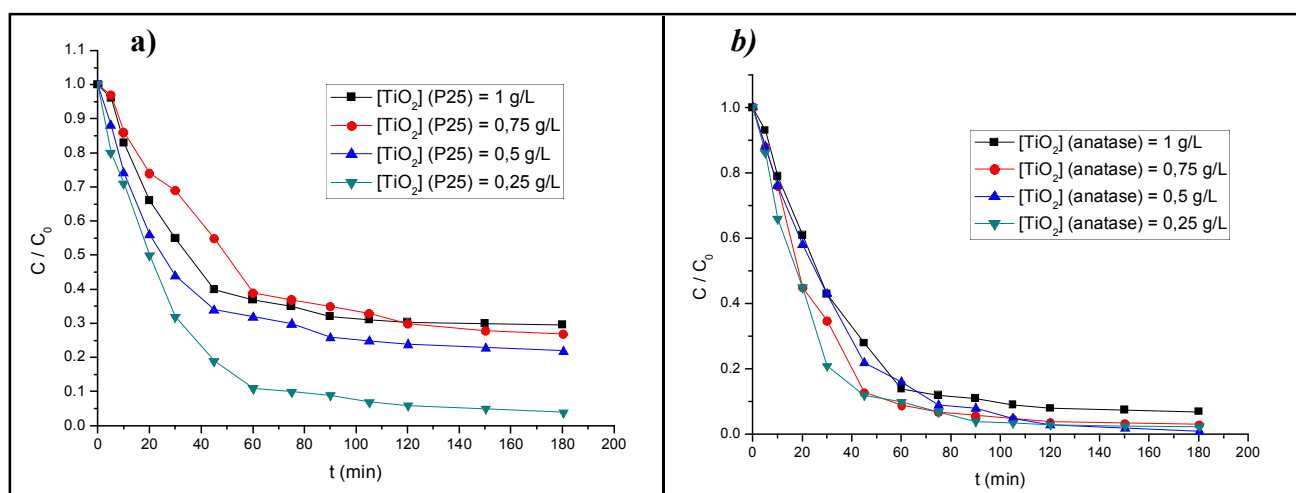


Figure III. 44 : Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV_{254nm} / TiO₂).

[2,4-DCP] = 10 mg/L, pH ~ 6, UV, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.40 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV_{254nm}/TiO₂) : Effet de [TiO₂].

a) TiO₂ (P25)

[TiO ₂] P25 (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	70,4	73	78	96

b) TiO₂ (anatase)

[TiO ₂] anatase (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	93	96,8	99	97,5

Nos résultats montrent qu'une augmentation de la concentration de photocatalyseur, au-delà de 0,25g/L pour TiO₂ (P25) et 0,5g/L pour TiO₂ (anatase), tend à diminuer le taux de

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

dégradation. A des concentrations inférieurs à celles citées précédemment, la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié en masquant une partie de la surface photosensible ce qui diminue ainsi l'activité photocatalytique. De plus une augmentation de la concentration de TiO_2 (P25 ou anatase) favorise l'agglomération des particules microniques, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, suivie d'une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique [Hafida Gaffour, 2016].

III.5.6. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (TiO_2 /soleil)

L'irradiation solaire apparaît comme une source alternative de l'irradiation artificielle afin de réduire le coût élevé d'énergie électrique utilisée dans le traitement des effluents par les POA, mais cela n'est possible qu'en présence d'un photocatalyseur.

a) Effet de la concentration de TiO_2

L'impact de la concentration initiale de TiO_2 sur le rendement de la dégradation du 2,4-DCP par ce procédé a été montré par une série d'expériences en variant la concentration de TiO_2 de 0,25 à 1 g/L sous les conditions opératoires de 10 mg/L de 2,4-DCP et pH de milieu.

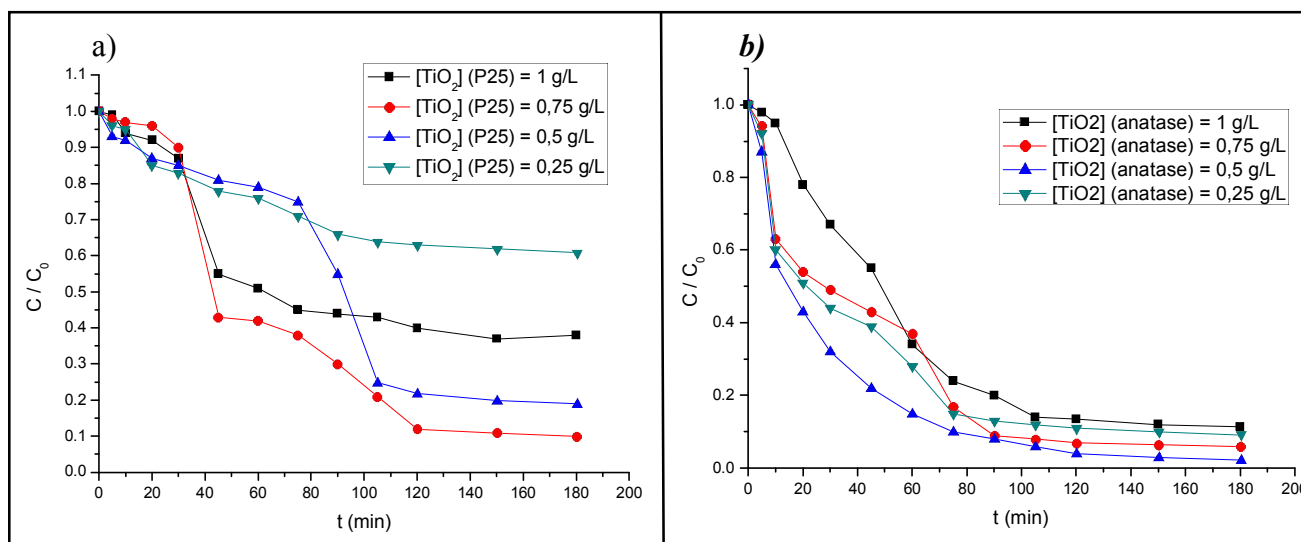


Figure III. 45 : Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (TiO_2 / UV naturels).

[2,4-DCP] = 10 mg/L, pH ~ 6, V = 300 ml.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

Tableau III.41 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé ($\text{TiO}_2/\text{UV}_{\text{naturels}}$) : Effet de $[\text{TiO}_2]$.

a) TiO_2 (P25) :

$[\text{TiO}_2]$ (P25) (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	62	90	81	39

b) TiO_2 (anatase)

$[\text{TiO}_2]$ (anatase) (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	88,6	94	97,7	90,8

Il ressort de ces résultats que le TiO_2 (anatase) possède une meilleure activité photocatalytique, avec un taux de dégradation de 97,7% pour 0,5 g/L de l'anatase, par rapport à TiO_2 (P25), 90% de dégradation ont été obtenus avec 0,75 g/L de ce semi-conducteur.

En dessous de la concentration optimale, la surface du catalyseur et l'adsorption de la lumière par le catalyseur sont limitées ce qui rend l'interaction entre les particules plus importante, à mesure que le nombre de particules en solution augmente. Cela réduit la densité du site pour les trous de surface et les électrons.

Au-dessus de la concentration optimale, l'agglomération des particules de TiO_2 est favorable ce qui minimise la pénétration des rayonnements UV dans la solution et par conséquent la production des sites actifs devient limitée.

III.5.7. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/ZnO)

a) *Effet de la concentration de ZnO*

L'effet de la concentration du semi-conducteur (ZnO) a été étudié dans un intervalle de concentration variant entre 0,25 et 1 g/L en gardant par ailleurs toutes les autres conditions opératoires constantes de pH, température et de concentration du polluant. Pour assurer un bon contact entre le substrat et le semi-conducteur, nous avons laissé le mélange sous agitation pendant 30 minutes à l'abri de la lumière. Les résultats expérimentaux sont illustrés sur la figure (III.46).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

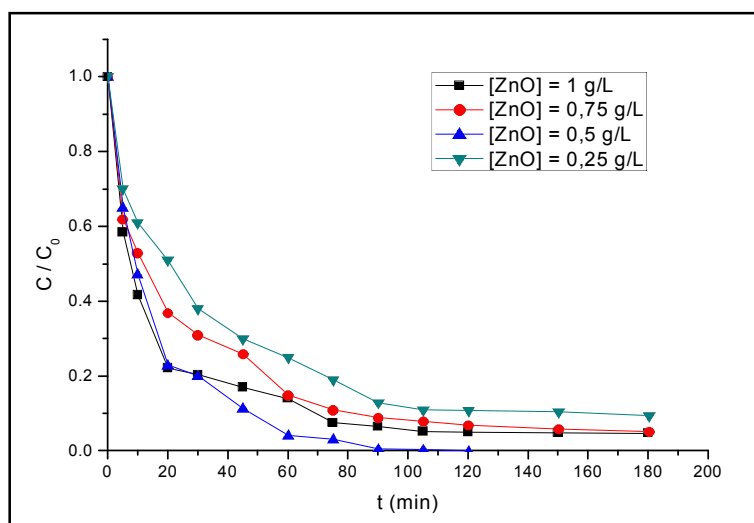


Figure III. 46 : Dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/ZnO).

[2,4-DCP] = 10 mg/L, pH ~ 6, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.42 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/ZnO) : Effet de [ZnO].

[ZnO] (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	95,2	94,7	100% après 120 min	90,5

Comme le montre la figure (III.46), le rendement de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de ZnO jusqu'à 0,5 g/L, où 100% de dégradation ont été obtenus après 120 min de photolyse, en raison de la présence croissante des sites actifs de catalyseur.

Au-dessus de 0,5 g/L de ZnO, on observe une diminution de taux de dégradation qui peut être attribuée à la diffusion de la lumière par l'excès de ZnO et à la pénétration réduite de la lumière [Umar Ibrahim Gaya, 2010].

III.5.8. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé US seul

a) Effet de la puissance

Pour étudier l'effet de la puissance sur la dégradation sono-chimique de 2,4-DCP, des expériences ont été réalisées à une fréquence ultrasonore de 500 kHz pour différentes puissances acoustiques (20-80W) et les résultats sont présentés dans figure (III. 47).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

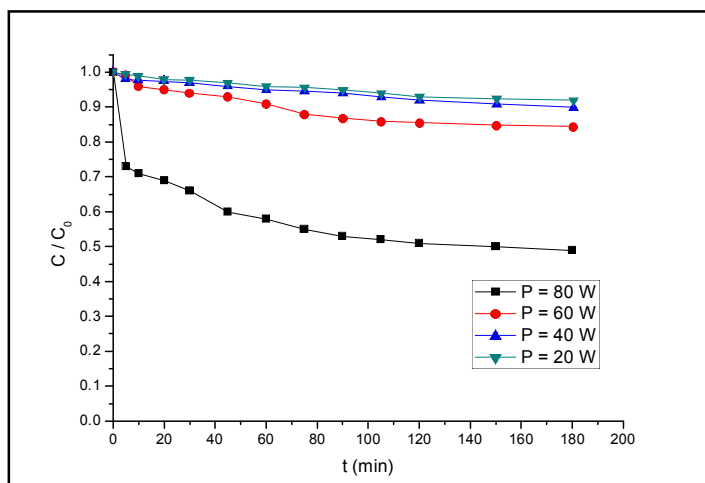


Figure III. 47 : Effet de la puissance sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé US seul.
 [2,4-DCP] = 10 mg/L, pH ~ 6, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.43 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par US seul : Effet de la puissance.

Puissance P (W)	80	60	40	20
Rendement (%)	51	15,4	10	8

Les résultats de la figure (III.47) révèlent qu'une augmentation de la puissance électrique de 20 à 80 W implique une augmentation de taux de dégradation de 8% à 51% respectivement.

En présence d'une irradiation ultrasonore, une augmentation de la puissance provoque une augmentation du nombre de bulles de cavitation et accélère leur vitesse de formation. Par la suite les bulles de cavitation passent rapidement d'une étape à une autre, de leur production jusqu'à leurs implosions.

b) Identification des produits intermédiaires

Les intermédiaires primaires comme le 2-chlorophénol (2-CP), le phénol, la benzoquinone (BQ) et l'hydroquinone (HQ) ont été identifiés et quantifiés par HPLC, alors que l'évolution des ions chlorures ont été déterminés par chromatographie ionique (Methrom 792 Basic IC). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III.48).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

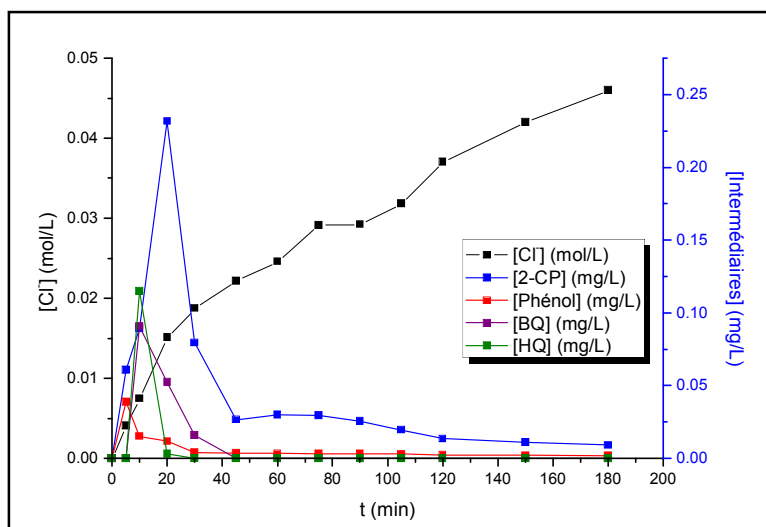


Figure III. 48 : Formation des produits intermédiaires et évolution de la concentration des ions chlorures pendant la sonolyse de 2,4-DCP.

[2,4-DCP] = 10 mg/L, pH = 6,7, P = 80W, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Remarquons que les intermédiaires identifiés apparaissent pendant la sonolyse de 2,4-DCP et commencent à disparaître lors d'une irradiation ultrasonore prolongée. La déchloration se produit après la disparition du substrat initial. Les atomes de chlore se minéralisent sous forme d'ions chlorure car les liaisons carbone-chlore sont rapidement clivées.

c) Mécanisme de dégradation

Il a été confirmé que les radicaux HO• générés sont les espèces les plus réactives dans ce procédé. Ces radicaux pourraient substituer le groupe Cl pour produire 2-chlorohydroquinone et 4-chlorocatchol (4-CC). La 2-chlorohydroquinone peut réagir avec les radicaux HO• pour produire le 2-chlorophénol (2-CP) et le phénol. Le 4-CC pourrait réagir avec les HO• pour produire du catéchol (CC) et du phénol.

Le mécanisme proposé pour la dégradation du 2,4-DCP par sonolyse est montré sur le schéma. (III.4).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

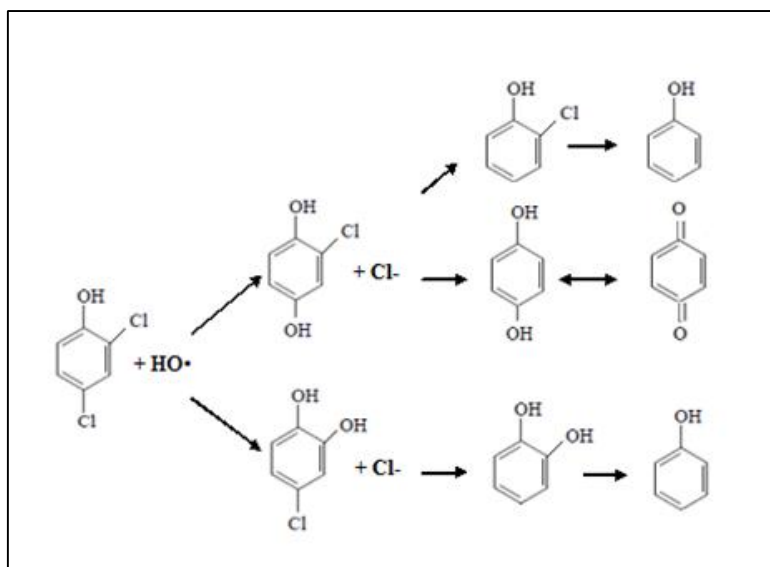


Schéma. III.4 : Voie de dégradation du 2,4-DCP pendant la sonolyse [Jiao Zhang, 2012].

d) Etude de la minéralisation du 2,4-DCP par la sonolyse

La détermination de la teneur en carbone organique total (COT) et la demande chimique en oxygène (DCO) des solutions traitées ont été effectués. Le COT a été déterminé à l'aide d'un analyseur de carbone organique total (Shimadzu, TOC-5050 TM). La formation de peroxyde d'hydrogène a été estimée par dosage iodométrique. Les résultats sont enregistrés sur la figure (III.49).

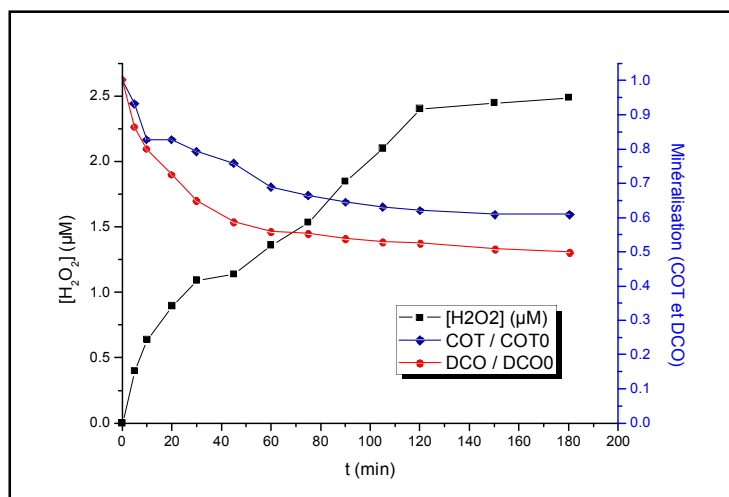


Figure III.49 : Minéralisation du 2,4-DCP et évolution de [H₂O₂] pendant la sonolyse du 2,4-DCP. [2,4-DCP] = 10 mg/L, pH = 6,7, P = 80W, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

La teneur en COT est directement liée à l'étendue de la pollution de l'eau. Basant sur les résultats obtenus de COT, on peut conclure que le taux d'élimination du COT est inférieur à celui du taux de dégradation (environ de 39 % de carbone organique a été éliminé) alors que 50 % de la DCO ont été éliminé pendant 180 min de sonolyse.

La tendance ci-dessus peut être due à la formation d'intermédiaires plus stables dans le processus de dégradation et à la différence entre le mécanisme de dégradation de la sonolyse et la diminution du COT. Le mécanisme de dégradation du 2,4-DCP pourrait se produire principalement par la destruction du chlore ou des groupes hydroxyles par réaction d'oxydation avec les HO•, tandis que le COT ne serait diminué que par l'oxydation de la matière organique. Le peroxyde d'hydrogène résulte de la réaction entre les radicaux HO• et HO₂•, dans la phase liquide entourant la bulle, au lieu le substrat organique (équations 17 et 21) [C. Pétrier, 1997].

III.5.9. Dégradation du 2,4-DCP par le procédé Sono-Fenton

a) Comparaison entre les procédés Sono-Fenton, photo-Fenton et Fenton

Lorsque la réaction de Fenton est couplée à une onde ultrasonore, elle est appelée processus Sono-Fenton. L'efficacité de cette méthode a été comparée à l'efficacité de dégradation du 2,4-DCP par le procédé Fenton.

Les conditions optimales pour l'étude comparative ont été choisies sur la base des études antérieures menées sur la dégradation du 2,4-DCP par les procédés Fenton et sonolyse seul. Les conditions optimisées étaient : [2,4-DCP] = 10 mg/L, R = 6, [Fe²⁺] = 5*10⁻⁵ M, P = 80W et pH= 3. La figure (III.50) montre les efficacités de dégradation des procédés, Fenton, photo-Fenton et sono-Fenton.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

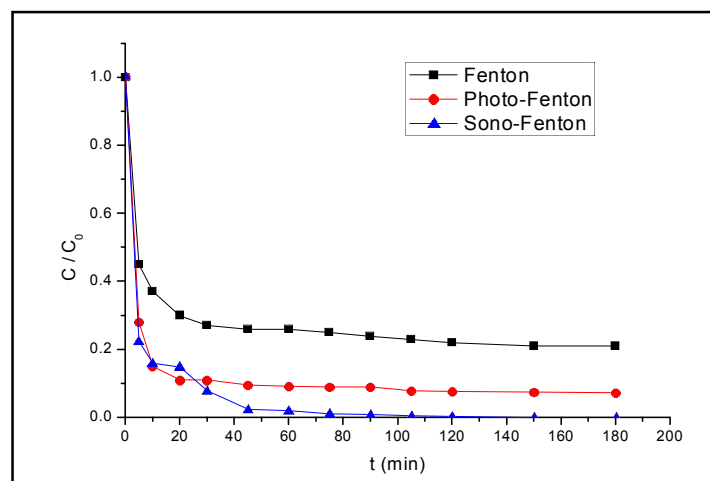


Figure III.50 : Comparaison entre les procédés Fenton, photo-Fenton et sono-Fenton.

[2,4-DCP] = 10 mg/L, pH ~ 3, P = 80W, R = 6, [Fe²⁺] = 5*10⁻⁵ M, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.44 : Rendements de dégradation du 2,4-DCP par les procédés : Fenton, photo-Fenton et sono-Fenton.

Procédé	Fenton	Photo-Fenton	Sono-Fenton
Rendement (%)	79	92,6	100 % après 150 min

Le procédé sono-Fenton s'est révélé efficace par rapport aux procédés Fenton et photo-Fenton.

L'efficacité de dégradation finale de 2,4-DCP a montré que 100 %, 92,6 % et 79 % ont été dégradé par les méthodes sono-Fenton, photo-Fenton et Fenton, respectivement. L'amélioration de l'efficacité de la dégradation résulte de la sonolyse, Cette amélioration sonolytique peut être attribuée aux réactions suivantes :

- La dégradation pyrolytique directe des molécules de soluté se produit en raison des changements énormes de température et de pression pendant l'effondrement de la bulle de cavitation. L'énergie potentielle du liquide entourant la bulle se transforme à la fois en énergie cinétique du liquide en mouvement et en énergie interne du contenu de la bulle. A ce moment, l'énergie interne ainsi que la température et la pression locales seront très élevées et susceptibles d'augmenter la vitesse de réaction. La fragmentation du soluté entraîne la génération des radicaux libres réactifs, ce qui provoque la dégradation des autres molécules de soluté.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

- La pyrolyse de la molécule d'eau donne des radicaux hydroxyles et hydrogène (équation 52). Les radicaux libres formés peuvent, par la suite, procéder à quelques réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène (Eq 21).

Par conséquent, plus de peroxyde d'hydrogène est généré dans le système intérieurement, ce qui augmentera finalement l'efficacité du processus de Fenton et réduira la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire de l'extérieur du système [Praveena Juliya Dorathi. Ranjit, 2008].

b) Etude de la minéralisation du 2,4-DCP par le procédé Sono-Fenton

Les produits de dégradation formés durant le déroulement du procédé sono-Fenton ont été identifiés et quantifiés par HPLC. Les intermédiaires primaires détectés sont le 2-CP, le phénol et HQ. Les abattements de la DCO et de COT ont été étudiés et les résultats sont représentés sur la figure (III.51).

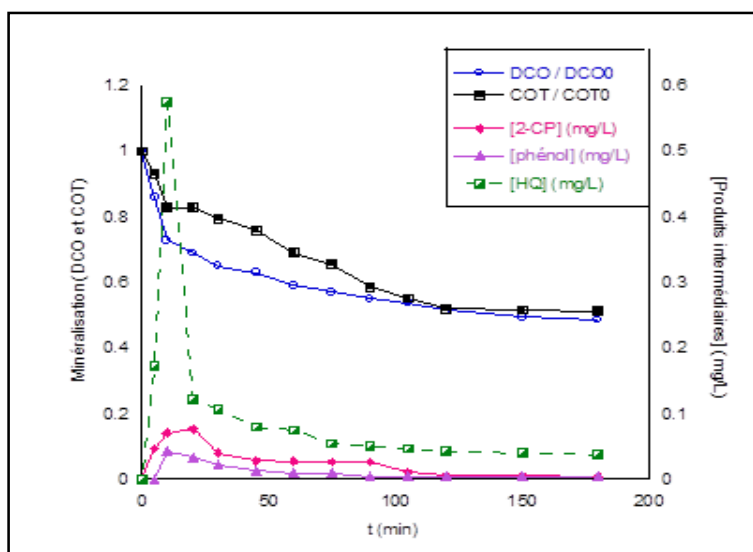


Figure. III.51 : Etude de la minéralisation du 2,4-DCP par le procédé Sono-Fenton.

Abattements de la DCO, de COT et évolution des produits intermédiaires.

[2,4-DCP] = 10 mg/L, pH ~ 3, P = 80 W, R = 6, $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, V = 300 ml, T ~ 20°C.

La figure (III.51) montre la formation des produits intermédiaires pendant le déroulement de la réaction sono-Fenton. La concentration de ces intermédiaires commence à diminuer lors d'une irradiation ultrasonore prolongée.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

Le taux d'élimination du COT et de DCO est inférieur à celui du taux de dégradation, environ de 48,7 % du COT et 51,4 % de DCO ont été éliminé pendant 180 min de sonolyse. La tendance ci-dessus peut être due à la résistance des produits intermédiaires formés dans le procédé sono-Fenton.

III.5.10. Comparaison entre les différents procédés appliqués pour la dégradation du 2,4-DCP

Nous avons fait une comparaison entre les POAs étudiés précédemment en utilisant les meilleures conditions opératoires pour chaque procédé et les résultats sont représentés sur la figure (III.52) est divisée en deux parties :

- Les POA en phase homogène et,
- Les POA en phase hétérogène qui montre les différents semi-conducteurs utilisés sous deux sortes d'illumination.

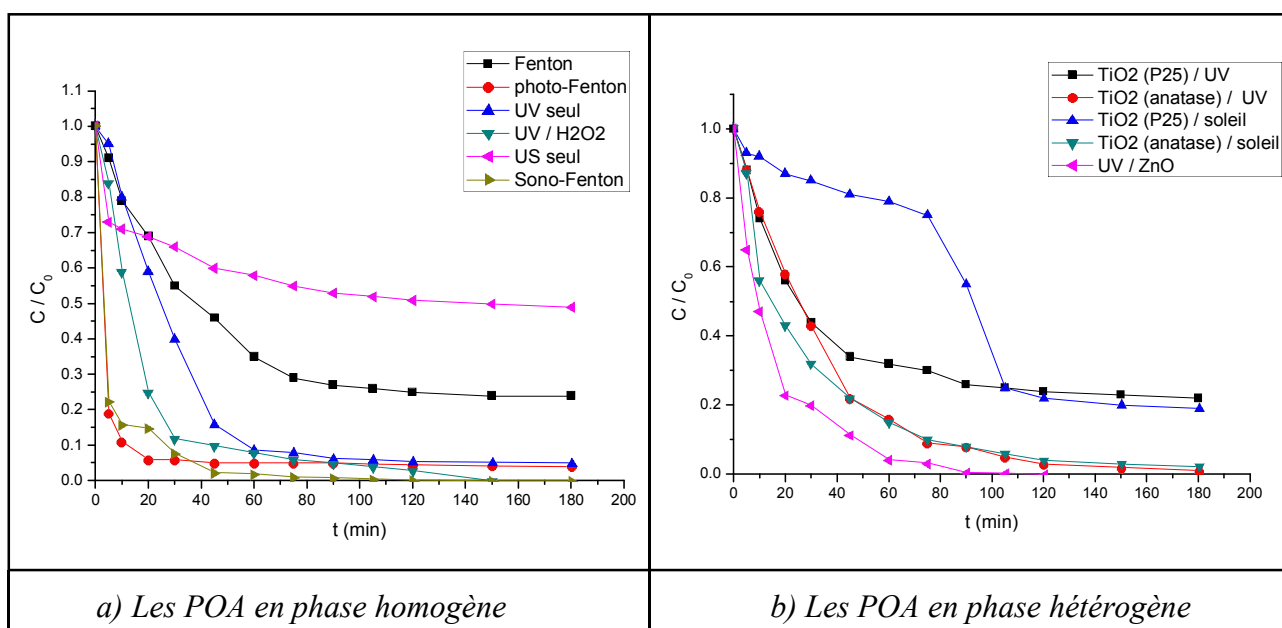


Figure III. 52 : Comparaison entre les différents procédés appliqués pour la dégradation du 2,4-DCP. a) POA en phase homogène. b) POA en phase hétérogène.

[2,4-DCP] = 10 mg/L, R = 6, [Fe²⁺] = 2,5*10⁻⁵ M, [cat] = 0,5 g/L, P = 80W, pH milieu ou pH 3 pour les procédés Fenton et photo-Fenton, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

D'après la figure (III.52.a), on remarque que le procédé sono-Fenton a donné le meilleur taux de dégradation et les autres procédés sont classés par ordre décroissant : UV/H₂O₂ > photo-Fenton > UV_{254nm} > Fenton > US seul.

Le suivi de la cinétique de dégradation du 2,4-DCP a été effectué et les résultats sont enregistrés par ordre décroissant dans le tableau (III.45).

Tableau III.45 : Cinétique de dégradation du 2,4-DCP par les différents procédés en phase homogène.

<i>Le procédé</i>	<i>L'équation</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
photo-Fenton	$Y_t = 5.509 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 6.205 \cdot 10^{-6}$	0.463	1
Sono-Fenton	$Y_t = 5.873 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 2.273 \cdot 10^{-6}$	0.293	0.97
UV/H ₂ O ₂	$Y_t = 6.238 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 1.97 \cdot 10^{-6}$	0.0658	0.9865
US seul	$Y_t = 2.513 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 3.198 \cdot 10^{-5}$	0.047	0.9302
UV _{254nm}	$Y_t = 6.442 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} - 1.43 \cdot 10^{-6}$	0.0333	0.9859
Fenton	$Y_t = 4.8 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 1.362 \cdot 10^{-5}$	0.0286	0.997

La figure (III.52.b) montre que le taux de dégradation le plus élevé est obtenu avec le procédé (UV/ZnO) et que le TiO₂ (anatase) donne des rendements plus grands que le TiO₂ (P25).

Le classement de dégradation suit l'ordre décroissant suivant : UV/ZnO > UV/ TiO₂ (anatase) > Soleil / TiO₂ (anatase) > Soleil / TiO₂ (P25) > UV/ TiO₂ (P25).

Les constantes de vitesses, sont calculées et les résultats enregistrés par ordre décroissant dans le tableau (III.46).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie B : Elimination du 2,4-DCP par des POA

Tableau III.46 : Cinétique de dégradation du 2,4-DCP par les différents procédés photocatalytique en phase hétérogène.

<i>Le procédé</i>	<i>L'équation</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
UV/ZnO	$Y_t = 5.795 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 1.583 \cdot 10^{-6}$	0.0718	0.99
Soleil / TiO ₂ (anatase)	$Y_t = 5.77 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 3.035 \cdot 10^{-6}$	0.0433	0.986
UV/ TiO ₂ (P25)	$Y_t = 4.717 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 1.464 \cdot 10^{-5}$	0.0425	0.996
UV/ TiO ₂ (anatase)	$Y_t = 6.226 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 1.497 \cdot 10^{-7}$	0.0303	0.997
Soleil / TiO ₂ (P25)	$Y_t = 1.547 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 4.474 \cdot 10^{-5}$	0.0271	0.976

**Partie C : Elimination du
2,4,6-TCP par des
Procédés
d'Oxydation Avancée**

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

III.6. SUIVIE DE LA DEGRADATION DU 2,4,6-TCP PAR DES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

III.6.1. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton

Au cours de la réaction de Fenton, les réactifs mis en œuvre sont le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Comme première étape, nous avons étudié l'effet de la concentration de ces deux réactifs sans oublier l'effet du pH de milieu sur le taux de dégradation de 2,4,6-TCP.

a) Effet de la concentration de Fe^{2+}

L'effet de la concentration initiale de Fe (II) sur le procédé Fenton est testé en effectuant des expériences avec différentes quantités de sel de fer ($1,25 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-4} M) et une concentration fixe de 2,4,6 T de 10 mg/L. Les résultats sont représentés sur la figure (III.53).

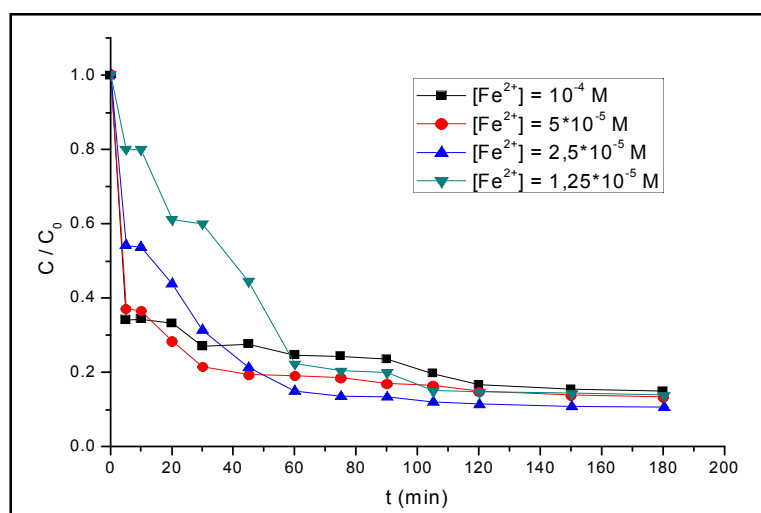


Figure III.53 : Effet de $[\text{Fe}^{2+}]$ sur la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton.

$[\text{2,4,6-TCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $R = 6$, $\text{pH} \sim 3$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Tableau III.47 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton : Effet de $[\text{Fe}^{2+}]$.

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mol/L)	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
Rendement (%)	85	86,5	89,2	86

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Le taux de dégradation du 2,4,6 TCP augment avec la diminution de la concentration de Fe^{2+} . Une dégradation de 85% est obtenue avec une concentration initiale de Fe^{2+} égale à 10^{-4} M, cette dégradation atteint un maximum de 89,2% avec $2,5 \cdot 10^{-5}$ M de Fe^{2+} . Une nouvelle augmentation de la concentration de Fe^{2+} n'a montré aucun changement dans le taux de dégradation.

Ceci est dû au fait que, à une concentration de Fe (II) supérieure à l'optimum, la plupart des radicaux hydroxyles sont consommés par les réactions secondaires avant de pouvoir être utilisés efficacement pour l'élimination du 2,4,6-TCP. Ces résultats sont en bon accord avec celles obtenus par P. Saritha et al (2009).

b) Effet de pH

Puisque le pH du milieu constitue un paramètre très important dans système Fenton à cause de la spéciation du fer, nous avons essayé de déterminer le meilleur pH pour améliorer l'efficacité de ce procédé. Pour cela, nous avons fait varier le pH de 2 à 4 et les résultats sont présentés dans la figure (III.54).

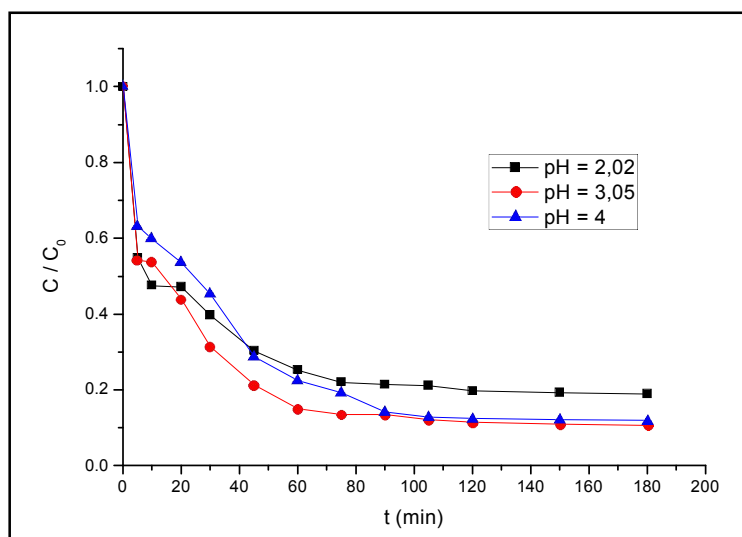


Figure III.54 : Effet de pH sur la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton

$[\text{2,4,6-TCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $R = 6$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Tableau III.48 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton : Effet de pH.

pH	2,02	3,05	4
Rendement (%)	81	89,2	88

La figure (III.54) montre que le pH favorable pour la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton est pH = 3, avec un rendement de 89,2 % au bout de 180 min de traitement. Au-delà de cette valeur de pH, on remarque que le taux de dégradation commence à diminuer, ceci peut être s'expliquer par la précipitation du fer sous forme d'hydroxyde [P. Saritha, 2009]. A des niveaux de pH plus bas, le rendement de dégradation diminue jusqu'à 81%, ceci peut se traduire par la favorisation de l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène et aussi par la formation des complexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$, ces complexes réagissent avec le H_2O_2 et forment d'autres espèces inhibant la dégradation (Eq 67).

c) Effet du rapport (R)

La figure (III.55) montre la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton en fonction du temps, en faisant varier le rapport R ($R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[2,4,6\text{-TCP}]$) de 3 à 12 et en fixant la concentration du polluant à 10 mg/L et celle de Fe^{2+} à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M.

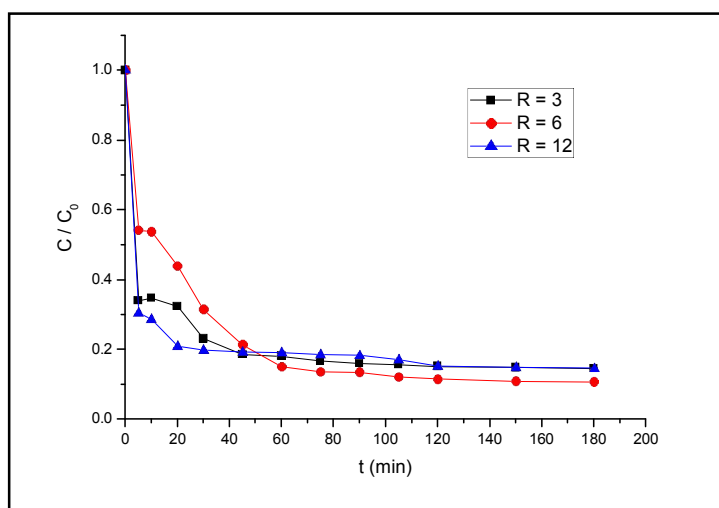


Figure III.55 : Effet du rapport (R) sur la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton.

$[2,4,6\text{-TCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH ~ 3 , V = 300 ml, T $\sim 20^\circ\text{C}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Tableau III.49 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton : Effet du rapport (R).

Rapport (R)	3	6	12
Rendement (%)	85,4	89,2	85,3

Les résultats obtenus d'après la figure (III.55) indiquent que le rendement de dégradation du 2,4,6-TCP augmente de 85,4 % à 89,2 % pour les rapports 3 à 6 respectivement. En effet, l'augmentation graduelle de la concentration de H₂O₂ permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires pour l'oxydation du polluant.

A un rapport supérieur à 6, le rendement de dégradation diminue jusqu'à 85,3 % pour R = 12, ceci peut se traduire par l'excès de H₂O₂ qui sert à fournir plus d'espèces oxydantes qui réagissent entre eux pour former des espèces inhibant la dégradation du 2,4,6-TCP (équations 17, 19, 21).

d) Effet de la concentration du 2,4,6-TCP

La concentration du substrat organique est un paramètre très important influençant sur le taux de dégradation des polluants. Pour cela nous avons étudié l'influence de ce paramètre en faisant varier la concentration du 2,4,6-TCP de 5 à 30 mg/L et fixant les autres paramètres ([Fe²⁺] = 2,5*10⁻⁵ M, pH = 3, R = 6). Les résultats sont représentés sur la figure (III.56).

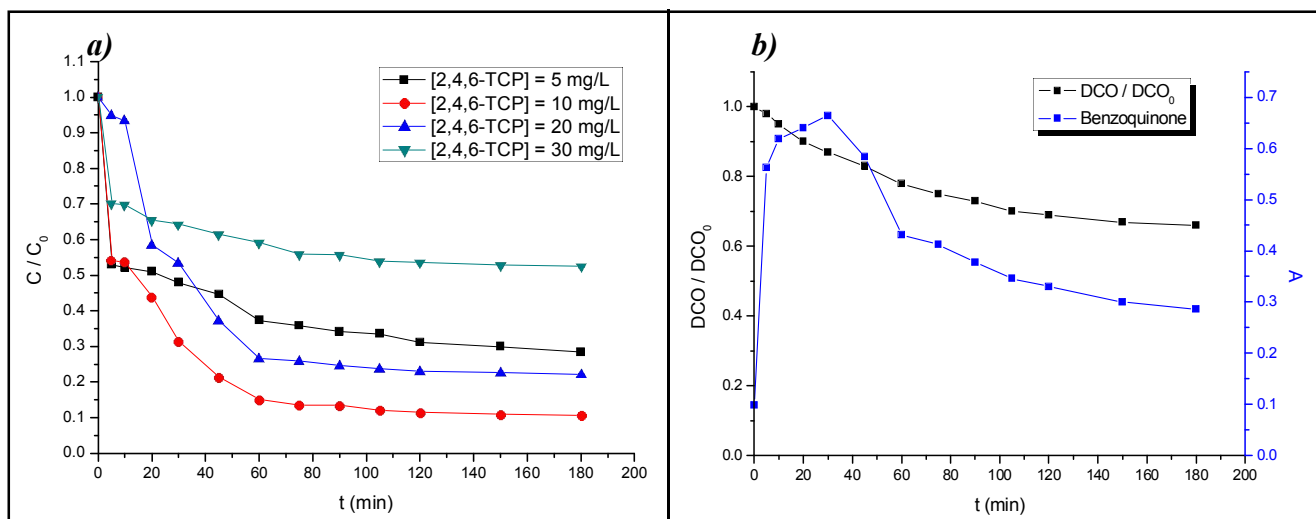


Figure III.56 : a) Effet de [2,4,6-TCP] sur sa dégradation par le procédé Fenton.

b) Abattement de la DCO pour une [2,4,6-TCP] = 10 mg/L.

[Fe²⁺] = 2,5*10⁻⁵ M, pH ~ 3, R = 6, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Tableau III.50 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton : Effet de [2,4,6-TCP].

[2,4,6-TCP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	71,5	89,2	77,7	47,3

On remarque que la dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du 2,4,6-TCP. Ceci peut s'expliquer par la formation de précipité de fer à des faibles concentrations en substrat ce qui rend la dégradation du 2,4,6-TCP difficile.

Au-delà de 10 mg/L de polluant, le taux de dégradation commence à diminuer jusqu'à ce qu'il atteigne 47,3% pour 30 mg/L de 2,4,6-TCP, ceci est dû à l'insuffisance des radicaux HO[•] pour dégrader tous les molécules organiques présentes dans la solution.

Pour la figure (III.56.b), on remarque que l'abattement de la DCO atteint un maximum de 34% après 180 min de réaction, pour une concentration de 2,4,6-TCP égale à 10 mg/L, ceci est expliqué par la présence des produits intermédiaires qui résiste à la dégradation par ce procédé, citant par exemple la BQ qui se forme pendant la dégradation du 2,4,6-TCP, puis sa dégradation devient plus lente.

III.6.2. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé UV seul

Des expériences sur la photolyse directe du 2,4,6-TCP ont été effectuées pour déterminer l'effet du pH et de la concentration initiale en 2,4,6-TCP sur la vitesse de dégradation. Ils sont également utilisés comme expériences de référence ou de blanc pour le rayonnement UV en combinaison avec du peroxyde d'hydrogène, du réactif de Fenton ou du TiO₂..., afin de vérifier les améliorations apportées par les systèmes combinés.

a) Effet de pH

Pour déterminer le pH optimal pour la dégradation du 2,4,6-TCP sous photolyse directe, des expériences sont réalisées à pH acide, neutre et basique. Les résultats sont illustrés sur la figure (III.57).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

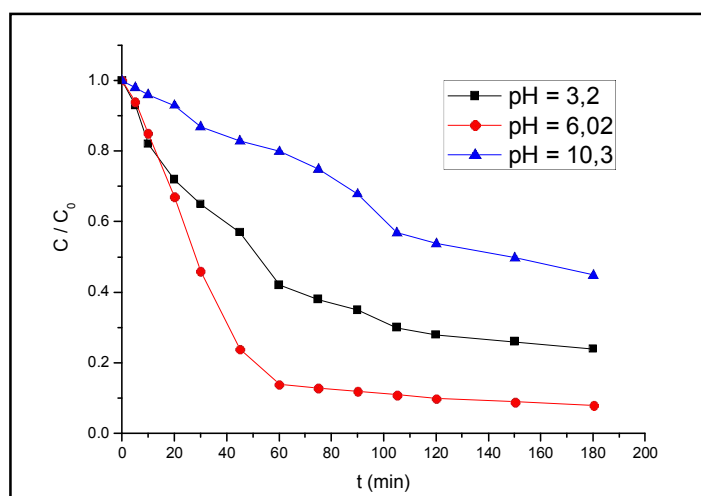


Figure III.57 : Effet de pH sur la dégradation photolytique du 2,4,6-TCP.

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.51 : Rendements de dégradation photolytique du 2,4,6-TCP : Effet de pH.

pH	3,2	6,02	10,3
Rendement (%)	76	92	55

On constate que le taux de dégradation du 2,4,6-T diminuait avec l'augmentation du pH. L'efficacité de dégradation maximale (92 %) est atteinte à un pH milieu après 180 min de photolyse, et réduite à 76 % pour un pH 3. Cette valeur diminue encore plus à pH 10 pour atteindre un taux de dégradation de 55 %. Ceci est en accord avec les observations de **P. Saritha et al (2009)** expliquant que les contributions de la photolyse directe ont diminué lorsque le pH passe de 7 à 9.

b) Effet de la concentration du 2,4,6-TCP

Pour étudier l'effet de la concentration du 2,4,6-TCP sur sa photodégradation, des études ont été réalisées dans une gamme de 5 à 30 mg/L et les résultats sont représentés sur la figure (III.58).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

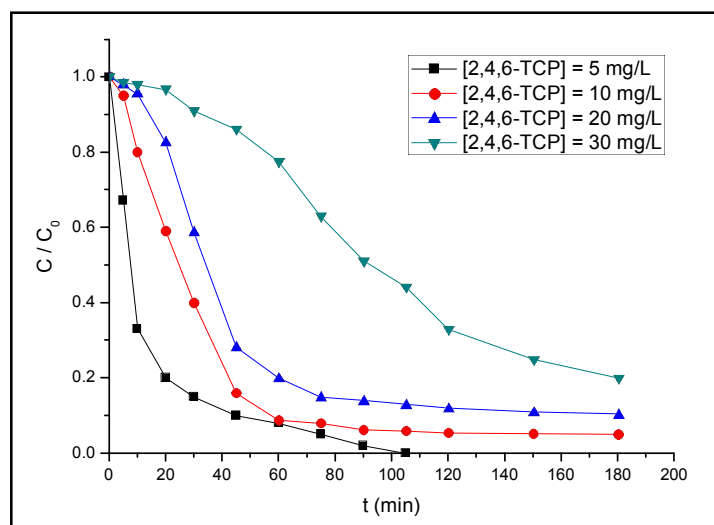


Figure III.58 : Effet de [2,4,6-TCP] sur sa dégradation Photolytique.
pH ~ 6, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.52 : Rendements de dégradation photolytique du 2,4,6-TCP : Effet de [2,4,6-TCP].

[2,4,6-TCP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	100% après 105 min	92	89,6	80

A partir de ces résultats, on conclut que 100 % de 2,4,6-TCP ont été dégradé après 105 min de photolyse pour une [2,4,6-TCP] = 5 mg/L, et à des concentrations plus élevées, la dégradation diminue jusqu'à 80 %.

c) Produits de dégradation

Une irradiation de 2,4,6-TCP en solution aqueuse par les rayonnement UV conduit à une déchloration. Les principaux photo-produits ont été identifiés comme étant le di-chlorophénols et mono-chlorophénol [Marianna Czaplicka, 2006]. Le tableau (III.53) montre les produits de dégradation par la photolyse de 2,4,6-TCP identifiés par la HPLC.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Tableau III.53 : Produits intermédiaires formés après 60 min de photolyse de 2,4,6-TCP.

Intermédiaire	Temps de rétention (min ⁻¹)
2,4-DCP	4,267
4-CP	3,507
2-CP	2,995
BQ	1,880
Acide maléique	0,974

III.6.3. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV/H₂O₂)

a) Effet de pH

Pour étudier l'effet du pH initial sur la dégradation du 2,4,6-TCP, une série d'expériences a été réalisée à différentes valeurs de pH allant de 3 à 10 et les résultats sont représentés sur la figure (III.59).

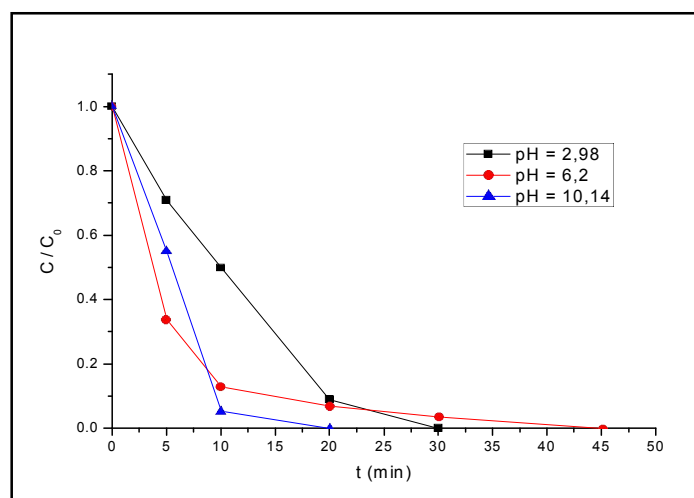


Figure III.59 : Effet du pH sur la dégradation du 2,4-DCP par le procédé (UV/ H₂O₂).

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, R = 12, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.54 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV/ H₂O₂) : Effet de pH.

pH	2,98	6,2	10,14
Rendement (%)	100% après 30 min	100% après 45 min	100% après 20 min

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Une dégradation complète a été atteinte à pH 10 après 20 min de photolyse. Inférieur à pH 10, le temps de la dégradation du 2,4,6-TCP est prolongé. Cette vitesse de dégradation observée est probablement due à la décomposition rapide des radicaux hydroxyles et du peroxyde d'hydrogène à pH élevé [P. Saritha, 2009].

b) Effet du rapport (R)

L'effet de la concentration initiale en H_2O_2 sur la dégradation du 2,4,6-TCP est illustré sur la figure (III.60). Le rapport R varie entre 3 et 18.

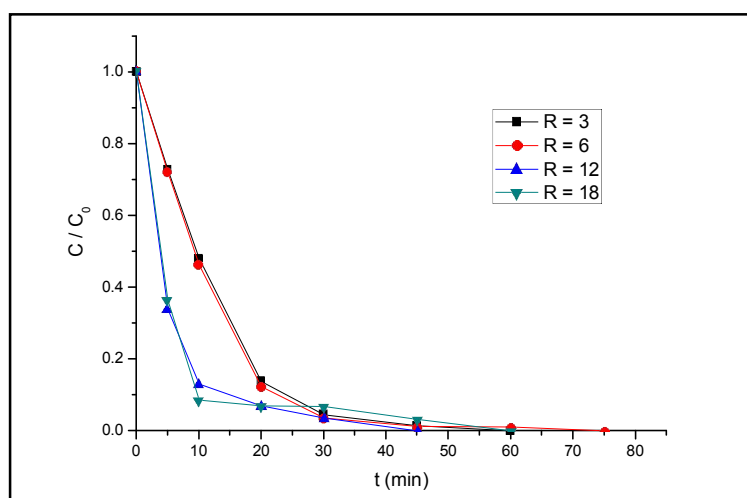


Figure III.60 : Effet de rapport sur la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV/ H_2O_2).

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, pH ~ 6, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.55 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV/ H_2O_2) : Effet du rapport (R).

Rapport (R)	3	6	12	18
Rendement (%)	100% après 60 min	100% après 75 min	100% après 45 min	100% après 60 min

En présence de H_2O_2 dans le processus de photolyse, la photodégradation du 2,4,6-TCP a augmenté par rapport à la photolyse directe, même à des faibles concentrations initiales de H_2O_2 . L'efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . Cependant, l'augmentation de la concentration initiale de H_2O_2 augmente l'oxydation jusqu'à un certain niveau. En augmentant encore la concentration, on observe une inhibition du H_2O_2 sur la

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

dégradation photo-lytique du 2,4,6-TCP. A partir de ces expériences, on conclut que le meilleur rapport utilisé est égal à 12, auquel on obtient 100% de dégradation de 2,4,6-TCP pendant 45 min de photolyse.

Une addition supplémentaire de H_2O_2 n'a pas amélioré le taux de dégradation dû à l'auto-décomposition de H_2O_2 . De plus, à des concentrations plus élevées, le peroxyde d'hydrogène agit lui-même comme un piègeur des radicaux libres, ce qui réduit la concentration des radicaux hydroxyles et réduit l'efficacité d'élimination des composés [P. Saritha, 2009].

c) Effet de la concentration du 2,4,6-TCP

L'efficacité du procédé (UV/ H_2O_2) peut être affectée par la quantité de substrat existant dans la solution. De ce fait, nous avons essayé de vérifier l'effet de la concentration du 2,4,6-TCP sur sa dégradation par ce procédé et les résultats sont présentés sur la figure (III.61).

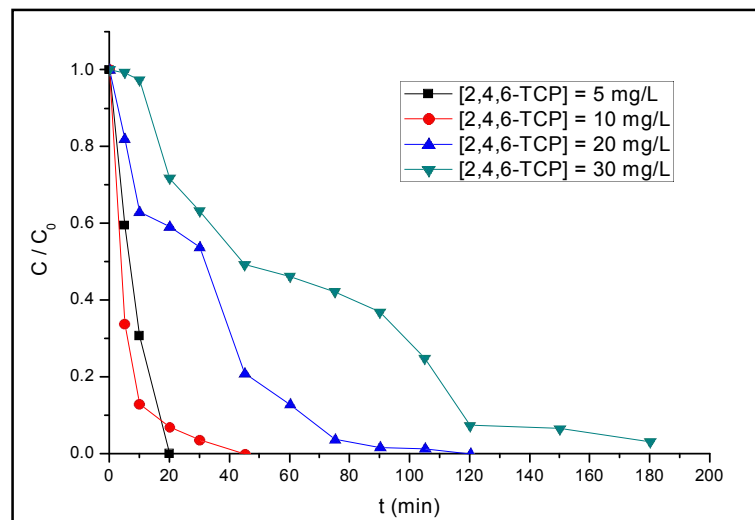


Figure III.61 : Effet de [2,4,6-TCP] sur sa dégradation par le procédé (UV/ H_2O_2).

R = 12, pH ~ 6, V = 300 ml, T ~ 20°C.

Tableau III.56 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV/ H_2O_2) : Effet de [2,4,6-TCP].

[2,4,6-TCP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	100% après 20 min	100% après 45 min	100% après 120 min	96,8

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Cette figure montre que le temps de la dégradation complète de notre polluant augmente lorsque sa concentration augmente. Ceci est dû à la difficulté d'éliminer tous les molécules organiques présentent dans la solution par le nombre limité des radicaux HO \cdot générés dans la solution.

III.6.4. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton

a) Effet de la concentration de Fe $^{2+}$

L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton a été effectuée en faisant varier les concentrations de Fe $^{2+}$ de $1,25 \times 10^{-5}$ à 10^{-4} M.

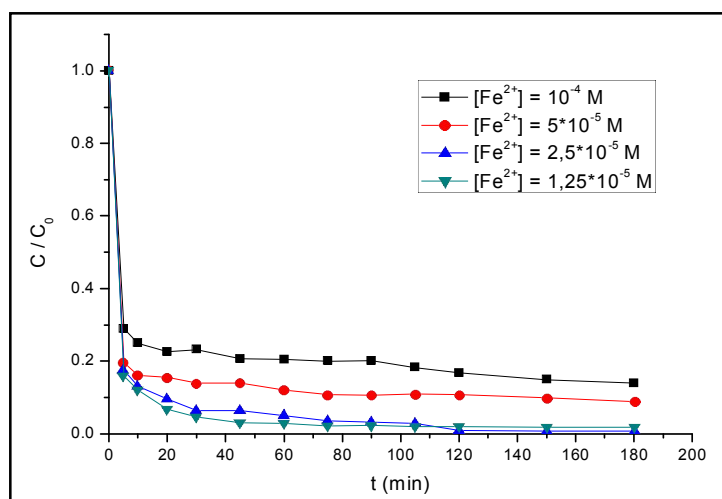


Figure III.62 : Effet de [Fe $^{2+}$] sur la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton.

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, R = 6, V = 300 ml, pH \sim 3, T \sim 20°C.

Tableau III.57 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton : Effet de [Fe $^{2+}$].

[Fe $^{2+}$] (mol/L)	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
Rendement (%)	86	91	99,2	98,1

Le rendement de dégradation augmente jusqu'à 99,2% pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M. On peut expliquer cette augmentation par l'effet catalytique de Fe $^{2+}$ sur la dégradation du polluant c.-à-d. la contribution à la génération des radicaux hydroxyles

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

supplémentaires additionnels à ceux formés par le clivage de H_2O_2 sous l'action des ultraviolets (Eq 26).

Au-delà de cette concentration le taux de dégradation diminue, ceci est dû probablement à la formation d'un excès des radicaux HO^\cdot , provenant à la fois de la réaction de Fenton et à la décomposition de H_2O_2 par les UV, pour cela, des réactions secondaires comme les réactions (14) et (19) apparaissent et consomment les radicaux HO^\cdot [Ebru Ç. Çatalkaya, 2003].

b) Effet de pH

L'efficacité de ce procédé a été étudiée à un intervalle de pH varie entre 2 et 4 dans des conditions opératoires bien déterminés (figure III.63).

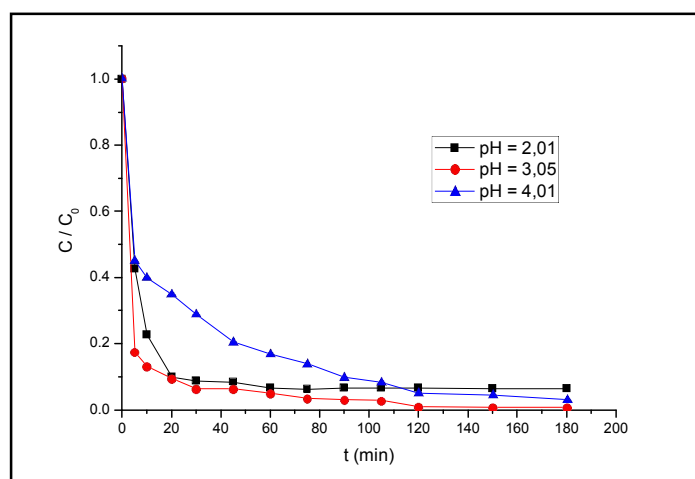


Figure III.63 : Effet de pH sur la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton.

$[2,4,6\text{-TCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $R = 6$, $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Tableau III.58 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton : Effet de pH.

pH	2,01	3,05	4,01
Rendement (%)	93,6	99,2	96,8

De la figure ci-dessus, on remarque que le pH favorable pour la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton est le pH 3. À un pH supérieurs à 3, la formation d'un précipité sous forme d'hydroxyde de fer est favorable, par conséquent, à pH très acide on a la formation

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

d'ion oxonium (H_3O^{2+}) par solvation d'un proton ce qui réduit fortement la réactivité du H_2O_2 avec le Fe^{2+} .

c) Effet du rapport (R)

L'effet des concentrations initiales de H_2O_2 sur la dégradation du 2,4,6 TCP dans le procédé de photo-Fenton est présenté sur la figure (III.64) en faisant varier le rapport (R) de 3 à 18.

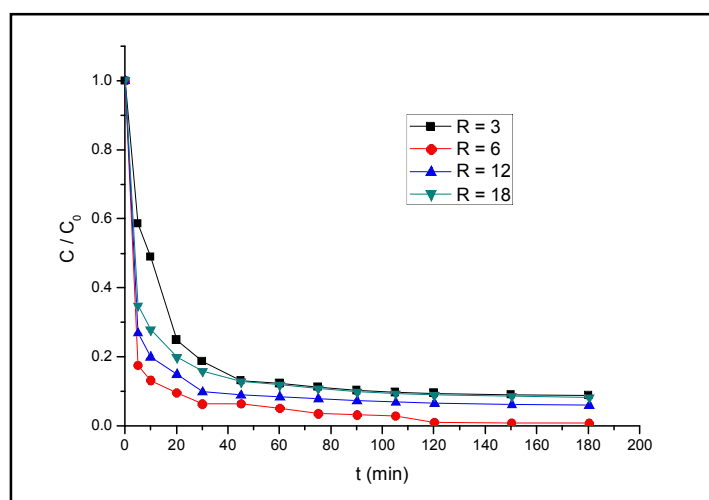


Figure III.64 : Effet de rapport sur la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton.

$[\text{2,4,6-TCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} \sim 3$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Tableau III.59 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton : Effet du rapport (R).

Rapport (R)	3	6	12	18
Rendement (%)	91,19	99,2	93,9	91,6

L'efficacité d'élimination du 2,4,6-TCP augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . Une dégradation maximale de 99,2 % est atteinte à $R = 6$ au bout de 180 min. Une augmentation supplémentaire de ce rapport n'a pas amélioré le taux de dégradation. Ceci est expliqué par le fait que lorsque R est supérieur à 6, les radicaux hydroxyles réagissent efficacement avec H_2O_2 et produit HO_2^\cdot . Puisque ces radicaux ne sont pas aussi réactifs que les HO^\cdot , l'augmentation des radicaux HO_2^\cdot conduit à une concentration négligeable dans la destruction du composé étudié.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

d) Effet de la concentration du 2,4,6-TCP

L'effet de la concentration du 2,4,6-TCP a été étudié, par le procédé photo-Fenton, pour différentes concentrations en substrat (5; 10; 20 et 30 mg/L). Les résultats obtenus apparaissent dans la figure (III.65).

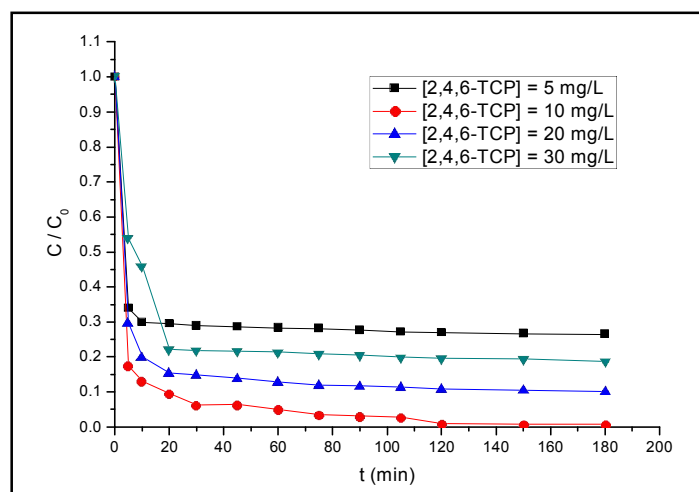


Figure III.65 : Effet de la [2,4,6-TCP] sur sa dégradation par le procédé photo-Fenton.

$[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} \sim 3$, $R = 6$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Tableau III.60: Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photo-Fenton : Effet de [2,4,6-TCP].

[2,4,6-TCP] (mg/L)	5	10	20	30
Rendement (%)	73,4	99,2	89,7	81,1

Le taux de dégradation le plus élevé (99,2%) est obtenue avec une concentration de 10 mg/L de 2,4,6-TCP, au-delà de cette concentration, la dégradation diminue parce que la quantité des radicaux HO^\cdot devient insuffisant pour réagir avec tous les molécules de 2,4,6-TCP présentes dans le milieu.

III.6.5. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé ($\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2$)

a) Effet de la concentration de TiO_2

Les tendances de la photodégradation du 2,4,6-TCP en présence des quantités variables en TiO_2 de P25 ou anatase (0,25 -1 g/L) sont présentées sur la figure (III.66) .

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

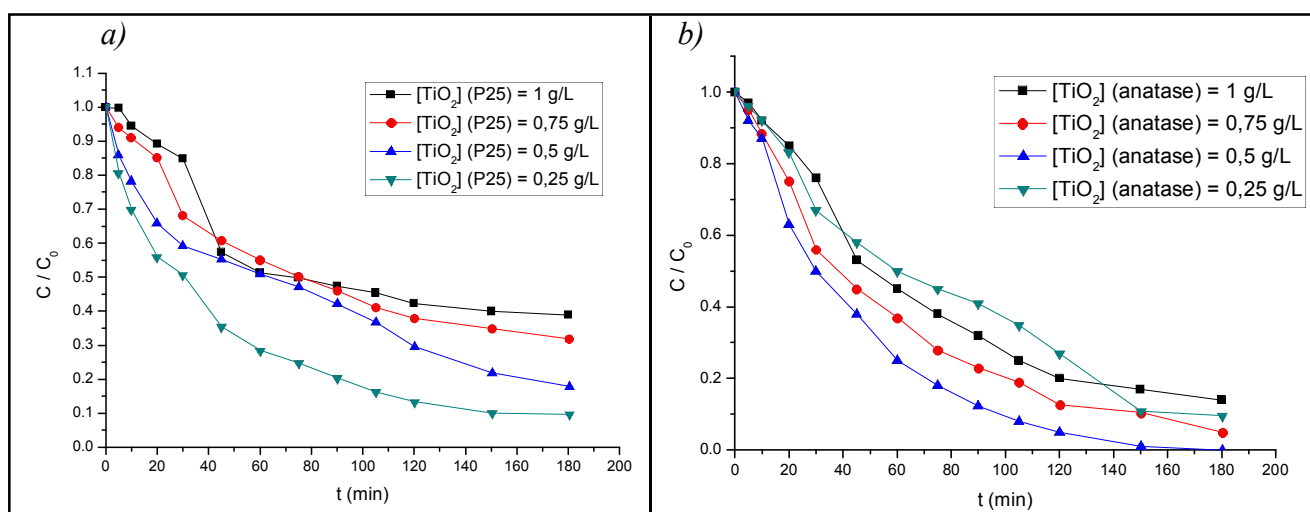


Figure III.66 : Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV_{254nm}/ TiO₂).

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 ml, pH ~ 6,5, T ~ 20°C.

Tableau III.61 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV_{254nm}/TiO₂) : Effet de [TiO₂].

a) TiO₂ (P25)

[TiO ₂] (P25) (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	61	68	82	90,3

b) TiO₂ (anatase)

[TiO ₂] (anatase) (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	86	95	100% après 180 min	90,44%

Pour le TiO₂ (P25), la dégradation atteint un maximum de 90,3 % pour une concentration de 0,25 g/L de TiO₂, au-delà de cette quantité la décomposition de 2,4,6-TCP diminue, ce qui peut être considéré comme une opacité accrue de la solution.

Pour l'anatase, une augmentation de la concentration de TiO₂ provoque une amélioration de la dégradation, jusqu'à atteindre un maximum de 100%, après 180 min de photolyse, pour une concentration de 0,5 g/L de TiO₂ (anatase). Ceci peut s'expliquer par :

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

- $0,25 < [\text{TiO}_2]_{(\text{anatase})} < 0,5 \text{ g/L}$: on a une augmentation des sites de production des radicaux HO^\cdot parce que, en dessous de $0,5 \text{ g/L}$, la surface du catalyseur et l'adsorption de la lumière par le catalyseur sont limitées.
- $[\text{TiO}_2]_{(\text{anatase})} > 0,5 \text{ g/L}$: l'ajout de TiO_2 engendre une opacité de la solution qui empêche la pénétration des rayonnements UV.

Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus par P. Saritha et al (2009) qui ont étudié l'effet de la concentration de TiO_2 (P25) sur la décomposition de 2,4,6-TCP sous l'UV $_{257\text{nm}}$, et trouvé que $0,3 \text{ g}$ et la quantité optimale.

III.6.6. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (TiO_2 /soleil)

a) Effet de la concentration de TiO_2

Nous avons étudié l'influence de la concentration de TiO_2 de type (P25 et anatase), sur le 2,4,6-TCP en utilisant des rayonnements naturel sous les conditions opératoires de 10 mg/L du 2,4,6-TCP en variant la concentration de TiO_2 de $0,25$ à 1 g/L . Les résultats sont représentés dans la figure (III.67).

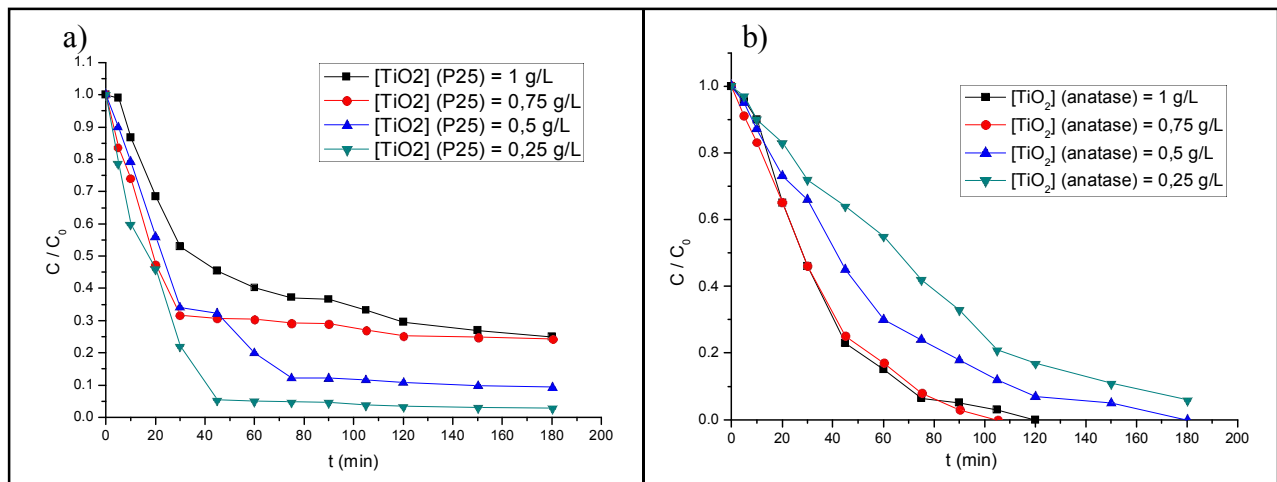


Figure III.67 : Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé ($\text{TiO}_2/\text{UV}_{\text{naturels}}$).

$[\text{2,4,6-TCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $V = 300 \text{ ml}$, $\text{pH} \sim 6,5$, $T \sim 20^\circ\text{C}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Tableau III.62 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé ($\text{TiO}_2/\text{UV}_{\text{naturels}}$) : Effet de $[\text{TiO}_2]$.

a) TiO_2 (P25) :

$[\text{TiO}_2]$ (P25) (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	75	75,5	90,5	97,1

b) TiO_2 (anatase) :

$[\text{TiO}_2]$ (anatase) (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	100% après 120 min	100% après 105 min	100% après 180 min	94%

Pour le TiO_2 (P25), les résultats montrent que la meilleure dégradation du 2,4,6-TCP par la photocatalyse a été obtenue pour une concentration de TiO_2 égale à 0,25 g/L, 97,1 % de dégradation est obtenue pendant 180 min de traitement, nous avons constaté aussi qu'au-delà de cette valeur le rendement de dégradation du 2,4,6-TCP diminue. Ceci est dû à l'agglomération des particules de TiO_2 , qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique. L'agglomération des particules de TiO_2 entraîne une opacité accrue de la solution ce qui empêche la pénétration des rayonnements de soleil.

Pour l'anatase, l'augmentation de la concentration de TiO_2 provoque une amélioration de la dégradation et elle atteint un maximum de 100%, après 105 min, pour une concentration de 0,75 g/l de TiO_2 (anatase). Ceci peut s'expliquer par : l'augmentation des sites de production des radicaux HO^\cdot . Au-delà de cette quantité, l'ajout de TiO_2 engendre une opacité de la solution et empêche la pénétration des rayonnements de soleil.

III.6.7. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV/ZnO)

a) *Effet de la concentration de ZnO*

La quantité de semi-conducteur ajoutée à la solution est un facteur important influençant sur la vitesse et le taux de dégradation, pour cela une étude a été réalisée pour différentes concentrations en ZnO et les résultats sont représentés sur la figure (III.68).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

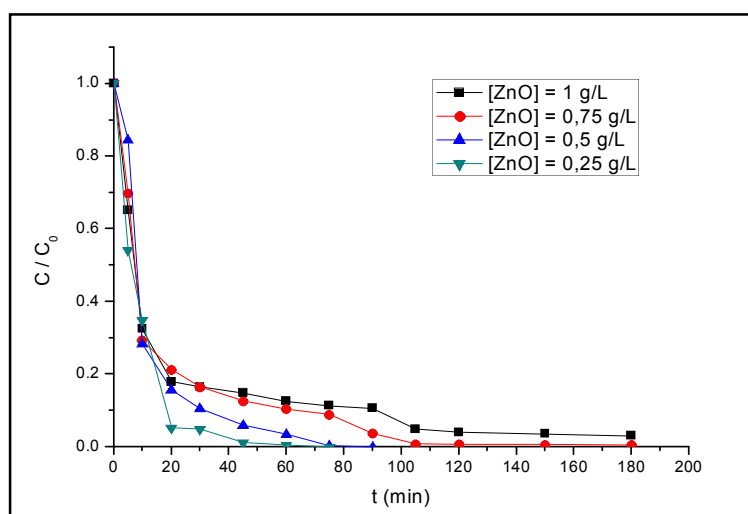


Figure III.68 : Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV/ZnO).

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 ml, pH = 6,68, T ~ 20°C.

Tableau III.63 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé (UV/ZnO) : Effet de [ZnO].

[ZnO] (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	97	99,4	100% après 90 min	100% après 75 min

Les résultats obtenus montrent que lorsque la concentration de ZnO devient supérieure à 0,25 g/L, l'efficacité de la dégradation diminue à cause de l'excès en photo-catalyseur qui va empêcher la pénétration des rayonnements UV.

b) Mécanisme de dégradation

Le mécanisme de l'oxydation photocatalytique représenté sur le schéma (III.7) a été principalement traité par un radical hydroxyle ou un trou. Le mécanisme est habituellement basé sur les intermédiaires d'hydroxylation formés au cours du processus d'oxydation et souvent été appliqué dans le cas des composés phénoliques pour un certain nombre de raisons qui comprennent la dominance des intermédiaires hydroxylés.

L'élimination d'un ortho-chloré attaché au 2,4,6-TCP donnerait lieu au 2,4-dichlorophénol (voie 1), que nous avons identifié dans cette étude, son hydroxylation peut-être donne lieu à la formation du 3,5-dichlorocatéchol et la 2,6-dichlorohydroquinone (voie 2) comme produit secondaire lors de la photolyse du 2,4,6-TCP. Ces deux produit sont détectés d'après Umar

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Ibrahim Gaya et al (2010). La déchloration en série du 2,4-dichlorophénol donnerait du 4-CP (voie 3) et du phénol (voie 4) alors que l'hydroxylation du 4-CP entraînerait la formation d'hydroquinone (voie 5). L'hydroquinone peut aussi être formée à partir de phénol (voie 6). L'hydrogène utilisé dans le mécanisme est généré au cours de l'hydroxylation des anneaux phénoliques. Le radical chlorure résultant de la déchloration peut être converti en l'anion correspondant par combinaison avec un électron de la bande de conduction.

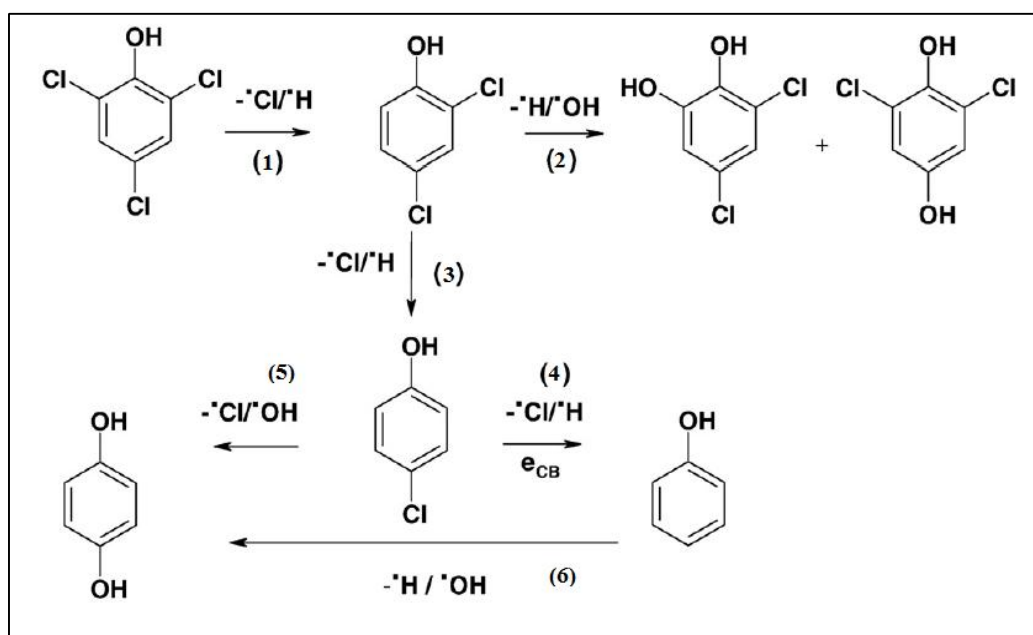


Schéma III.7 : Mécanisme proposé lors de la décomposition du 2,4,6-TCP par le procédé photocatalytique [U. I. Gaya, 2010].

III.6.8. Dégradation photolytique du 2,4,6-TCP en présence du catalyseur NHZr

a) Effet de la concentration de NHZr

Pour déduire la concentration optimale du photocatalyseur NHZr, une série d'expériences a été réalisée sur la dégradation du 2,4,6-TCP, avec une concentration initiale de 10 mg/L, sous irradiation UV pour une concentration de catalyseur comprise entre 0,25 et 1 g/L et les résultats sont représentés sur la figure (III.69).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

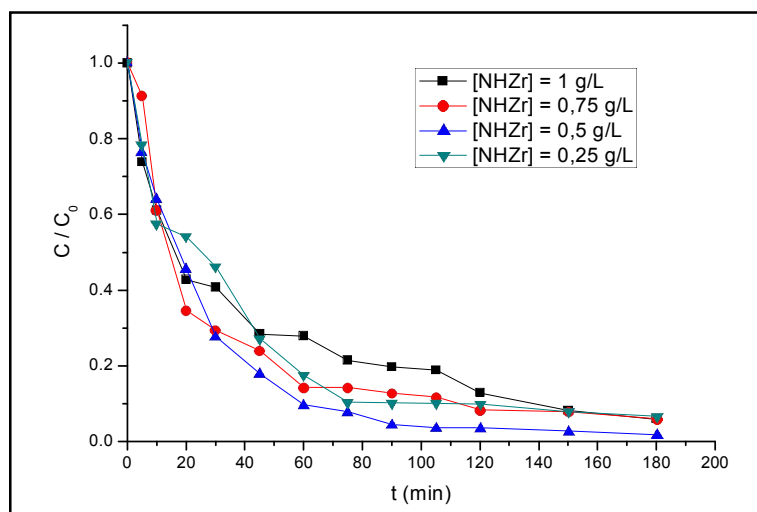


Figure III.69 : Effet de la [NHZr] sur la dégradation du 2,4,6-TCP.
 [2,4,6-TCP] = 10mg/L, pH ~ 7,8, T ~ 25°C.

Tableau III.64 : Rendements de dégradation photolytique du 2,4,6-TCP en présence du catalyseur NHZr : Effet de [NHZr].

[NHZr] (g/L)	1	0,75	0,5	0,25
Rendement (%)	94	93,9	98.1	93.3

A partir des résultats obtenus, nous avons trouvé qu'après 180 min de photolyse, le taux de dégradation du 2,4,6-TCP le plus élevé (98,1%) est obtenue avec une concentration de 0,5 g/L.

La dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur ce qui montre que les quantités de NHZr ajoutées ne sont pas suffisantes pour générer les radicaux hydroxyles responsables à la dégradation. Au-delà de 0,5 g/L du NHZr, le taux de dégradation commence à diminuer, ceci est peut-être dû à la formation des produits intermédiaires qui consomment les radicaux HO[•] puisqu'on connaît que les radicaux hydroxyles non sélectifs et peuvent être consommés à la fois par le 2,4,6-TCP et ses intermédiaires.

b) Effet de pH

Compte tenu de l'importance de ce paramètre dans la photocatalyse et de son influence sur les performances de dégradation. Nous avons étudié l'effet du pH de la solution sur la

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

dégradation du 2,4,6-TCP, avec les meilleurs conditions de fonctionnement et les résultats sont représentés sur la figure (III.70).

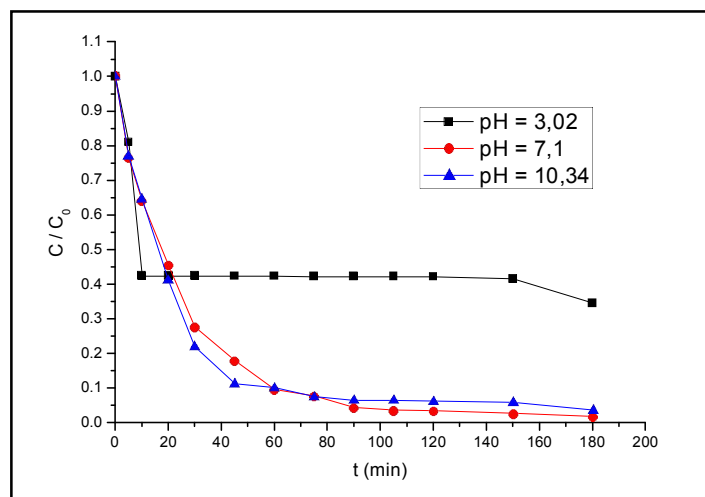


Figure III.70 : Effet du pH initial sur la dégradation du 2,4,6-TCP en présence de photocatalyseur NHZr. [2,4,6-TCP] = 10mg/L, [NHZr] = 0,5 g/L, T ~ 25°C.

Tableau III.65 : Rendements de dégradation photolytique du 2,4,6-TCP en présence du catalyseur NHZr : Effet de pH.

pH	3,02	7,1	10,34
Rendement (%)	65,4	98,1	96,2

La figure (III.70) montre que le pH influe de manière significative sur la décomposition du 2,4,6-TCP en présence de photocatalyseur NHZr. La décomposition du 2,4,6-TCP a progressé à des niveaux plus élevés à pH neutre et pH basique.

A pH 3, 57,5% de 2,4,6-TCP ont été dégradés après 10 min de photolyse et un palier a été observé jusqu'à la fin de la réaction. cela peut être dû au fait que le catalyseur NHZr réagit à pH <3, puisque nous avons remarqué que le pH de la solution diminue à 2,08 après 180 min de photolyse et forme des complexes, tel que les complexes des hydroxydes de Fe^{III} ([Fe^{III}(OH)]²⁺, [Fe^{III}(OH)₂]⁺, [Fe₂^{III}(OH)₂]⁴⁺). Ces intermédiaires entrent dans la réaction de décomposition du 2,4,6-TCP et réagissent avec les espèces actives générées dans la solution, ce qui affecte sur le rendement de dégradation du produit étudié.

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

c) Abattement de la DCO et la formation de H₂O₂

Pour vérifier la performance photocatalytique du catalyseur NHZr, la variation du DCO et la libération de H₂O₂ ont été réalisées en fonction du temps de dégradation du 2,4,6-TCP (figure III.71).

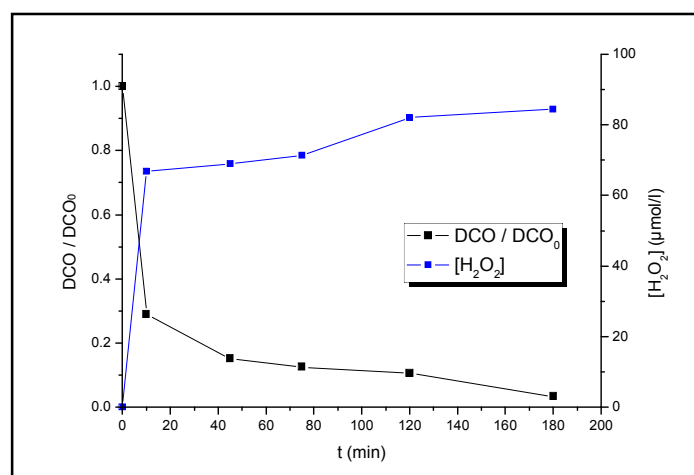
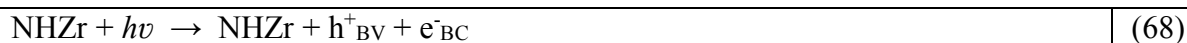


Figure III.71 : Suivit de la DCO et formation de H₂O₂

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, [NHZr] = 0,5 g/L, pH = 7,30, T ~ 25°C.

D'après cette figure, on remarque une réduction rapide du DCO, où sa diminution atteint 96,6% après 180 min de photolyse. Le 2,4,6-TCP a été oxydé par les espèces d'oxygène actif présent dans le milieu pour former les intermédiaires aromatiques, puis ouvrent le cycle aromatique et conduit à la minéralisation du 2,4,6-TCP en CO₂ et en H₂O.

La formation du H₂O₂ peut s'expliquer par le procédé photocatalytique suivant : Lors de l'excitation du catalyseur NHZr, un électron passe de la bande de valence (B_V) à la bande de conduction (B_C), créant ainsi un site d'oxydation positif (h⁺), et un site de réduction (e⁻). Cela peut être traduit par l'équation (68) [M.R. Hoffmann, 1995] :

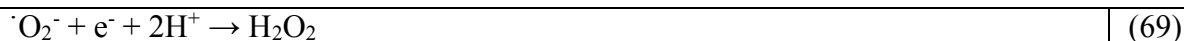


Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux super-oxydes (Eq 33). Cette réaction est très importante car elle limite la recombinaison des charges [Tanaka K, 1991 ; Mas D, 2014]. Puis le radical super-oxyde (⁻O₂) pourrait réagir avec le proton pour produire un radical hydro peroxyde (⁻OOH) selon la réaction (34) [Ji H, 2013].

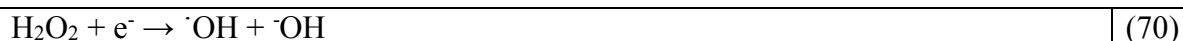
Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Les radicaux $\cdot\text{O}_2^-$ et $\text{HO}_2\cdot$ formés d'après les réactions (33 et 34) peuvent conduire, après plusieurs étapes, à la génération de H_2O_2 (Eqs (35) et (69)) [Brillas E, 1998].



Le H_2O_2 formé peut conduire à la formation des radicaux $\text{HO}\cdot$ (Eq.70) qui entrent dans le procédé de dégradation du 2,4,6-TCP [Herrmann JM, 1993].



d) Mécanisme de dégradation

Le mécanisme probable qui peut être proposé, après identification des produits intermédiaires par HPLC, est comme suit : le catalyseur NHZr réagit avec le 2,4,6-TCP pour produire le 2,4-dichlorophénol et le 2,6-dichlorophénol. Le 2,6-dichlorophénol transforme en 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone [G. Lente, 2004]. Ce produit peut être réduite en 2,6-dichloro-1,4-dihydroxybenzène, qui peut être dé-chloré pour donner le 2-chloro-1,4-dihydroxybenzène qui est ensuite ortho-hydroxylé obtenir du 1,2,4-trihydroxybenzène. Ce produit peut être transformé par clivage de l'anneau phényle et dégradation en acides carboxyliques simples, éventuellement minéralisés en CO_2 et H_2O [P. Saritha, 2009 ; H. Ji, 2013 ; S. Chaliha, 2008]. Le mécanisme suggéré est montré sur le schéma (III.8).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

e) Viabilité de recyclage du photocatalyseur (NHZr)

Pour vérifier la viabilité de recyclage du photocatalyseur synthétisé (NHZr), nous avons récupéré le catalyseur après 3 heures de photolyse, filtré, séché à 80°C pendant 24h, puis analysé par FTIR. La figure (III.72) présente le spectre FTIR de recyclage de NHZr.

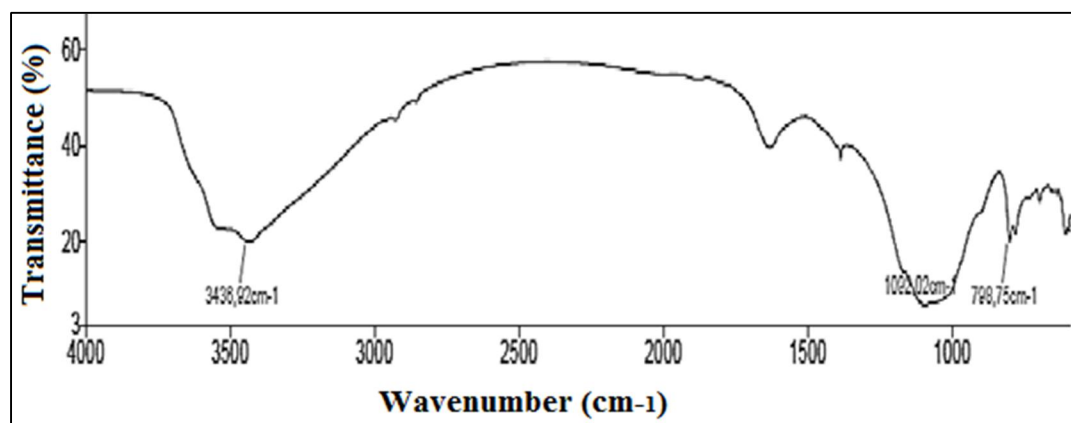


Figure III.72 : Le spectre FTIR de recyclage de NHZr.

Comparant ces analyses spectrales avec celles de la figure (II.13), qui montre le spectre FTIR du catalyseur NHZr avant la photolyse, il est noté qu'il n'y avait pas un changement dans la forme du spectre. Aucune bande n'est apparue et aucune n'est disparue. On observe seulement une différence dans l'intensité des bandes principales. Par exemple, la bande relative à la vibration Si-O-Si et Si-O-Al qui apparaît à 1092.02 cm⁻¹ et la bande Fe-O apparaît à 798, 75 cm⁻¹.

III.6.9. Dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé US seul

a) Effet de la puissance électrique (P)

L'étude de l'effet de la puissance ultrasonore sur la dégradation et la minéralisation du 2,4,6-TCP a été effectuée et les résultats sont enregistrés sur la figure (III.73).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

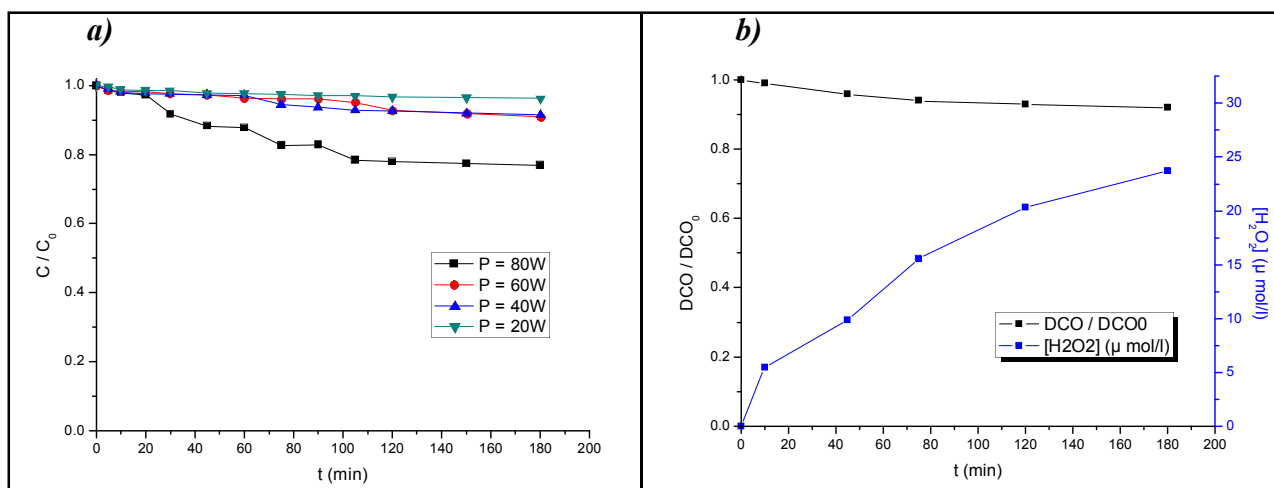


Figure III.73 : a) Effet de la puissance sur la dégradation du 2,4,6-TCP par les US seul.

b) Abattement de la DCO et évolution de H_2O_2 .

$[2,4,6-TCP] = 10 \text{ mg/L}$, $pH = 6,33$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \sim 25^\circ\text{C}$.

Tableau III.67 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par US seul : Effet de la puissance.

Puissance (W)	80	60	40	20
Rendement (%)	23	9	8,3	3,6

Comme le montre la figure (III.73), seulement 23% de décomposition de 2,4,6-TCP a été obtenue après 3 h de sonolyse, pour une puissance de 80W, ce taux de dégradation a été diminué par la diminution de la puissance de sonolyse.

Une augmentation de la puissance engendre une augmentation de la transmittance de l'énergie ultrasonore dans le réacteur, par conséquent, la pulsation et l'effondrement de la bulle se produisent plus rapidement ce qui conduit à l'augmentation du nombre de bulles de cavitation et la concentration de radicaux HO^\bullet augmente [O. Hamdaoui, 2008].

La quantité du peroxyde d'hydrogène formée augmente en fonction du temps d'irradiation ultrasonore, ceci est dû à la combinaison des radicaux HO^\bullet entre eux (Eq 21). Pour la DCO, on remarque que seulement 8% d'abattement de DCO est effectuée, ce qui montre que ce procédé est lent pour la dégradation de 2,4,6-TCP.

Les produits intermédiaires identifiés pendant la dégradation du 2,4-DCP par le procédé US seul, pour une concentration de 10 mg/L, sont enregistrés dans le tableau (III.68).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Tableau. III.68 : Produits intermédiaires identifiés après 10 min de dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé US seul.

Intermédiaire	Temps de rétention (min ⁻¹)
4-CP	3,509
HQ	2,693
Catéchol	2,478
BQ	1,876
Chloro-benzoquinone	1,537
Acide acétique	1,119
Acide maléique	0,976

III.6.10. du 2,4,6-TCP **Dégradation utilisant la lampe UV (365nm)**

Afin d'étudier la dégradation du 2,4,6-TCP par différents POA, en présence des radiations UV à une longueur d'onde de 365 nm, nous avons irradié une solution aqueuse du 2,4,6-TCP de concentration 10 mg/L et un volume de 300 ml en appliquant les meilleures conditions opératoires déduits des expériences précédentes (les ondes ultrasonores de haute fréquence (500 kHz et 80 W), $R = 6$, $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$). La figure (III.74) montre la dégradation du 2,4,6-TCP par les POA en utilisant la lampe UV (365nm).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

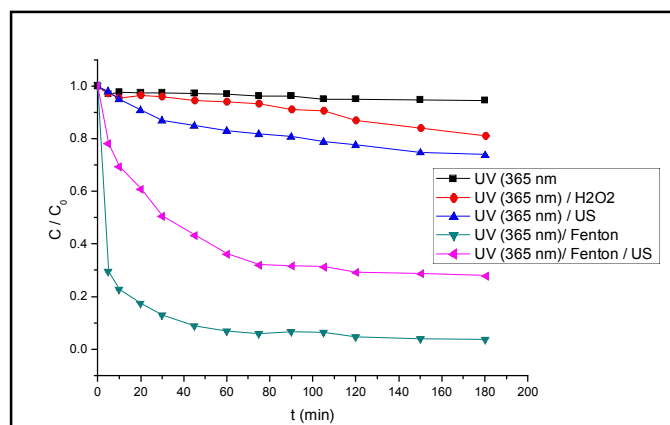


Figure. III.74 : La dégradation du 2,4,6-TCP par les POA en utilisant la lampe UV_{365nm}.

[2,4,6-TCP] = 10mg/L, R = 6, P = 80 W, pH = 3 pour le procédé Fenton et pH de milieu pour les autres procédés, V = 300 ml, T ~ 25°C.

Tableau III.69 : Rendements de dégradation du 2,4,6-TCP par les POA en utilisant la lampe UV_{365nm}.

Le procédé	UV _{365nm}	UV _{365nm} /H ₂ O ₂	UV _{365nm} /US	UV _{365nm} / Fenton	UV _{365nm} /Fenton/ US
Le rendement (%)	5,4	19	26	96,2	72

Les résultats montrent que l'efficacité de la photolyse directe, à une longueur d'onde de 365 nm, peut être améliorée par l'ajout de H₂O₂ (le procédé UV_{365nm}/H₂O₂), ou par l'ajout d'un catalyseur homogène (le procédé UV_{365nm}/H₂O₂/Fe²⁺) ou bien le couplage avec les US.

Ils montrent aussi que le procédé (UV_{365nm}/ Fenton) reste le plus efficace et le plus rapide, 96,2 de dégradation est obtenue avec ce procédé en comparant avec le procédé UV_{365nm} seul où le taux de dégradation obtenu est seulement de 5,4%.

La dégradation diminue pour le procédé (UV_{365nm}/ Fenton/US) ce qui montre que la synergie de plusieurs procédés entraîne l'empêchement de la dégradation du 2,4,6-TCP, à cause de l'apparition des réactions dite parasites qui influent d'une manière négative sur la dégradation (par exemple Eqs 17-21).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

III.6.11. Comparaison entre les différents POA utilisés pour la dégradation du 2,4,6-TCP

Afin d'accéder à l'effet synergique des POA dans la dégradation du 2,4,6-TCP, des expériences comparatives ont été réalisées respectivement dans la phase homogène et la phase hétérogène. Pour la photocatalyse hétérogène, des essais ont été effectués avec l'hématite (Fe_2O_3) et le ZrOCl_2 afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus en utilisant le photocatalyseur NH_4Zr . Toutes les opérations ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires de pH, de puissance d'entrée US et de dosage de fer ou de catalyseur utilisé.

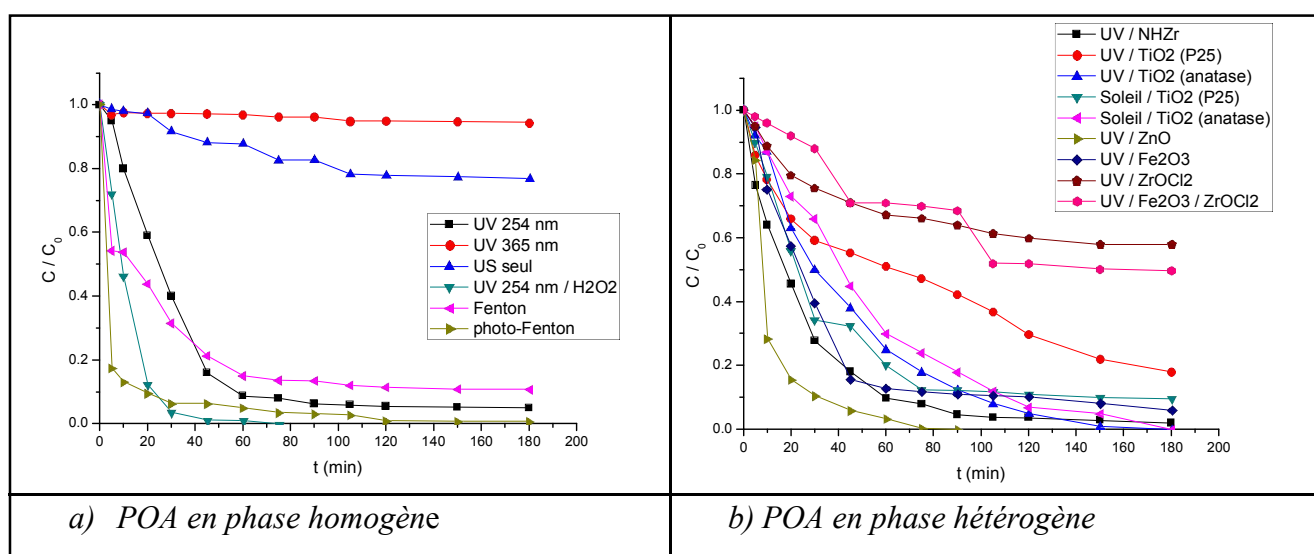


Figure III. 75 : Comparaison entre les différents procédés appliqués pour la dégradation du 2,4,6-TCP. a) POA en phase homogène. b) POA en phase hétérogène

[4-CP] = 10 mg/L, R = 6, $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, [cat] = 0,5 g/L, P = 80W, pH milieu ou pH = 3 pour les procédés Fenton et photo-Fenton, V = 300 ml, T ~ 20°C.

D'après la figure (III.75.a), qui représente la dégradation du 2,4,6-TCP par les différents procédés en phase homogène, on remarque que le procédé UV/ H_2O_2 a donné le meilleur taux de dégradation et les autres procédés sont classés par ordre décroissant : photo-Fenton > UV_{254nm} > Fenton > US seul > UV_{365nm}.

Le calcul des constantes de dégradation a été effectué et les résultats sont enregistrés par ordre décroissant dans le tableau (III.70).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

Tableau III.70 : Cinétique de dégradation du 2,4,6-TCP par les différents procédés en phase homogène.

<i>Le procédé</i>	<i>L'équation</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
photo-Fenton	$Y_t = 4.672 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 3.849 \cdot 10^{-6}$	0.4376	0.995
UV/H ₂ O ₂	$Y_t = 5.302 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} - 8.974 \cdot 10^{-7}$	0.0833	0.991
Fenton	$Y_t = 3.878 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 6.4338 \cdot 10^{-6}$	0.05643	0.945
UV _{254nm}	$Y_t = 5.115 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} - 2.97 \cdot 10^{-6}$	0.0315	0.984
US seul	$Y_t = 1.425 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 3.686 \cdot 10^{-5}$	0.0125	0.9777
UV _{365nm}	$Y_t = 2.577 \cdot 10^{-6} * e^{-kt} + 4.739 \cdot 10^{-5}$	0.01418	0.876

La figure (III.75.b) montre que le taux de dégradation le plus élevé est obtenu avec le procédé (UV/ZnO) et que le TiO₂ (anatase) plus efficace que le TiO₂ (P25), pour les deux sortes d'illumination.

Le classement de dégradation de 2,4,6-TCP en phase hétérogène suit l'ordre décroissant suivant : UV/ZnO > UV/ TiO₂ (anatase) = Soleil / TiO₂ (anatase) > UV/ TiO₂ (P25) > UV / NHZr > UV / Fe₂O₃ > Soleil / TiO₂ (P25) > UV / Fe₂O₃ / ZrOCl₂ > UV / ZrOCl₂.

Les constantes de vitesses calculées sont enregistrées par ordre décroissant dans le tableau (III.71).

Tableau III.71 : Cinétique de dégradation du 2,4,6-TCP par les différents procédés photocatalytique en phase hétérogène.

<i>Le procédé</i>	<i>L'équation</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
UV/ZnO	$Y_t = 5.252 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 7.91 \cdot 10^{-7}$	0.094	0.95
UV / NHZr	$Y_t = 4.80 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 1.405 \cdot 10^{-6}$	0.0427	0.997
UV / Fe ₂ O ₃	$Y_t = 5.034 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 3.3 \cdot 10^{-5}$	0.0382	0.986
Soleil / TiO ₂ (P25)	$Y_t = 4.855 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 3.192 \cdot 10^{-6}$	0.0332	0.988
UV / ZrOCl ₂	$Y_t = 2.037 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 2.979 \cdot 10^{-5}$	0.0275	0.99
UV/ TiO ₂ (anatase)	$Y_t = 5.31 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} - 1.26 \cdot 10^{-6}$	0.0219	0.997
Soleil / TiO ₂ (anatase)	$Y_t = 5.538 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} - 3.1999 \cdot 10^{-6}$	0.0166	0.995
UV/ TiO ₂ (P25)	$Y_t = 3.86 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 7.23 \cdot 10^{-6}$	0.0134	0.962
UV / Fe ₂ O ₃ / ZrOCl ₂	$Y_t = 3.234 \cdot 10^{-5} * e^{-kt} + 1.927 \cdot 10^{-6}$	0.01088	0.96

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie C : Elimination du 2,4,6-TCP par des POA

D'après le tableau (III.71) on constate que le procédé (UV/ZnO) fonctionne avec une constante de vitesse plus grande suivi par le procédé (UV/NHZr) ainsi les autres procédés.

Chapitre IV
Comparaison entre
Les différents POA
Appliqués sur les CPS
Étudiés

Chapitre IV : Comparaison entre les différents POA appliqués sur les CPs étudiés

Ce chapitre est consacré à la comparaison entre les procédés d'oxydation avancée étudiés précédemment en utilisant les meilleures conditions pour chaque procédé.

VI. 1. COMPARAISON ENTRE LES PROCÉDES UV SEUL ET (UV/H₂O₂)

La dégradation du 4-CP, 2,4-DCP et 2,4,6-TCP par les procédés photolytiques a été étudiée. La comparaison entre ces différents procédés a été effectuée et les résultats sont représentés dans la figure et le tableau (IV.1).

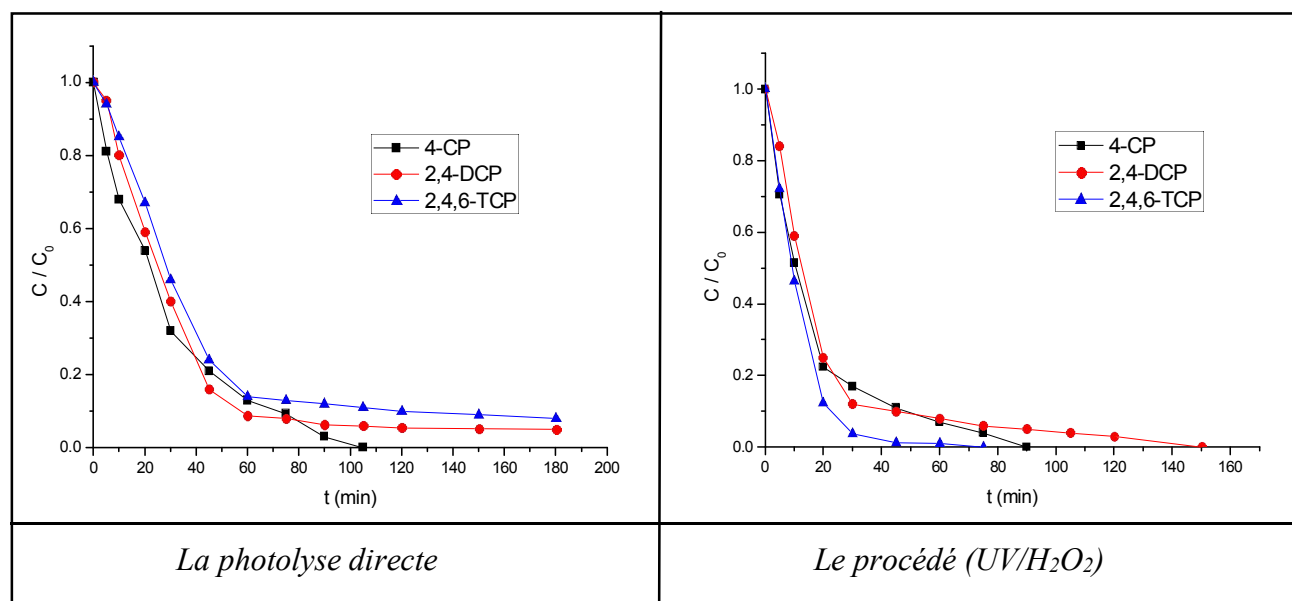


Figure IV. 1 : Comparaison entre différents procédés photolytique étudiés.

[CP] = 10 mg/L, pH de milieu, R = 6, V = 300 ml, T ambiante.

Tableau IV. 1 : Rendements de dégradation et cinétique des CPs par photolyse directe et le procédé (UV/H₂O₂).

<i>Le procédé</i>	<i>Le CP</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
<i>UV seul</i>	4-CP	100 % après 105 min	0.03555	0.995
	2,4-DCP	95 %	0.0333	0.9859
	2,4,6-TCP	92 %	0.0315	0.984
<i>UV/H₂O₂</i>	4-CP	100 % après 90 min	0.0642	0.9857
	2,4-DCP	100 % après 150 min	0.0658	0.9865
	2,4,6-TCP	100 % après 75 min	0.0833	0.991

Chapitre IV : Comparaison entre les différents POA appliqués sur les CPs étudiés

Comme il est indiqué dans le tableau (IV.1), la constante cinétique de dégradation photolytique des CPs diminuent dans l'ordre 4-CP > 2,4-DCP > 2,4,6-TCP, pour les mêmes conditions expérimentales.

Au fur à mesure que la chloration de l'anneau aromatique augmente, une intensité de rayonnement moindre est employée, par conséquent une quantité des radicaux HO[•] beaucoup plus moindre est générés pour dégrader les CPs en composés moins nocifs.

Marc Pera-Titus et al (2004) ont trouvé que la vitesse de dégradation des CPs par la photolyse directe diminue par l'augmentation de degré de chloration.

La constante de vitesse devient plus importante pour le 2,4,6-TCP lorsqu'on combine les rayonnements UV avec le peroxyde d'hydrogène et la cinétique de dégradation des CPs suit l'ordre décroissant suivant : 2,4,6-TCP > 2,4-DCP > 4-CP.

La position des atomes de chlore sur le cycle aromatique a des effets différents sur la cinétique de déchloration des CPs.

VI.2. CORRELATION DE BRÖNSTED

La corrélation de Brönsted est une manière d'analyser l'effet de la nature du substituant (la basicité des chlorophénols) sur ses réactivités (ses vitesses de dégradation).

D'une manière générale, les variations de réactivité induites par un changement de basicité du nucléophile, peuvent être décrites à l'aide de l'expression de Brönsted suivante [N. Elguesmi, 2007] :

$$\text{Log } k = a + \beta_{Nu} pK_a \quad (71)$$

Où : a : représente une constante caractéristique d'une réaction donnée dans des conditions de température et de solvant bien définies

β_{Nu} : représente une constante appelée coefficient de Brönsted, elle traduit le degré de transfert de charge entre le nucléophile et l'électrophile ayant lieu dans l'état de transition.

La figure (VI.2) représente l'influence de la basicité des chlorophénols sur les constantes de vitesse (k) relatives à leur dégradation.

Chapitre IV : Comparaison entre les différents POA appliqués sur les CPs étudiés

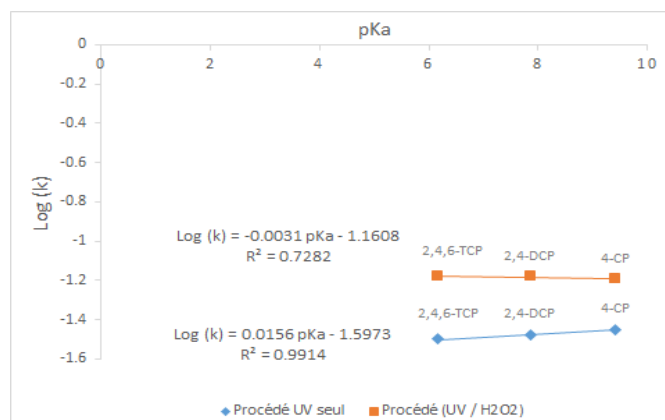


Figure IV. 2 : Corrélation de Brønsted pour les procédés UV seul et (UV/H₂O₂).

[CP] = 10 mg/L, pH de milieu, R = 6, V = 300 ml, T ambiante.

La figure (IV.2) montre l'existence d'une corrélation linéaire entre les vitesses de dégradation (k), que nous avons calculé, et les pK_a , rapportés dans la littérature des diverses chlorophénols utilisées. Les résultats sont représentés dans le tableau (IV.2).

Tableau.IV.2 : Valeurs de logarithme (k) et pK_a pour des CPs étudiés pour les procédés UV seul et (UV/H₂O₂).

	pK_a	$Log(k)$ (UV seul)	$Log(k)$ (UV/H ₂ O ₂)
4-CP	9.41	-1.449	-1.192
2,4-DCP	7.85	-1.4775	-1.1817
2,4,6-TCP	6.15	-1.5	-1.079

En effet, l'examen du tableau (IV.2) montre que les valeurs de $Log(k)$ augmentent parallèlement avec la basicité des chlorophénols, pour la photolyse directe, alors que pour le procédé (UV/H₂O₂) ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la basicité des CPs. Ce comportement est bien illustré par la figure (IV.2), où l'on a reporté le logarithme de la constante (k) en fonction du pK_a des chlorophénols étudiés.

Chapitre IV : Comparaison entre les différents POA appliqués sur les CPs étudiés

VI.3. COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PROCEDES CATALYTIQUES ETUDIE

VI.3. 1. La photocatalyse homogène

La comparaison entre la dégradation des CPs par les procédés Fenton et photo-Fenton a été effectuée et les résultats sont représentés dans la figure (IV.3).

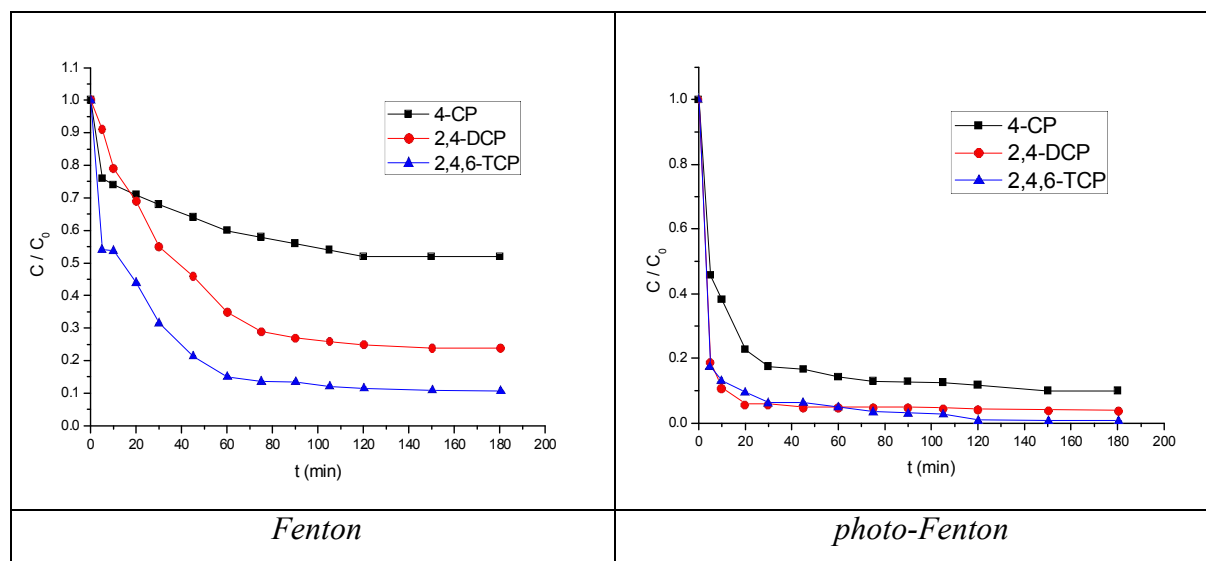


Figure IV. 3 : Comparaison entre les procédés Fenton et photo-Fenton pour les CPs étudiés.

[CP] = 10 mg/L, pH de milieu, R = 6, $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, V = 300 ml, T ambiante.

Le calcul des constantes de vitesses de dégradation de ces CPs par les procédés Fenton et photo-Fenton a été effectué et les résultats sont enregistrés dans le tableau (IV.3).

Tableau IV. 3 : Le rendement de dégradation et la cinétique des CPs pour les procédés Fenton et photo-Fenton.

<i>Le procédé</i>	<i>Le CP</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
<i>Fenton</i>	4-CP	48 %	0.0381	0.901
	2,4-DCP	76 %	0.0286	0.997
	2,4,6-TCP	89,2 %	0.05643	0.945
<i>Photo-Fenton</i>	4-CP	90 %	0.14911	0.977
	2,4-DCP	95,9 %	0.463	1
	2,4,6-TCP	99,2 %	0.4376	0.995

Chapitre IV : Comparaison entre les différents POA appliqués sur les CPs étudiés

Le tableau ci-dessus montre que la constante cinétique de la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé Fenton est plus élevée que celle du 4-CP et du 2,4-DCP. Alors que pour le procédé photo-Fenton, la constante de vitesse la plus grande est celle de 2,4-DCP.

VI.3.2. La photocatalyse hétérogène

La détermination de la bande interdite et de la surface spécifique d'un photocatalyseur est très importante pour connaître la longueur d'onde de la lumière qui peut exciter le semi-conducteur et la quantité de substrat qui sera en contact avec la surface du photocatalyseur. Pour mieux connaître l'activité photocatalytique, une comparaison entre la dégradation du 4-CP, 2,4-DCP et du 2,4,6-TCP a également été étudiée pour chaque photocatalyseur utilisé prenant en considération la source d'illumination.

a) Le procédé (UV/ TiO₂)

La figure (IV.4) montre la comparaison entre la dégradation des CPs étudiés par la photocatalyse hétérogène en utilisant le TiO₂, sous ses deux formes (P25 et anatase), comme semi-conducteur.

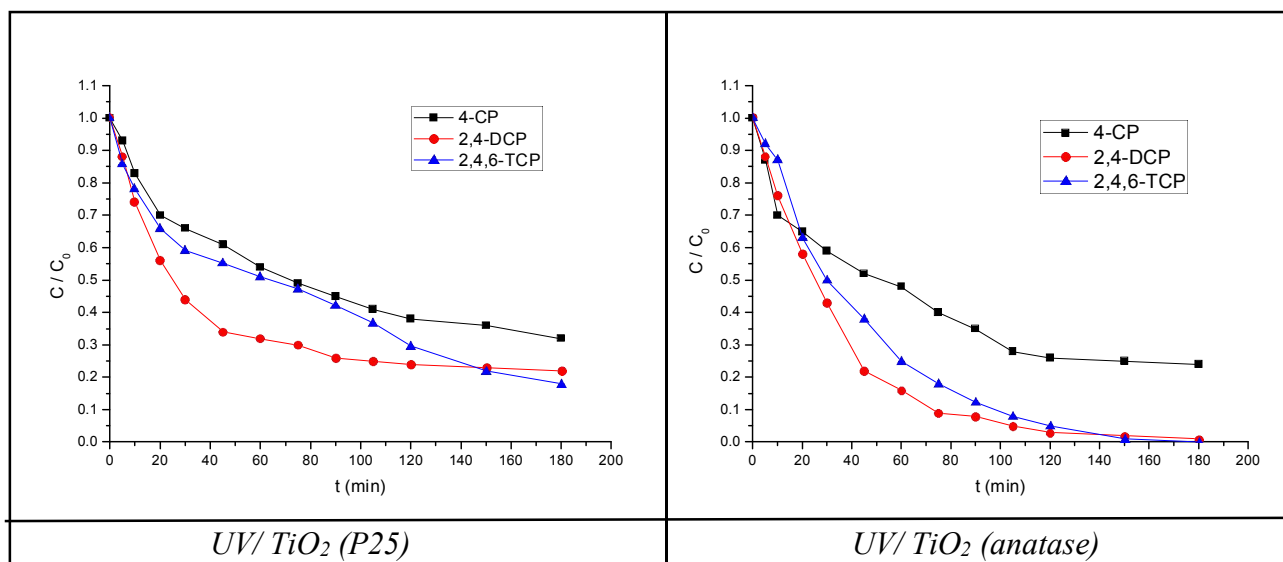


Figure IV. 4 : Comparaison entre les procédés UV/ TiO₂ (P25 et anatase) pour les CPs étudiés. [CP] = 10 mg/L, pH de milieu, [cat] = 0,5 g/L, V = 300 ml, T ambiante.

L'évolution de la constante de vitesse initiale et le taux de dégradation par le procédé (UV/TiO₂) sont représentés dans le tableau (IV.4).

Chapitre IV : Comparaison entre les différents POA appliqués sur les CPs étudiés

La figure et le tableau (IV.4) montrent que la constante de vitesse la plus grande est obtenue avec le 2,4-DCP, soit pour le TiO₂ (P25) ou bien pour TiO₂ (anatase).

Tableau .IV.4 : Le rendement et la cinétique de dégradation des CPs par le procédé (UV/ TiO₂).

<i>Le procédé</i>	<i>Le CP</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
UV/ TiO ₂ (P25)	4-CP	68 %	0.0201	0.9868
	2,4-DCP	78 %	0.0425	0.996
	2,4,6-TCP	82 %	0.0134	0.962
UV/ TiO ₂ (anatase)	4-CP	76 %	0.021	0.97
	2,4-DCP	99 %	0.0303	0.997
	2,4,6-TCP	100 % après 180 min	0.0219	0.997

b) Le procédé (Soleil /TiO₂)

La comparaison entre la dégradation des CPs par ce procédé, pour les deux formes de TiO₂ (P25 et anatase), a été étudiée et les résultats sont enregistrés dans la figure et le tableau (IV.5).

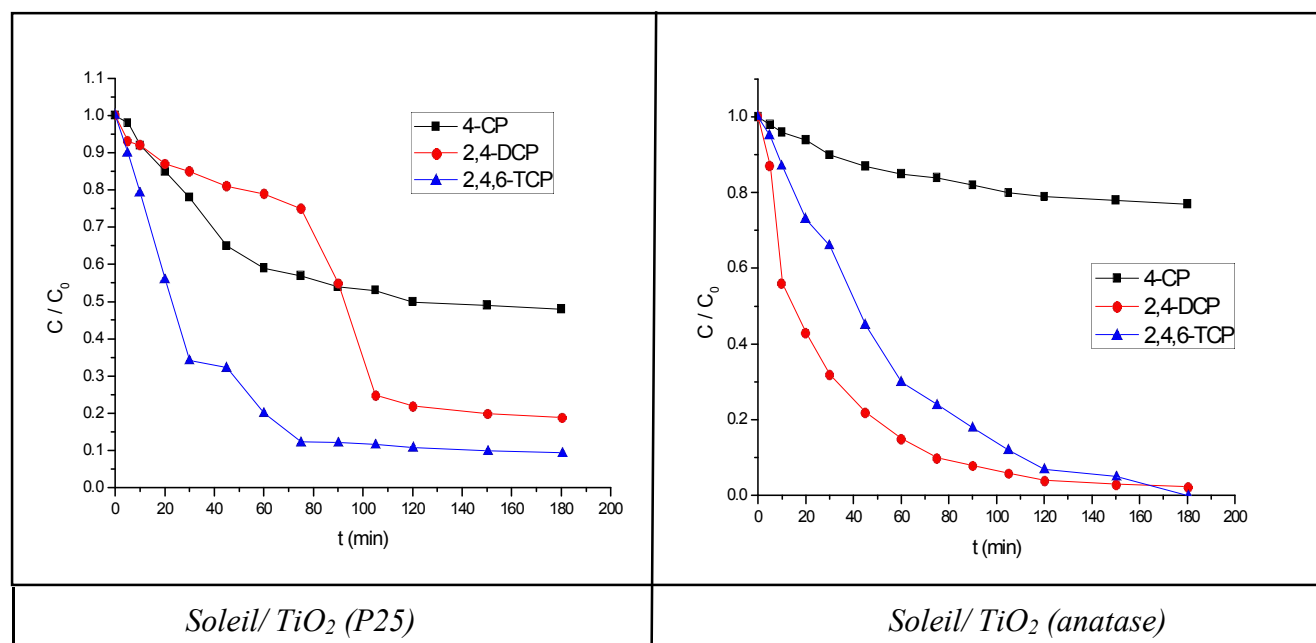


Figure IV. 5 : Comparaison entre les procédés soleil / TiO₂ (P25 et anatase) pour les CPs étudiés. [CP] = 10 mg/L, pH de milieu, [cat] = 0,5 g/L, V = 300 ml, T ambiante.

Chapitre IV : Comparaison entre les différents POA appliqués sur les CPs étudiés

Tableau .IV.5 : Le rendement et la cinétique de dégradation des CPs par le procédé (Soleil/ TiO₂).

<i>Le procédé</i>	<i>Le CP</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
Soleil / TiO ₂ (P25)	4-CP	52 %	0.0218	0.992
	2,4-DCP	81 %	0.0271	0.976
	2,4,6-TCP	90,5 %	0.0332	0.988
Soleil / TiO ₂ (anatase)	4-CP	23 %	0.0157	0.996
	2,4-DCP	97,7 %	0.0433	0.986
	2,4,6-TCP	100% après 180 min	0.0166	0.995

D'après la figure et le tableau (IV.5) on constate que le 4-CP est le plus résistant parmi les para-chlorophénols utilisés dans notre étude à la dégradation par le procédé (soleil / TiO₂) parce qu'il présente le taux le plus faible et la vitesse la plus lente comparant avec les autres CPs.

c) Le procédé (UV/ ZnO)

La figure (IV.6) représente une comparaison entre les dégradations des CPs étudiés par le procédé (UV/ZnO).

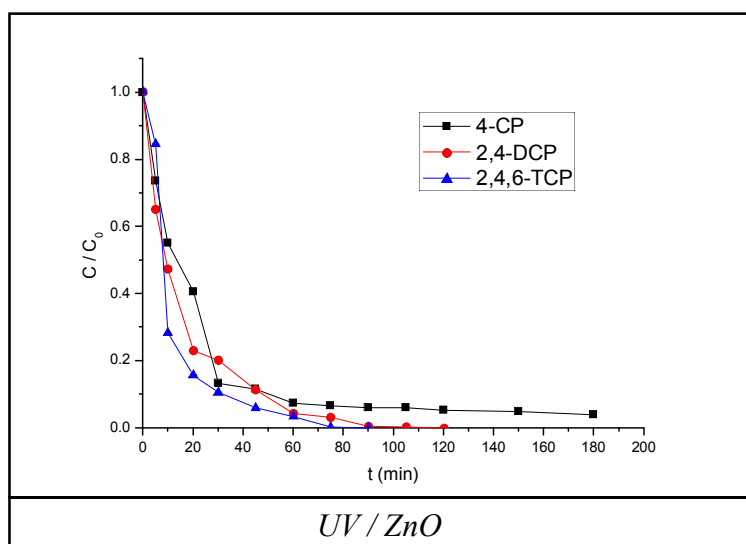


Figure IV. 6 : Comparaison entre la dégradation des CPs étudiés par le procédé (UV/ ZnO).

[CP] = 10 mg/L, pH de milieu, [ZnO] = 0,5 g/L, V = 300 ml, T ambiante.

Chapitre IV : Comparaison entre les différents POA appliqués sur les CPs étudiés

L'évolution de la constante de vitesse initiale et le taux de dégradation par le procédé (UV/ZnO) sont représentée sur le tableau (IV.6).

Tableau .IV.6 : Le rendement et la cinétique de dégradation des CPs par le procédé (UV/ZnO).

<i>Le procédé</i>	<i>Le CP</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
UV/ZnO	4-CP	96 % après 180 min	0.0607	0.99
	2,4-DCP	100 % après 120 min	0.0718	0.99
	2,4,6-TCP	100 % après 90 min	0.094	0.95

D'après les constantes de vitesses initiales enregistrées dans le tableau ci-dessus (tableau VI.6), on peut conclure que le 4-CP est le plus résistant à la dégradation par le procédé (UV/ZnO), parmi les CPs utilisés dans notre étude. La cinétique de dégradation diminue dans l'ordre suivant : 2,4,6-TCP > 2,4-DCP > 4-CP.

On peut expliquer ces résultats par le fait que pour le 4-CP on a seulement un seul Chlore en position para et les autres positions sont vides, alors la possibilité d'une réaction d'addition est plus favorable qu'une réaction de déchloration.

Par conséquent, la constante cinétique de la dégradation photocatalytique du 2,4-DCP et 2,4,6-TCP est plus élevée par rapport à la constante de vitesse du 4-CP, ceci est dû probablement à la réaction de substitution qui se fait au premier temps, suivie par l'élimination de chlore pour former les mono et les di CPs.

Les résultats de la dégradation photo-catalytique représentés dans les figures précédentes montrent que le ZnO présente une photo-activité plus élevée, pour la dégradation des chlorophénols, que le dioxyde de titane (P25 ou anatase).

Hsin-Hung Ou et al (2006) ont trouvé que le photocatalyseur (ZnO) a une activité 1,9 fois supérieure à celle du TiO₂, qui est le photocatalyseur de référence, à pH 7 et presque une activité trois fois plus que TiO₂ à pH 11. On conclut que ZnO est un bon photocatalyseur pour la dégradation des CPs dans les milieux neutres et alcalins.

L'influence de la basicité des chlorophénols sur les constantes de vitesse (k) de leur dégradation est étudiée selon l'équation (82) qui représente la corrélation de Brønsted et les résultats sont représentés sur le tableau et la figure (VI.7).

Chapitre IV : Comparaison entre les différents POA appliqués sur les CPs étudiés

Tableau.IV.7 : Valeurs de logarithme (k) et pK_a pour des CPs étudiés pour le procédé (UV/ZnO).

	<i>pKa</i>	<i>Log (k) (UV/ZnO)</i>
<i>4-CP</i>	9.41	-1.2168
<i>2,4-DCP</i>	7.85	-1.1438
<i>2,4,6-TCP</i>	6.15	-1.02687

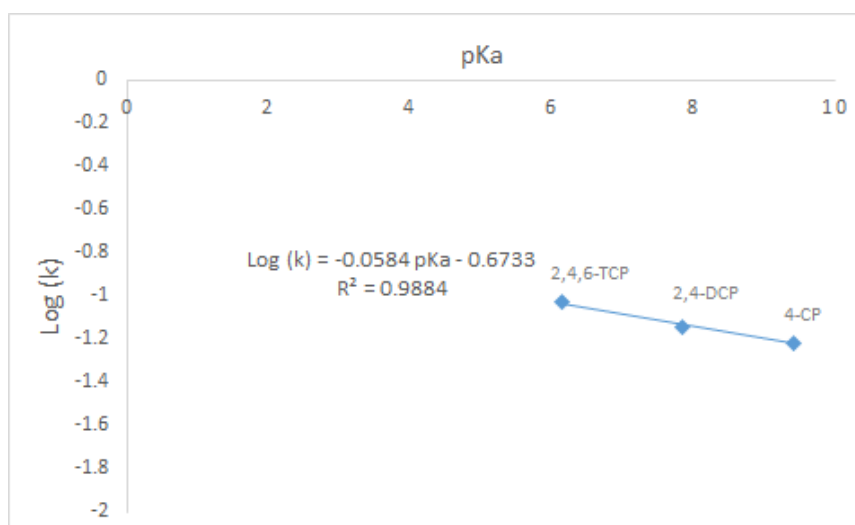


Figure IV. 7 : Corrélation de Brønsted pour les procédés (UV/ZnO).

[CP] = 10 mg/L, pH de milieu, [ZnO] = 0,5 g/L, V = 300 ml, T ambiante.

La figure (IV.7) montre qu'il y a une corrélation linéaire entre les vitesses de dégradation (k), et les pK_a des diverses chlorophénols utilisées. On remarque que les valeurs de Log (k) diminuent parallèlement avec l'augmentation de la basicité des chlorophénols.

VI.4. COMPARAISON ENTRE LES PROCÉDES ULTRASONIQUE

Une comparaison entre la dégradation du 4-CP, du 2,4-DCP et du 2,4,6-TCP par la sonolyse directe est indiqué sur la figure (IV.8).

Chapitre IV : Comparaison entre les différents POA appliqués sur les CPs étudiés

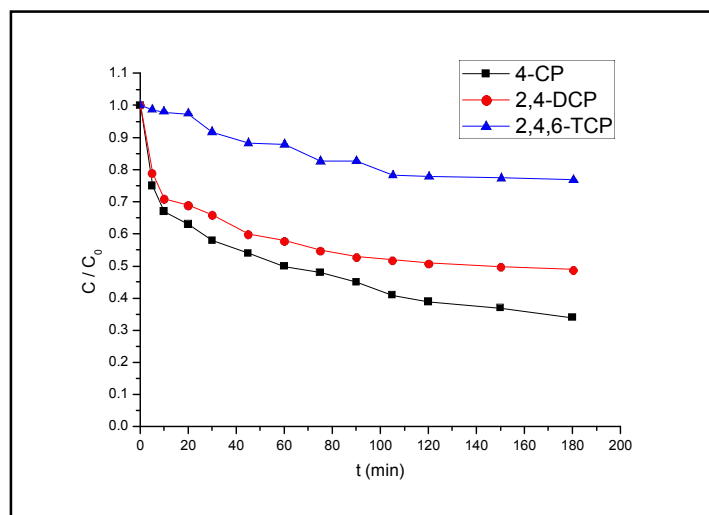


Figure .IV.8 : Comparaison entre la dégradation du 4-CP, du 2,4-DCP et du 2,4,6-TCP par la sonolyse directe.

La figure (IV.8) montre que la décomposition des CPs étudiés était principalement en fonction de la teneur totale en chlore dans le substrat. Plus la teneur en chlore augmente dans le substrat, plus le taux de dégradation diminue.

Le tableau (VI.8) montre le rendement et la cinétique de dégradation des CPs par la sonolyse seul.

Tableau .IV.8 : Le rendement et la cinétique de dégradation des CPs par le procédé US seul :

<i>Le polluant</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
4-CP	66 %	0.0537	0.9255
2,4-DCP	51 %	0.047	0.9302
2,4,6-TCP	23 %	0.0125	0.9777

Le tableau ci-dessus montre que la vitesse initiale de dégradation des CPs par ce procédé croît avec la diminution du nombre de chlore attachés avec l'anneau aromatique.

Au fur à mesure que la chloration de l'anneau aromatique augmente, une grande quantité des radicaux HO[·], par conséquent une énergie plus élevée des US, est employée dans la dégradation des CPs en composés moins nocifs ou en une minéralisation complète.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'application des différents POA ont été réalisées pour la dégradation des CPs choisis dans ce travail et les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'irradiation UV seule peut dégrader les CPs, bien qu'à des vitesses très lentes, mais ne peut pas les minéraliser. La vitesse de photolyse des chlorophénols dépend du pH de milieu réactionnel et de la structure de la molécule, en particulier le positionnement de l'atome de chlore par rapport au groupe hydroxyle.
- Les chlorophénols absorbent fortement dans une gamme des longueurs d'onde du rayonnement entre 230 et 300 nm.
- Le procédé utilisant les rayonnements UV couplés avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour détruire les dérivés des CPs, présents dans des solutions aqueuses diluées, a été démontré et la cinétique de dégradation des composés organiques a été déterminée. La combinaison de peroxyde d'hydrogène avec les irradiations UV améliore considérablement la vitesse de dégradation des CPs, mais nécessite encore des périodes de réaction relativement longues pour une minéralisation complète. Dans le procédé (UV/ H_2O_2), le rapport initial de l'oxydant par rapport à la concentration des chlorophénols est important et influe d'une manière significative sur la vitesse de réaction.

Pour une concentration de substrat initiale donnée, le rapport molaire ($R = 6$) donne la conversion maximale du substrat.

Les constantes de vitesse des réactions de photo-oxydation des CPs ont été estimées et sont de l'ordre de $0,06 \text{ min}^{-1}$ pour les substrats phénoliques étudiés dans ce travail.

- Les caractéristiques de décomposition des CPs par le réactif de Fenton ont été étudiées. La décomposition s'est déroulée rapidement à un pH 3 au début de la réaction, cette décomposition rapide avait tendance à ralentir significativement quelques minutes après le début de la réaction. L'apparition de la phase lente de la décomposition a été principalement attribuée à l'appauvrissement en Fe^{2+} causé par la formation des complexes organiques de fer, tandis que l'étendue de l'oxydation était limitée par le peroxyde d'hydrogène.

Conclusion générale

- Le procédé photo-Fenton conduit à des taux d'élimination et de minéralisation photochimique plus élevés pour les CPs en des temps de réaction plus courts par rapport aux autres procédés.
- Le taux d'oxydation dans les procédés UV, UV/H₂O₂, Fenton et photo-Fenton a été influencé par de nombreux facteurs, tels que le pH initial, la concentration initiale en CP, la quantité de peroxyde d'hydrogène et de sel de fer ajoutés.
- La photocatalyse hétérogène est une combinaison d'un catalyseur semi-conducteur avec une source de lumière, artificielle ou naturelle.
Les procédés photocatalytiques ont montré des taux de dégradation plus élevés que d'autres POA, pour le traitement de la plupart des CPs étudiés. Cependant, la photocatalyse présente également certains avantages par rapport aux autres POA, car aucun oxydant n'est consommé pendant l'oxydation et ne nécessite aucune séparation supplémentaire après la réaction (comme dans le cas des processus de type Fenton, où les ions Fe²⁺ sont dissous dans le milieu pendant la réaction).
- La photocatalyse solaire se veut une percée importante dans la mise en œuvre des procédés solaires. Cette technologie peut détruire un grand nombre des polluants organiques persistants dans l'environnement.
- Notre étude a rapporté une décontamination efficace des CPs en présence de l'oxyde de Zinc (ZnO). L'élimination photocatalytique des CPs par ce semi-conducteur ne nécessite que 75 min de photolyse pour dégrader complètement le 2,4,6-TCP, lorsque le procédé est opéré à des doses initiales des CPs égale à 10 mg/L et une concentration de ZnO égale à 0,5 g/L. Ce temps de photolyse augmente par la diminution du degré de chloration.
La cinétique de dégradation photocatalytique montre un accord assez satisfaisant avec l'équation déterminée par Gabor Lente.
- Le photocatalyseur NHZr, que nous avons préparé, a montré une grande capacité à minéraliser le polluant sélectionné, le 2,4,6-TCP, sous irradiation UV. 98% du polluant a été détruit et 96% d'abattement de DCO ont été atteints après 180 min de photodégradation. Ce photocatalyseur présente des bonnes caractéristiques, telles que

Conclusion générale

sa composition qui dans sa majorité dépend d'un produit naturel qui est l'hématite, ce composé est accessible et présent en grande quantité en Algérie, sa grande surface spécifique, environ 324 m²/g, et sa viabilité de recyclage. Ces facteurs peuvent classer le NHZr comme un bon photocatalyseur qui peut donner une meilleure dégradation aux produits persistants.

- La dégradation par les ultrasons s'avère d'être une technologie prometteuse pour la dégradation de divers composants organiques en solution aqueuse. La dégradation par voie sono-chimique est généralement faible et la minéralisation complète n'est pas réalisée dans la dégradation des CPs. L'efficacité d'oxydation des radicaux HO[·] est limitée par les taux de leur génération et leur durée de vie après génération. Au lieu d'augmenter l'apport d'énergie dans ce procédé, qui n'est pas économiquement favorable, nous avons couplé les US avec d'autres POA pour fournir une efficacité plus élevée.
- Grâce au couplage des POA ou à l'ajout de différents types d'additifs, ainsi qu'à un fonctionnement dans des conditions optimisées, la concentration des radicaux réactifs peut être maintenue à des niveaux élevés et par conséquent dégrader efficacement le polluant ciblé.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

Abdeslam Et Taouil. Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs. Thèse de doctorat soutenue publiquement le 30 septembre 2011. Université de Franche-Comté, France

Adrienn Simon, Csaba Ballai, Gábor Lente, István Fábrián. Structure–reactivity relationships and substituent effect additivity. *NewJ. Chem* 35, 235-241 (2011)

Akın Karci, Idil Arslan-Alaton, Tugba Olmez-Hanci, Miray Bekbolet. Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 230, 65–73 (2012)

A. Nezamzadeh-Ejhi, S. Khorsandi. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. *J. Ind. Eng. Chem* 20, 937-946 (2014)

Anne-Pascale Durand, Robert G. Brown, David Worrall, Francis Wilkinson. A nanosecond laser flash photolysis study of aqueous 4-chlorophenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 96, 35-43 (1996)

A. Ouardaoui, D. M. Martino, C. A. Steren, And H. Van Willigen. FT-EPR and HPLC Study of the Mechanism Of 4-Chlorophenol Photolysis. *Appl. Magn. Reson.* 13, 275-284 (1997)

A. Pichard, m. Bisson, j. Bureau, r. Dujardin, g. Lacroix, j.p. lefevre, D. Oberson- geneste, M.P. Strub, S. Tissot. 2,4-dichlorophénol. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS –DRC-01-25590-00DF297. Dernière mise à jour : 25/05/2005

A. Pichard, m. Bisson, S. Joachim, G. Lacroix, S. Leveque, J.P. Lefevre - L. Malleret, D. Oberson, M.P. Strub. 2,4,6-trichlorophénol. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS–DRC-01-25590 01DR034. Dernière mise à jour : 07/06/2005

Atul B. Lavand, Yuvraj S. Malghe. Nano sized C-doped TiO₂ as a visible-light photocatalyst for the degradation of 2,4,6-trichlorophenol. *Adv. Mater. Lett.* 6 (8), 695-700 (2015)

Beltran FJ, Ovejero G, Rivas J. Oxidation of poly-nuclear aromatic hydrocarbon in water by UV radiation in combination with hydrogen peroxide. *Ind Eng Chem Res* 35, 883-889 (1996)

Bifen Gao, Yong Joo Kim, Ashok Kumar Chakraborty, Wan In Lee, Efficient decomposition of organic compounds with FeTiO₃/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental.* 83, 202–207 (2008)

B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe. What is Degussa (Evonik) P25 Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan* (2010)

Brillas E, Mur E, Sauleda R, Sánchez L, Peral J, Domènech X, Casado J. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 16, 31-42 (1998)

Références bibliographiques

Bum gun kwon¹, Dong Soo Lee, Namgoo Kang, Jeyong Yoon. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 9, 2110-2118 (1999)

Chao Huang, Mu-Tan Luo, Xue-Fang Chen, Lian Xiong, Xiao-Mei Li, Xin-De Chen, Recent advances and industrial viewpoint for biological treatment of wastewaters by oleaginous microorganisms. *Bioresource Technology*, 232, 398-407 (2017)

Cheick Tidiane Tandia. Contrôle et suivi de la qualité des eaux usées protocole de détermination des paramètres physico-chimiques et bactériologiques. Centre régional pour l'eau potable et L'assainissement à faible coût ; centre collaborant de l'OMS. CREPA 2007

Christian Petrier, Bernard David, Serge Laguian. Ultrasonic degradation at 20 khz and 500 khz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: preliminary results. *Chemosphere*, Vol. 32, No. 9, 1709-1718 (1996)

Chunde Wu, Xinhui Liu, Dongbin Wei, Jinchu Fan, Liansheng Wang, Photosonochemical degradation of phenol in water. *Wat. Res.* 35, No. 16, 3927–3933 (2001)

Collin G. Joseph, Gianluca Li Puma, Awang Bono, Yun Hin Taufiq-Yap, Duduku Krishnaiah. Operating parameters and synergistic effects of combining ultrasound and ultraviolet irradiation in the degradation of 2,4,6-trichlorophenol. *Desalination* 276, 303–309 (2011)

C. Pétrier, A. Francony. Ultrasonic wastewater treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 4, 295-300 (1997)

C. Schummer, M. Sadiki, P. Mirabel, M. Millet. Analysis of t-Butyldimethylsilyl Derivatives of Chlorophenols in the Atmosphere of Urban and Rural Areas in East of France. *Chromatographia*. 63, 189-195 (2006)

C.Y. Kwan, W. Chu, A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photo-oxidation. *Water Research* 38, 4213–4221 (2004)

Décision n° 2455/2001/ce du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001 Etablissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE. *Journal officiel des Communautés européennes*, 331, 1- 5 (2001)

Delia Teresa Sponza, Rukiye Oztekin. Ciproxin removal from a raw wastewater by nano bentonite-ZnO: comparison of adsorption and photooxidation processes. *Recent Adv. Environ. Biol.* ISBN: 978-1- 61804-259-0 (2014)

Didier Robert, Sixto Malato. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *The Science of the Total Environment*. 291 (2002) 85–97

Dongmei Fu, Yanrong Peng, Renhua Liu, Feifang Zhang, Xinmiao Liang. Concurrent destruction strategy: NaNO₂-catalyzed, trichlorophenol-coupled degradation of p-nitrophenol using molecular oxygen. *Chemosphere* 75, 701–706 (2009)

Références bibliographiques

Duduku Krishnaiah, S.M. Anisuzzaman, Awang Bono, Rosalam Sarbatly. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) onto activated carbon. *Journal of King Saud University – Science*. 25, 251–255 (2013)

Ebru Ç. Çatalkaya, Ulusoy Bali, Füsün Şengül, Photochemical Degradation and Mineralization of 4-Chlorophenol. *Environ Sci & Pollut Res*. 10 (2), 113 - 120 (2003)

E. Lipczynska-Kochany, J.R. Bolton. Flash photolysis-HPLC method applied to the study of photodegradation reactions. *J. Chem.Soc., Chem Commun*, 1596-1597 (1990)

E. Lipczynska-Kochany, J.R. Bolton. Flash photolysis/HPLC method for studying the sequence of photochemical reactions: applications to 4-chlorophenol in aerated aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 58, 315-322 (1991)

Emilie STEINER. Relaxométrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieux poreux. Thèse de doctorat soutenue publiquement le 18 novembre 2011. Université Henri Poincaré-Nancy I.

Fatima Zahra SAIDI. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de magister soutenue publiquement en 2013. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen

F.B. Li, X.Z. Li, C.S. Liu, T.X. Liu. Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation *Journal of Hazardous Materials* 149, 199–207 (2007)

F. Javier Benitez, Jesus Beltran-Heredia, Juan L. Acero, F. Javier Rubio. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere* 41 (2000) 1271-1277. F.Z Choumane, B. Benguella. Removal of acetamiprid from aqueous solutions with low-cost sorbents. *J. Desalin. Wat. Treat* 57 (2016) 419-430

Fouad Guenfoud. Elimination du Vert Malachite par des procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat soutenue publiquement en 2015. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen

Gábor Lente. Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology. The Dynamics of Complex Reaction Networks. Springer Briefs in Molecular Science. ISBN 978-3-319-15481-7 (2015)

Gábor. Lente, J.H. Espenson. A kinetic study of the early steps in the oxidation of chlorophenols by hydrogen peroxide catalyzed by a water-soluble iron (III) porphyrin. *New. J. Chem* 28, 847-852 (2004)

Gang Liu, Quan Deng, Hongqiang Wang, Dickon H. L. Ng, Mingguang Kong, Weiping Caia, Guozhong Wang. Micro/nanostructured α -Fe₂O₃ spheres: synthesis, characterization, and structurally enhanced visible-light photocatalytic activity. *J. Mater. Chem*, 22, 9704-9713 (2012)

George V. Buxton, Clive L. Greenstock, w. Phillip Helman and Alberta B. Ross. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (\cdot OH/ \cdot O \cdot) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17, No.2, 513-886 (1988)

Références bibliographiques

Gogate, Aniruddha B. Pandit. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research* 8, 553–597 (2004)

Gu Y, Zhao X, Li Y, Liu Y, Wang Y, Li Z. Effect of nano-Fe₂O₃ additions on wettability and interfacial intermetallic growth of low-Ag content Sn–Ag–Cu solders on Cu substrates. *Journal of Alloys and Compounds* 627, 39-47 (2015)

Guettaia Djalila, Elimination de deux polluants organiques, la Bisphénol-A et l'Ibuprofène, par des procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat soutenue publiquement le 17/12/ 2017. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen

Guo-Ying Zhang, Yan Feng, Yan-Yan Xu, Dong-Zhao Gao, Ya-Qiu Sun. Controlled synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ nanorods and visible light photocatalytic property. *Materials Research Bulletin* 47, 625–630 (2012)

Hadis Bashiri, Marzieh Rafiee, Kinetic Monte Carlo simulation of 2,4,6-trichloro phenol ozonation in the presence of ZnO nanocatalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*. 20, 474–479 (2016)

Hafida Gaffour, Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat soutenue publiquement le 17/12/ 2016. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen

Herrmann JM, Guillard C, Pichat P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalys Today* 17, 7-20 (1993)

Hilal S. Wahab, Thomas Bredow, Salah M. Aliwi. Computational modeling of the adsorption and photodegradation of 4-chlorophenol on anatase TiO₂ particles. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* 863, 84–90 (2008)

Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev* 95, 69-96 (1995)

Hsin-Hung Ou, Shang-Lien Lo, Chung-Hsin Wu, Exploring the interparticle electron transfer process in the photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol. *Journal of Hazardous Materials B137*. 1362–1370 (2006)

I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the Total Environment* 409, 4141–4166 (2011)

Jagannathan Madhavan, Franz Grieser, Muthupandian Ashokkumar. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials* 178, 202–208 (2010)

Jean-Luc Gardette. Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*. PE 3 762, 1- 15

Jiao Zhang, Deqi Liu, Wenjuan Bian, Xihua Chen. Degradation of 2,4-dichlorophenol by pulsed high voltage discharge in water. *Desalination* 304, 49–56 (2012)

Références bibliographiques

Ji H, Chang F, Hu X, Qin W, Shen J. Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol over g-C₃N₄ under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* 218, 183-190 (2013)

J.J. Wu, J.S. Yang, M. Muruganandham, C.C. Wu. The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology* 62 39–46 (2008)

Johannes Staehelin, Jurg HolgnQ. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 676-681(1982)

Kikuo Yoshida, Tadayoshi Shigeoka, Fumio yamauchi, Evaluation of aquatic environmental fate of 2,4,6-trichlorophenol with k mathematical model. *Chemosphere*, 16, 2531–2544 (1987)

Krzysztof Barbusinski, Katarzyna Kalemba, Damian Kasperczyk, Krzysztof Urbaniec, Violetta Kozik, Biological methods for odor treatment - a review. *Journal of Cleaner Production*, 152, 223-241 (2017)

Les chlorophénols. 1-6 Février 1987

L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials* 162, 588–606 (2009)

Loïc Hallez. Caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés à la sonochimie : application à l'irradiation de polymères. Thèse de doctorat soutenue publiquement le 12 mai 2009. Université de Franche-Comté. France

Luzvisminda M. Bellotindos, An-Tzu Chang, Ming-Chun Lu, Degradation of acetaminophen by different Fenton processes. *Desalination and Water Treatment*. 56, 1372-1378 (2015)

M.A. Mahadik, S.S. Shinde, V.S. Mohite, S.S. Kumbhar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure, V. Ganesan, J. Nayak, S.R. Barman, C.H. Bhosale. Visible light catalysis of rhodamine B using nanostructured Fe₂O₃, TiO₂ and TiO₂/Fe₂O₃ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 133, 90-98 (2014)

Man Gu Kang, Hyea Sun Jung, Kang-Jin Kim, Effect of chloride ions on 4-chlorophenol photodegradation in the absence and presence of titanium silicalite-2. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136, 117–123 (2000)

Marcel CAUDE, Alain JARDY. Méthodes Chromatographiques. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, PE 1 445, 1- 6

Marina Trapido, Taavo Tenno, Anna Goi, Niina Dulova, Eneliis Kattel, Deniss Klauson, Kati Klein, Toomas Tenno, Marika Viisimaa, Bio-recalcitrant pollutants removal from wastewater with combination of the Fenton treatment and biological oxidation. *Journal of Water Process Engineering*. 16, 277–282 (2017)

Marianna Czaplicka, Review Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials B134*, 45–59 (2006)

Références bibliographiques

Marja T. Virtanen and Marja-Liisa Hattula, The fate of 2,4,6-trichlorophenol in an aquatic continuous-flow system. *Chemosphere*. 11, No.7, 641-649 (1982)

Mas D, Pichat P, Guillard C, Luck F. Removal of Monochloroacetic Acid in Water by Advanced Oxidation Based on Ozonation in the Presence of TiO₂ Irradiated at $\lambda > 340$ nm. *Ozone : Science and Engineering*. 27, 311-316 (2014)

M. Bouchard-Abouchacra, Evaluation des capacités de la microscopie Raman dans la caractérisation minéralogique et physico-chimique de matériaux Archéologiques : Métaux, vitraux & Pigments. Thèse de doctorat soutenue le 5 décembre 2001, Muséum National d'Histoire Naturelle à Paris

Miléna LAPERTOT. A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process. Thèse de doctorat soutenue publiquement le 23 juin 2006. Université de Dijon, France

Mohammad Hossein Rasoulifarda, Seyed Mohammad-Mahdi Doust Mohammadi, Azam Heidari, Gholam Hossein Shahverdizadeh, Photocatalytic degradation of acid red 14 from contaminated water using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass beads activated by UV/ peroxydisulfate. *Desalination and Water Treatment*. 52, 5479–5484 (2014)

Mohamed Houari, Mohamed Saidi, Djamel Tabet, Pierre Pichat, Hussein Khalaf. The Removal of 4-chlorophenol and Dichloroacetic Acid in Water Using Ti-, Zr- and Ti/Zr-Pillared Bentonites as Photocatalyst. *American Journal of Applied Sciences* 2 (7): 1136-1140 (2005)

Montaser Y. Ghaly, Georg Härtel, Roland Mayer, Roland Haseneder. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management* 21, 41-47 (2001)

M. Pérez-Moya, M. Graells, P. Buenestado, H.D. Mansilla, A comparative study on the empirical modeling of photo-Fenton treatment process performance. *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 313 – 323 (2008)

M.S. Bloomfield. A rapid and precise assay for peroxide as 'active oxygen' in products, by flow injection analysis in a high-pressure system with spectrophotometric detection. *Talanta* 64, 1175–1182 (2004)

Mukesh Goel, Jean-Marc Chovelon, Corinne Ferronato, Remy Bayard, T.R. Sreekrishnan, The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology*. 98, 1-6 (2010)

Muthupandian Ashokkumar, K. Vinodgopal, Franz Grieser. Sonoluminescence Quenching in Aqueous Solutions Containing Weak Organic Acids and Bases and Its Relevance to Sonochemistry. *J. Phys. Chem. B*, 104 (27), 6447–6451 (2000)

M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 37, 1215–1221 (1999)

Références bibliographiques

- M. Vinita, R. Praveena Juliya Dorathi, K. Palanivelu. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol by photo Fenton's like method using nano heterogeneous catalytic ferric ion. *Solar Energy* 84, 1613–1618 (2010)
- N. Belas Belaribi, M. Semcha et L. Laoufi. Influence de la pouzzolane de Beni-saf sur les caractéristiques mécaniques des bétons. *Can. J. Civ. Eng.* 30: 580–584 (2003)
- N. Elguesmi, r. Goumont, t. Boubaker. Mécanisme réactionnel et corrélations structure-réactivité des anilines para-x substituées dans les réactions de S_NAr . *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 9, 97-107 (2007)
- Nigel Graham, Wei Chu, Catherine Lau. Observations of 2,4,6-trichlorophenol degradation by ozone. *Chemosphere* 51, 237–243 (2003)
- Nitin K. Chaudhari, Min-Sik Kim, Tae-Sung Bae, Jong-Sung Yu. Hematite (α - Fe_2O_3) nanoparticles on vulcan carbon as an ultrahigh capacity anode material in lithium ion battery. *Electrochimica Acta* 114, 60–67 (2013)
- N.M. Khalil, M.M.S. Wahsh, Elhadi E. Saad. Hydrothermal extraction of α - Fe_2O_3 nanocrystallite from hematite ore. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1214-1218 (2015)
- Nuket Kartal Temel, Münevver Sökmen, New catalyst systems for the degradation of chlorophenols. *Desalination* 281, 209–214 (2011)
- O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698 (1993)
- Oualid Hamdaoui, Emmanuel Naffrechoux. Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 981–987 (2008)
- Parvin Gharbani, Ali Mehrizad, Heterogeneous catalytic ozonation process for removal of 4-chloro-2-nitrophenol from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18, 601–605 (2014)
- Pawara RC, Pyo Y, Ahn SH, Lee CS. Photoelectrochemical properties and photodegradation of organic pollutants using hematite hybrids modified by gold nanoparticles and graphitic carbon nitride. *Applied Catalysis B: Environmental* 176-177: 654-666 (2015)
- Praveen Kumar, Poonam Sharma, Rohit Shrivastav, Sahab Dass, Vibha R. Satsangi. Electrodeposited zirconium-doped α - Fe_2O_3 thin film for photoelectrochemical water splitting. *International journal of hydrogen energy* 36, 2777-2784 (2011)
- Praveena Juliya Dorathi. Ranjit, Kandasany Palanivelu, Chang-Soo Lee. Degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method. *Korean J. Chem. Eng.*, 25(1), 112-117 (2008)

Références bibliographiques

P. Saritha, D. Samuel Suman Raj, C. Aparna, P. Nalini Vijaya Laxmi, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu. Degradative Oxidation of 2,4,6 Trichlorophenol Using Advanced Oxidation Processes – A Comparative Study. *Water Air Soil Pollut* 200:169–179 (2009)

Qian Li, Juncao Bian, Ning Zhang, Dickon H.L. Ng. Loading Ni(OH)₂ on the Ti-doped hematite photoanode for photo-electrochemical water splitting. *Electrochimica Acta* 155, 383–390 (2015)

Rajendra C. Pawar, Danee Cho, Caroline S. Lee. Fabrication of nanocomposite photocatalysts from zinc oxide nanostructures and reduced graphene oxide. *Current Applied Physics* 13, 50–57 (2013)

R. J. Kieber, G. R. Helz. Two-Method Verification of Hydrogen Peroxide Determinations in Natural Waters. *Analytical Chemistry*, vol. 58, 2312–2315 (1986)

Roberto Andreatti, Ilaria Di Somma, Raffaele Marotta, Gabriele Pinto, Antonino Pollio, Danilo Spasiano. Oxidation of 2,4-dichlorophenol and 3,4-dichlorophenol by means of Fe(III)-homogeneous photocatalysis and algal toxicity assessment of the treated solutions. *Water research* 45, 2038–2048 (2011)

Roser Sauleda, Enric Brillas. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe₂C and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental* 29, 135–145 (2001)

Santiago Esplugas, Jaime Giménez, Sandra Contreras, Esther Pascual, Miguel Rodríguez. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, 1034–1042 (2002)

Saritha P, Raj DSS, Aparna C, Laxmi P NV, Himabindu V, Anjaneyulu Y. Degradative Oxidation of 2,4,6 Trichlorophenol Using Advanced Oxidation Processes – A Comparative Study. *Water Air Soil Pollut.* 200, 169–179 (2009)

Satoshi Horikoshi, Atsushi Tokunaga, Natsuko Watanabe, Hisao Hidaka, Nick Serpone. Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique IX. Peculiar hydrolytic and co-catalytic effects of platinum on the TiO₂ photocatalyzed degradation of the 4-chlorophenol toxin in a microwave radiation field. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 177, 129–143 (2006)

Serge Chiron, Amadeo Fernandez-Alba, Antonio Rodriguez, Eloy Garcia-Calvo, Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Wat. Res.* 34, No. 2, 366–377 (2000)

Sergi Garcia-Segura, Enric Brillas, Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* 31, 1–35 (2017)

Shih-Chen Lo, Cheng-Fang Lin, Chung-Hsin Wu, Pin-Hung Hsieh. Capability of coupled CdSe/TiO₂ for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Hazardous Materials* B114, 183–190 (2004)

Références bibliographiques

Stephen Brunauer, P. H. Emmett, Edward Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Contribution from the bureau of chemistry, sons, and georgew Washington University, 309-319 (1938)

Suranjana Chaliha, Krishna Gopal Bhattacharyya. Wet oxidative method for removal of 2,4,6-trichlorophenol in water using Fe(III), Co(II), Ni(II) supported MCM41 catalysts. Journal of Hazardous Materials 150, 728–736 (2008)

Tanaka K, Capule MFV, Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. Chemical physics letters 187, 73-76 (1991)

T. Hiemstra, J.C.M De Wit, W.H Van Riemsdijk. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr) oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr) oxides. J. Colloid Interf. Sci. 133, 105-117 (1989)

Tingting Ge, Jiangyuan Han, Yongmei Qi, Xueyan Gu, Lin Ma, Chen Zhang, Sajid Naeem, Dejun Huang, The toxic effects of chlorophenols and associated mechanisms in fish. Aquatic Toxicology, 184, 78-93 (2017)

Umar Ibrahim Gaya, Abdul Halim Abdullah, Zulkarnain Zainal, Mohd Zobir Hussein. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions. Journal of Hazardous Materials 168, 57–63 (2009)

Umar Ibrahim Gaya, Abdul Halim Abdullah, Mohd Zobir Hussein, Zulkarnain Zainal. Photocatalytic removal of 2,4,6-trichlorophenol from water exploiting commercial ZnO powder. Desalination 263, 176–182 (2010)

WEN Jianping, LI Hongmei, BAI Jing, J IANG Yan. Biodegradation of 4-Chlorophenol by *Candida albicans* PDY-07 under Anaerobic Conditions. Chinese J. Chem. Eng., 14(6) 790-795 (2006)

Werner R. Haag, C. C. David Yao, Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants. Environ. Sci. Technol., 26, 1005-1013 (1992)

Winn-Jung Huang, Guor-Cheng Fang, Chun-Chen Wang. A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2,4,6-trichlorophenol in water. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 260, 45–51 (2005)

Xingwang Zhang, Lecheng Lei. Preparation of photocatalytic Fe₂O₃–TiO₂ coatings in one-step by metal organic chemical vapor deposition. Applied Surface Science 254, 2406–2412 (2008)

Yanfeng Gao, Yoshitake Masuda, Zifei Peng, Tetsu Yonezawa and Kunihiro Koumoto. Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution. J. Mater. Chem., 13, 608–613 (2003)

Yi Jiang, Christian Petrier, T. David Waite. Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. Ultrasonics Sonochemistry. 13, 415–422 (2006)

Références bibliographiques

Yingxun Du, Minghua Zhou, Lecheng Lei, Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials B136*, 859–865 (2006)

Yves Jannot, Isothermes de sorption: modèles et détermination. 1-16 (2008)

Zaier A., Meftah A., Jaber A.Y., Abdelaziz A.A., Aida M.S. Annealing effects on the structural, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique. *J. King Saud Univ.-Sci.* 27, 356–360 (2015)

Zhen Wu, Changlin Yu, Renyue Liu, Dionysios D. Dionysiou, Kai Yang, Chunying Wang, Hong Liu, Novel Fluorinated Bi₂MoO₆ Nanocrystals for Efficient Photocatalytic Removal of Water Organic Pollutants under Different Light Source Illumination. *Applied Catalysis B: Environmental.* 209, 1-11 (2017)

ملخص

تستخدم الكلوروفينولات على نطاق واسع في الصناعة الكيميائية كمبيدات وكمضادات للبكتيريا. هذه الملوثات العضوية يمكن أن تسبب العديد من الآثار السلبية على البيئة، حتى في مستويات منخفضة من التعرض. إن تطوير تكنولوجيات فعالة لمكافحة الملوثات العضوية الموجودة في مياه الصرف الصحي هو مشكلة رئيسية. وقد حاولت العديد من الدراسات أن تحلل هذه الملوثات من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تحليل القيود التي تسيطر على سرعة أكسدة الكلوروفينول من قبل مختلف عمليات الأكسدة المتقدمة في ظل الظروف المختلفة للتجارب: تركيز الملوثات، تركيز المحفز، ودرجة حموضة المحلول والنسبة (النسبة) = [المؤكسد] / [الكلوروفينول]. قبل الشروع في هذه الدراسة، تم تطوير أساليب تحليلية لتحديد نسبة تدهور وتمعدن الكلوروفينولات في المحلول المائي. وقد تم تحديد المواد الثانوية الناتجة خلال عملية التدهور باستعمال جهاز HPLC. كما تم تحديد تمعدن هذه الملوثات عن طريق قياس الطلب الكيميائي للأكسجين. تم تحديد سرعة التفاعل واقتراح قانون الحركة، صالح لمجموعة واسعة من المركبات.

كلمات المفتاح: كلوروفينول-عمليات الأكسدة المتقدمة-تدهور-تمعدن-الحركية.

Résumé

Les chlorophénols sont largement utilisés dans l'industrie chimique comme pesticides et antibactériens. Ces polluants organiques peuvent causer des effets néfastes sur les organismes aquatiques, même à faible taux d'exposition. Le développement des technologies efficaces pour lutter contre les polluants organiques, existant dans les eaux usées, est un problème important. De nombreux travaux ont tenté de dégrader ces polluants par des procédés d'oxydation avancés (POA).

L'objectif principal de ce travail est d'analyser les limitations cinétiques contrôlant l'oxydation des chlorophénols par différents procédés d'oxydation avancée, et cela dans des conditions opératoires diverses : concentration de polluant, concentration de catalyseur, pH de solution et le rapport ($R = \frac{[\text{oxydant}]}{[\text{CP}]}$). Au préalable à cette étude, des méthodes analytiques ont été développées pour déterminer la dégradation et la minéralisation des CPs en phase aqueuse. L'identification des sous-produits formés lors de la dégradation des CPs a été effectuée par HPLC. La minéralisation de ces polluants a été valorisée par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). La vitesse de la réaction a été effectuée et une loi cinétique a été proposée, valable dans une gamme étendue des compositions.

Mots-clés : Chlorophénol- Procédés d'Oxydation Avancés- Dégradation-Minéralisation-Cinétique.

Abstract

Chlorophenols are widely used in the chemical industry as pesticides and antibacterials. These organic pollutants can cause many adverse effects on aquatic organisms, even at low levels of exposure. The development of effective technologies to fight against organic pollutants, existing in wastewater, is an important problem. Many studies have attempted to degrade these pollutants by advanced oxidation processes (AOP).

The main of this work is to analyze the kinetic limitations controlling the oxidation of chlorophenols by various advanced oxidation processes under various operating conditions: pollutant concentration, catalyst concentration, pH of solution and the ratio ($R = \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{CP}]}$). Prior to this study, analytical methods were developed to determine the degradation and mineralization of CPs in aqueous phase. The identification of the by-products formed during the degradation of the CPs was carried out by HPLC. The mineralization of these pollutants was enhanced by measuring the chemical oxygen demand (COD). The kinetic of the reactions was carried out and a kinetic law was proposed, valid in a wide range of compositions.

Keywords: Chlorophenol - Advanced Oxidation Processes - Degradation - Mineralization - Kinetic.

*Photodegradation of 2,4,6-trichlorophenol
using natural hematite modified with
chloride of zirconium oxide*

**Hayet Benbachir, Hafida Gaffour &
Malika Mokhtari**

**Reaction Kinetics, Mechanisms and
Catalysis**

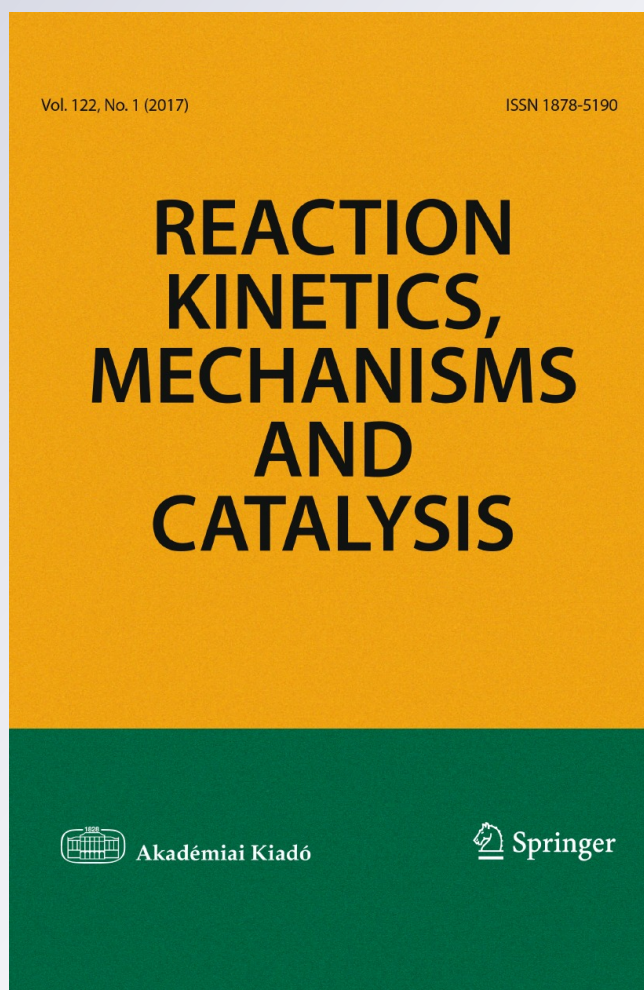
ISSN 1878-5190

Volume 122

Number 1

Reac Kinet Mech Cat (2017) 122:635-653

DOI 10.1007/s11144-017-1248-1



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Photodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using natural hematite modified with chloride of zirconium oxide

Hayet Benbachir¹ · Hafida Gaffour^{1,2} · Malika Mokhtari¹

Received: 27 July 2017 / Accepted: 13 August 2017 / Published online: 20 August 2017
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2017

Abstract The catalyst NHZr was synthesized using natural hematite and zirconium oxychloride. NHZr was characterized by FT-IR, BET and DRX. This catalyst was applied to photocatalyze 2,4,6-trichlorophenol degradation under UV254 nm irradiation. The effects of different parameters such as pH, catalyst concentration, pollutant concentration were studied. The results showed that 96% of 2,4,6-trichlorophenol was degraded in 180 min of treatment with optimum operating conditions of 0.5 g/l of photocatalyst, pH medium and 10 mg/l 2,4,6-trichlorophenol. COD elimination and hydrogen peroxide formation were also investigated. The kinetic results showed that photocatalytic reaction was pseudo-first order. The NHZr was manufactured by products that are readily available, easy to handle, effective on recalcitrant products and has a recyclable character, which gives great value to this photocatalyst.

Keywords 2,4,6-Trichloropheno · Photodegradation · Elimination · Photocatalyst · Hematite

Introduction

Chlorophenols are widely known in the environment and residues have been found even in the purest natural environments of Finland [1]. They cause serious environmental problems, due to their high toxicity, strong odor emission, persistence in the environment and carcinogenic properties [2]. They are toxic to

✉ Malika Mokhtari
mokhtarimalika@yahoo.fr

¹ Inorganic Chemistry and Environment Laboratory, University of Tlemcen, P.O. Box 119, 13000 Tlemcen, Algeria

² University of Adrar, 01000 Adrar, Algeria

aquatic life, plants and humans at low levels [3]. The bleaching of chemical pulp produces a broad range of chlorinated organic compounds, many of which are recalcitrant in the environment. The activated sludge treatment of sewage pulp mills effectively reduces the biological oxygen demand, but only partially removes organic halogen compounds [4].

Some chlorophenols are highly toxic to aquatic life, the toxicity varying widely depending upon the nature and degree of substitution of the ring by chlorine. In general, acute toxicity to aquatic organisms appears to increase directly with increasing degree of chlorination. The toxicity increases considerably with decreased pH of the water. In most cases, aquatic plants seem less sensitive than aquatic animals. The production of odors in water and the contamination of fish flesh have occurred even at extremely low concentrations. In some cases, toxic effects were probably caused by highly toxic dioxins and/or dibenzofurans reported in technical notes for some chlorophenols [1].

Chlorinated aromatic pesticides in the environment are a major problem because of their toxicity, persistence in the environment and their widespread use. The degradation of these compounds is possible through chemical processes, photochemical and biological processes, but most of these methods require long processing times and are difficult to apply in practical tests of elimination. [5].

The trichlorophenols (TCPs) and their sodium salts are chemicals widely used in the industry as fungicides, bactericides and as intermediates for the manufacture of herbicides as pesticides. They are used for wood preservation and in the paper industry. Due to their application, trichlorophenols are environmental chemicals and are found in surface waters [6]. TCPs tend to accumulate in the lipid tissues of several organisms, they are mutagenic or co-mutagenic, and have been linked to cancer in animals, producing lymphomas and leukemia after eating contaminated water or food [7]. For these reasons, many of them were included in environmental legislation. The European Economic Community (EEC) has included the TCP in its directive 76/464 on hazardous substances released into the aquatic environment and the list of priority pollutants of the US EPA [8].

2,4,6-Trichlorophenol (2,4,6-TCP) was chosen as the model compound in this study, due to the resistant organochlorine compounds in aqueous systems, it is necessary to convert into harmless species [9, 10]. 2,4,6-TCP contains three chlorine atoms (at positions 2,4 and 6) attached to the phenolic ring. It is normally found in industrial wastewater such as from the pharmaceutical, paint, pesticides, wood and paper industries as well as the water disinfection process [11]. Since the pK_a (negative log of acid dissociation constant) of TCP is about 6.15 [12], two types of species of TCP, non-ionized phenol and ionized phenolate anion exist in natural aquatic environments. Therefore, the fate of TCP in aquatic environments is expected to depend on the pH of the aquatic systems, as the equilibrium constants and the rate constants for the transfer and transformation processes are very different in the two species [13].

Binding stable carbon-chlorine and position of the chlorine atoms to the hydroxyl group are responsible for, their carcinogenic properties, toxicity, their structural stability and persistence in the environment, which makes the removal of 2,4,6-TCP very difficult in the environment [11].

Various processing techniques, including chemical oxidation, adsorption, biological degradation, nanofiltration, chlorination, electrocoagulation and advanced oxidation process (AOP) were developed for the remediation of chlorinated phenols from aquatic systems based on thermal, chemical, physico-chemical or biological foundations [10, 14]. However, these techniques have certain disadvantages; for example, the active carbon adsorption technique based on phase transfer and does not decompose the pollutant. In the technique of biological treatment, microbes are used to degrade chlorinated phenols, however, this technique is ineffective because chlorinated phenols are resistant to biodegradation within an acceptable period and tend to accumulate in sediment. The chemical oxidation technique is unable to oxidize all organic pollutants. The AOPs methods are widely studied for the degradation of pollutants because of their low cost and their potential to remove organic pollutants from wastewater. The major advantage of these techniques is the complete degradation of organic matter in harmless CO_2 and H_2O [15].

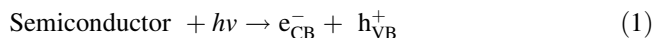
The AOPs are based on the generation and use of powerful hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) by means of chemical, photochemical or photocatalytic methods (Fenton, photo-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV/O_3 , UV/TiO_2) [2].

Because of the limited light absorption of chlorophenols (which all form colorless solutions), their direct photolysis was a lot less intensely investigated. Pino-Chamorro et al. reported a detailed kinetic study on the photochemical reaction of 2,4,6-trichlorophenol, which has the widest industrial applications and is the most important among the chlorophenols [16].

The use of chemical catalysts to convert recalcitrant pollutants into molecules that are more degradable by microorganisms could be beneficial. The catalytic oxidation of polychlorinated phenols by H_2O_2 is a very efficient method; these catalysts supported on ion-exchange resins provide better catalytic activity and stability in TCP or pentachlorophenol (PCP) oxidation than the corresponding soluble phthalocyanine catalysts and may be recycled several times without significant loss of catalytic activity [17]. TCP can be converted by this system catalytic to CO_2 , CO, chlorinated and non-chlorinated maleic and fumaric acids and several oxidatively coupled species containing multiple Cl atoms [18, 19]. This catalytic system is limited by the relatively low activity in the use of H_2O_2 and the current lack of large-scale manufacturing procedures for these biomimetic catalysts [17].

The photocatalytic oxidation represents an efficient, simple and safe technique. Thus, photocatalysis of chlorinated compounds can be carried out under standard conditions for temperature and pressure and over a wide range of concentrations. In addition, many highly toxic chlorinated compounds can be transformed into harmless or much less toxic reaction by-products according to this method [20].

The photocatalysis mechanism consists of ejecting an electron (e_{CB}^-) promoted from the valence band (VB) into the conduction band (CB), generating a positive charge or hole (h_{VB}^+) according to Eq. (1). The band gap related to the light irradiation used [21].



The hole (h_{VB}^+) can oxidize organic compounds directly or react with electron donors such as water to form $\cdot\text{OH}$ radicals, which in turn react with pollutants such as chlorophenols, dyes and other pollutants [22]. The electron e_{CB}^- can react with O_2 adsorbed to form the peroxide radical O_2^- . This technique has significant advantages, including non-toxicity, no secondary pollution, low cost and extensive mineralization [21].

Nevertheless, this technique is limited by the lack of detailed knowledge of the design and operation of large-scale reactor processes in accordance with this principle. In addition, these processes are very expensive compared to other water and wastewater treatment processes. The cost includes the cost of equipment and energy required to complete the process [22].

Between the different inorganic materials, hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) as an n-type semiconductor attracted much attention from researchers in various fields due to its low cost, non-toxicity, high stability in neutral and alkaline electrolyte in ambient conditions, the high abundance and the standard appropriate band gap (1.9–2.2 eV) [23–26]. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is widely used in catalysts, water fractionation, biomedicine, pigmentation, gas detection, conversion of solar energy, photo-oxidation, ceramic moisture sensors, purification, lithium-ion battery and raw material for the synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) [27, 28].

In our work, hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nano-crystallites, which were extracted from the raw material of the Beni-Saf ore (Algeria) using a simple chemical method to extract it was coupled with the zirconium oxychloride to obtain a mixture of oxides.

Experimental

Reagents and solutions used

2,4,6-Trichlorophenol (2,4,6-TCP 98%), 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP 99%) and 2-chlorophenol (2-CP 99%) were purchased from Aldrich, while 4-chlorophenol (4-CP $\geq 98\%$) was obtained from Fluka. Hydroquinone (HQ $\geq 99.5\%$), para-benzoquinone (BQ 98%), catechol (CC) (99%), chloro-hydroquinone (99%) and 4-hydroxybenzoic acid (99%) were obtained from Sigma Aldrich. Zirconium(IV) oxychloride octahydrate ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \geq 99.5\%$) was obtained from Sigma-Aldrich, iron(III) oxide (Fe_2O_3 97%) were purchased from Riedel-de Haën. Acetonitrile (ACN) for HPLC-Super gradient, water <30 ppm, $\geq 99.9\%$ was obtained from Sigma Aldrich. Sodium hydroxide ($\text{NaOH} \geq 98\%$) and sulfuric acid (H_2SO_4 95–97%) were obtained from Sigma-Aldrich. Potassium dichromate ($\geq 99.5\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), mercury(II) sulfate ($\text{HgSO}_4 \geq 99\%$) and potassium iodide (KI 99–100.5%) were obtained from Sigma-Aldrich, ammonium heptamolibdate tetrahydrate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99%) was purchased from Merck. Natural hematite (NH) was provided by Gaffour H and al [29]. For all experiments, the solutions were prepared using pure water by mili-Q, Millipore.

Synthesis and characterization of catalyst NHZr

NHZr catalyst preparation

Applying a modified protocol of photocatalyst synthesis, 1 g of natural hematite presented in the previous study of TiNHB by H. Gaffour and al was added to the mixture of 1.07 g $ZrOCl_2$, 10 ml H_2SO_4 (diluted) and 100 ml ethanol (96%), stirred for 2 h at room temperature. Then, the pH of obtained solution was adjusted by using NH_4OH solution to reach pH 9. The NHZr nanoparticles were formed after stirring for 2 h and the powder was reached by drying for two nights at 100 °C followed by calcination for 6 h at 550 °C [29, 30].

Characterization of catalyst NHZr

The crystallinity, i.e. the structure and the crystalline proprieties of the synthesized sample were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) analysis using a D8 Advance diffractometer (Bruker, Germany). The different bonds existing in the chemical composition of NHZr were detected by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Spectrum Two IR spectrometers). To achieve this characteristic study, nitrogen adsorption/desorption isotherm was obtained at liquid-nitrogen temperature (77 K) by using a Quantachrome Nova instrument (version 11.03). The specific surface area and the pore dimension of NHZr were determined by the N_2 Brunauer–Emmett–Teller (BET) method at 77 K (ASAP2020, USA) and the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) adsorption technique.

Analytical procedures

All degradation studies of 2,4,6-TCP were carried out with the same reaction volume of 300 ml, at ambient temperature ($T \approx 20$ °C.). The reactor used (volume: 500 ml) was made of borosilicate glass manufactured by Somiver, cylindrical double wall serves for the circulation of water cooling system. The catalyst is injected into the 2,4,6-TCP solution before starting the reaction and left under magnetic stirring for 30 min under dark to obtain the thermal equilibrium.

The transmission of ultraviolet radiation is provided by a UVP Lamp pencil low mercury vapor pressure in argon, which was purchased from Pen-Ray Lamps Group Type 1115 (25 W, 18 mA). The main transmission length is located at 254 nm. The lamp is contained in a quartz tube Supracil immersed in the reaction liquid. The reactor was covered with an aluminum film prior to the powering of the lamp to protect the emitted UV radiation.

Monitoring the treatment is carried out on samples taken at a selected time interval, and the samples were analyzed by measuring the maximum absorption peak at 205 nm using a Lambda 25 UV–Vis spectrometer and HPLC (Perkin Elmer, C18 column, 2.1×150 mm and 3 μ m particle size). In 2,4,6-TCP determination, the mobile phase, water/acetonitrile (50/50), water containing 1% acetic acid. Samples were analyzed at a flow rate of 0.2 ml/min and UV absorbance–wavelength

of 220 nm. This system is connected to a unit acquisition and data processing using the analysis software Chromera.

The chemical oxygen demand (COD) measurement was carried out using a Loviband MD200 COD VARIO photometer accompanied with COD WTW CR 2200 V1.04 heating block. pH value of solutions was measured using a pH meter (HANNA, pH 301). At the peak wavelength $\lambda = 350$ nm, hydrogen peroxide was monitored with a Lambda 25 UV-Vis instrument.

Results and discussion

Catalyst characterization

Nitrogen adsorption/desorption

It can be seen in Fig. 1 that the nitrogen adsorption/desorption isotherm of NHZr presented a typical type III pattern. Thus, the quantum of adsorbed gas increased without limit until $P/P_0 = 0.972$. Hence, the adsorption in this case was very important due to the infinite number of layers formed on the adsorbent surface.

The BET and BJH analysis showed a mesoporous structure of this material with pore radius of 15.498 nm. The specific surface area and the pore volume were 246.656 m^2/g and 0.401 ml/g , respectively.

Comparing these results with the previous studies, this material presented an important specific surface more than the TiNHB synthesized by Gaffour et al. [29]. This obtained character can be explained by the dissociation of zirconium chloride and the interaction or impregnation of Zr into hematite, increasing the specific surface area of NHZr.

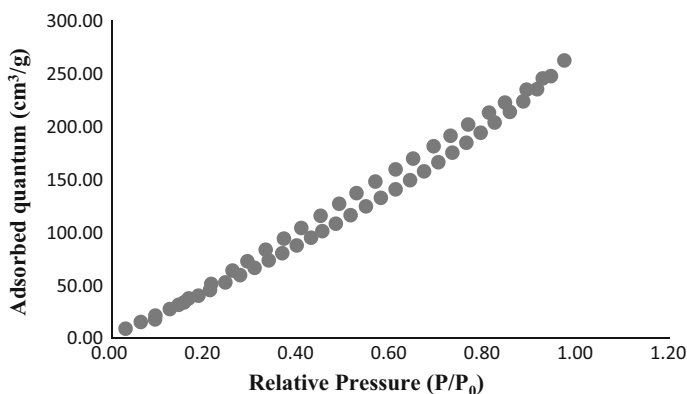


Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherm of NHZr at 77.4 K

XRD analyses

XRD analyses were achieved to investigate structure and crystallinity of synthesized nanoparticles.

Fig. 2 shows that the main XRD peaks for NHZr obtained at $2\theta = 24.542, 34.874, 36.468, 49.652, 54.907, 56.658, 63.172$ correspond to the (012), (104), (110), (024), (116), (112), (214) planes of hematite. Hence, these diffraction peaks indicated the crystal structure and the properties of the NHZr surface improved that Fe_2O_3 exists in the composite of this material. This result was in agreement with the previous studies [31–34]. On the other hand, it can be observed the appearance of peaks in the 2θ range from 40° to 50° , indicating the mixed Zr- natural hematite [35].

FTIR analyses

Fig. 3 presents the FTIR spectra of Zr-natural hematite. The band at 3505 cm^{-1} is assigned to stretching vibration of H_2O molecules [36]. Then, the peak appeared at 1618 cm^{-1} is due to the bending vibration of $-\text{OH}$ groups attached to the adsorbed

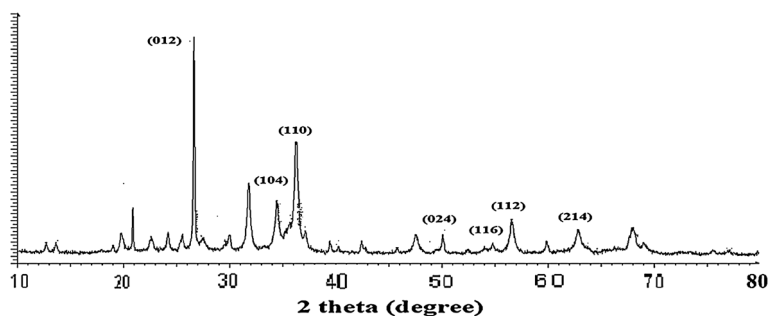


Fig. 2 XRD pattern of NHZr

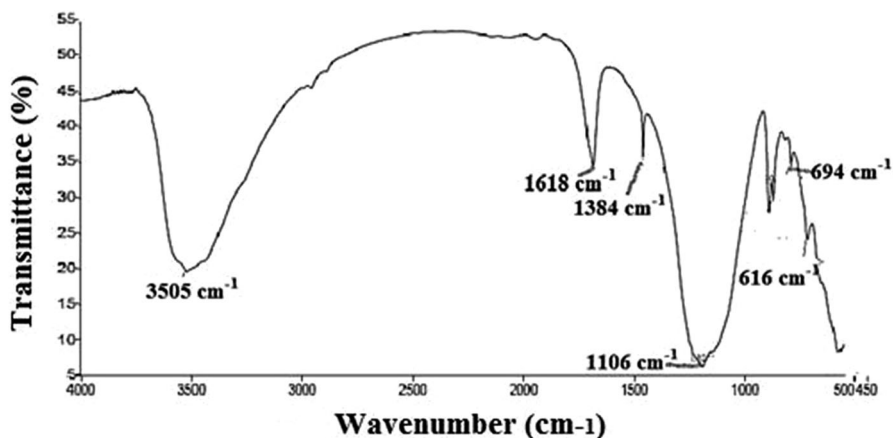


Fig. 3 FTIR spectra analysis of NHZr

water interlayer [37]. The band at 1384 cm^{-1} corresponding to bending vibration of O–H bound with ferric ion present on the surface of NHZr [38, 39]. The absorbance band at 1106 cm^{-1} is related to vibrations of Si–O–Si and Si–O–Al. Moreover, bands located at 694 and 616 cm^{-1} are related to Fe–O and Zr–O or Zr–O–Fe [40–42]. Comparing these spectral analyses with the previous data analysis of natural hematite, it can be observed some difference in the intensity, length of main peaks. This can be explained by the introduction of Zr bands in the composition of the new synthesized material [43–45].

Photolytic degradation of 2,4,6-TCP

To obtain the optimum concentration of 2,4,6-TCP as well as the optimum pH, experiments were carried out and the results are shown in the following figures.

Effect of the initial concentration on the photo-degradation of 2,4,6-TCP

To select the appropriate concentration for use in our work, studies have been done on the effect of the concentration of the pollutant in a range of 5 to 50 mg/l and the results are shown in Fig. 4.

From the results obtained, it was observed that for both concentrations, 5 and 10 mg/l of 2,4,6-TCP, we obtained curves too close with a degradation yield of 94.9

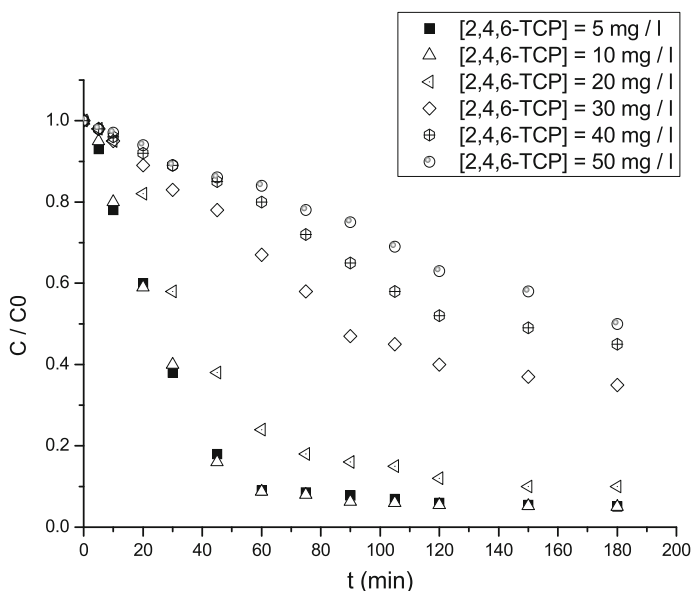


Fig. 4 Effect of the initial concentration on the photo-degradation of 2,4,6-TCP T = 25 °C, pH between 5.85 and 6.20

and 95% for the two concentrations, while the degradation rate was decreased to 50% at a concentration of 50 mg/l of 2,4,6-TCP. Between all the experiments, the concentration 10 mg/l was considered as an optimal concentration to continue our work.

Effect of initial pH on the photo-degradation of 2,4,6-TCP

To investigate the effect of pH on the photolysis degradation of 2,4,6-TCP, experiments were carried out with this product at different pH and the results are shown in Fig. 5. We studied the effect of pH of the solution on the degradation of 2,4,6-TCP over a range of pH from 3 to 10.

The maximum photodegradation (95%) was obtained at pH 6.02, this rate is decreased to 76% for a pH 3.20 and up to 55% for a pH 10.3. These results agree with what they found from, Saritha et al. [46], that they observed the best photodegradation of 2,4,6-TCP occurs at pH medium.

Photolysis degradation of 2,4,6-TCP in presence of NHZr catalyst

Effect of the concentration of the NHZr catalyst

For the optimal concentration of the photo catalyst NHZr, a series of experiments was carried out on the degradation of 2,4,6-TCP with an initial concentration of 10 mg/l under UV irradiation with catalyst concentration included between 0.25 and 1 g/l and the results are shown in Fig. 6.

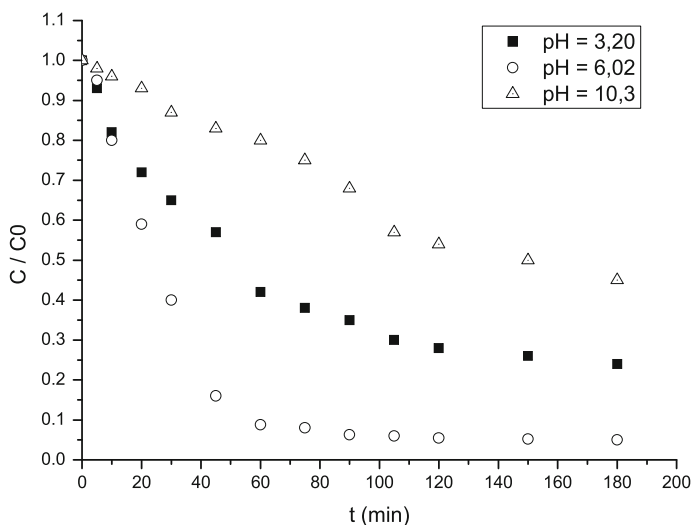


Fig. 5 Effect of initial pH on the photo-degradation of 2,4,6-TCP. [2,4,6-TCP] = 10 mg/l, T = 25 °C

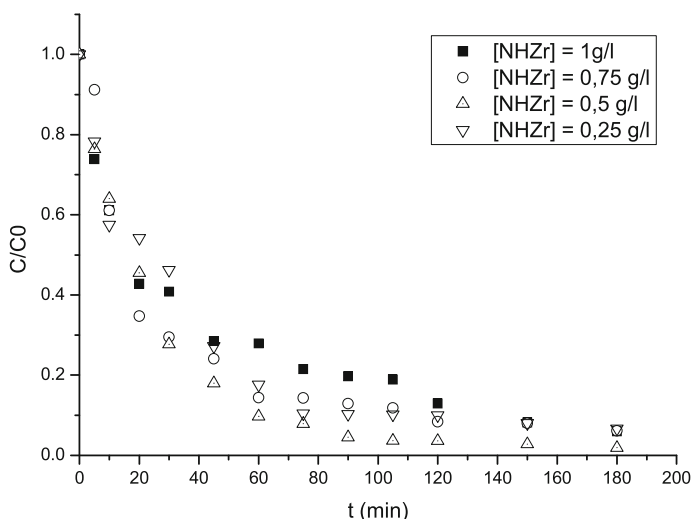


Fig. 6 Effect of the concentration of the NHZr catalyst. [2,4,6-TCP] = 10 mg/l, pH between 7 and 7.80, T ~ 25 °C

From the experimental results obtained, it was found that after 180 min of photolysis, the highest yield degradation of the 2,4,6-TCP (98%) was obtained with a concentration of 0.5 g/l [47].

The results of Fig. 6 show that the rate of degradation increases with the increase of the concentration of catalyst. In excess of 0.5 g/l of the catalyst, the percentage of degradation decreases, which shows that these quantities are not sufficient to generate the hydroxyl radicals responsible for the degradation, whereas above 0.5 g/l of catalyst, the degradation rate begins to decrease, this is perhaps due to the formation of the intermediate products which consume the $\cdot\text{OH}$ radicals. These radicals are not selective and can degrade 2,4,6-TCP or its intermediates.

Effect of initial pH on the photocatalyst

In view of the importance of this parameter in the photocatalyst and its influence on the degradation performance, we studied the impact of solution pH on the degradation of 2,4,6-TCP, with previous optimum operating conditions of [2,4,6-TCP] = 10 mg/l, [NHZr] = 0, 5 g/l and V = 300 ml, at different initial pH values of the reaction medium.

Fig. 7 shows the effect of pH on the degradation yield of 2,4,6-TCP by photocatalysis NHZr varying the pH between 3.02 and 10.34.

Fig. 7 shows that the pH influences meaningful way on the decomposition of 2,4,6-TCP by photocatalysis. The decomposition of 2,4,6-TCP progressed to higher levels at pH 7.10.

At pH 3, 57.5% of 2,4,6-TCP were degraded after 10 min of photolysis, and a pale was observed until the end of the reaction. It may be due to the fact that NHZr catalyst reacts at pH < 3, since we noticed that the solution pH decreases to 2.08

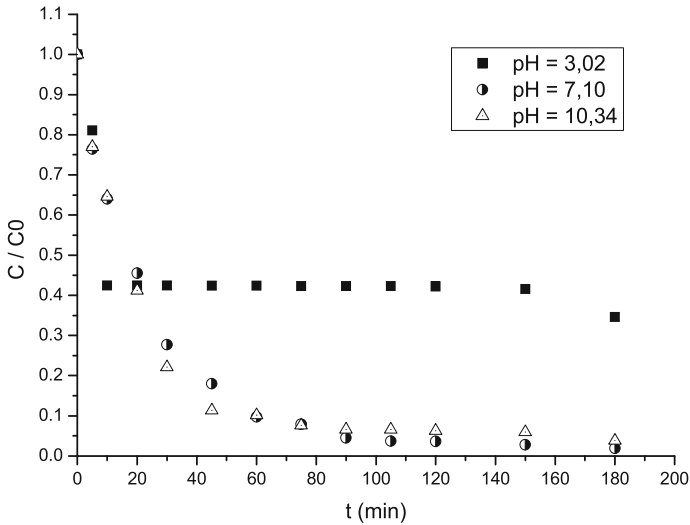


Fig. 7 Effect of initial pH on the photocatalyst [2,4,6-TCP] = 10 mg/l, [NHZr] = 0.5 g/l, T ~ 25 °C

after 180 min of photolysis, and form complexes, Fe^{III}-hydroxy complexes ([Fe^{III}(OH)]²⁺, [Fe^{III}(OH)₂]⁺, [Fe₂^{III}(OH)₂]⁴⁺) [48]. These intermediates enter the decomposition of 2,4,6-TCP and reacts with the active species generated in the solution, which affects the degradation yield of the product studied.

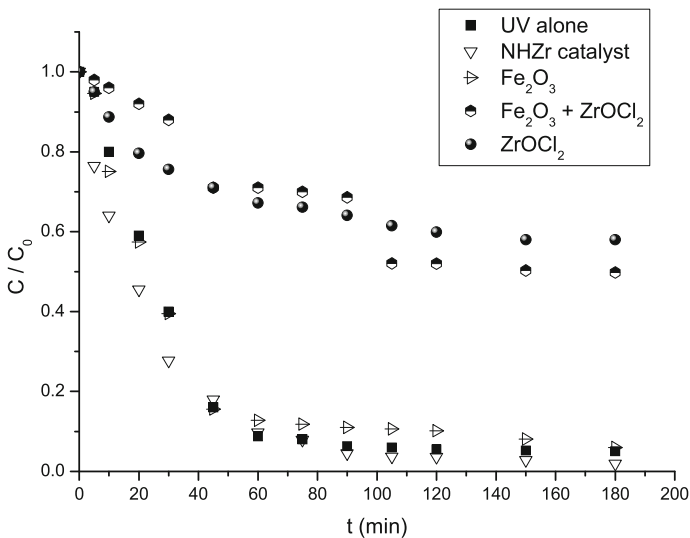


Fig. 8 Comparative study of photo-degradation of 2,4,6-TCP [2,4,6-TCP] = 10 mg/l, [NHZr] = 0.5 g/l, [Fe₂O₃] = 0.5 g/l, [ZrOCl₂] = 0.5 g/l, T ~ 25 °C

Comparative study of photo-degradation of 2,4,6-TCP

To conclude the best conditions of photodegradation, we studied five different experimental conditions: UV alone, Fe_2O_3 alone, ZrOCl_2 alone, mixture of $\text{ZrOCl}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ and our prepared catalyst (NHZr) [49]. The results are shown in Fig. 8.

According to this figure, the best degradation observed it is with the pre-existing catalyst (NHZr) where the ratio of degradation up to 98% comparing with degradation in the presence of UV only with a percentage of degradation of 95%.

The addition of Fe_2O_3 , the ZrOCl_2 or the mixture of the two prevents reaction and rate of degradation decreases to 94, 42 and 50%.

Kinetics of degradation of 2,4,6-TCP

Fig. 9 shows the kinetic of degradation of 2,4,6-TCP in the presence or absence of the catalyst.

The exponential curve for the measured concentrations is as follows (Eq. 2):

$$Y_t = X \times \exp(-k \times t) + E \quad (2)$$

In this equation, X is termed the amplitude; k is the first order rate constant, whereas E is called the endpoint.

In addition, exponential curves are manipulated for cases when the observed signal (Y) is integrated in time. Integration in time (in interval τ) is often a key

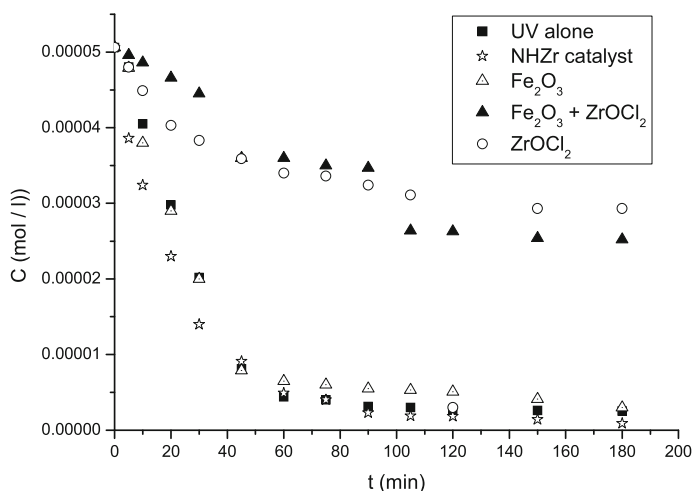


Fig. 9 Kinetics of degradation of 2,4,6-TCP [2,4,6-TCP] = 10 mg/l, [NHZr] = 0.5 g/l, [Fe_2O_3] = 0.5 g/l, [ZrO] = 0.5 g/l, $T \sim 25^\circ\text{C}$

Table 1 Kinetic results of degradation of 2,4,6-TCP in the presence or absence of the catalyst

	X	E	k (min^{-1})	R^2 value
UV alone	5.32×10^{-5}	1.13×10^{-6}	0.0355	0.986
NHZr catalyst	4.81×10^{-5}	1.41×10^{-6}	0.0427	0.998
Fe_2O_3	5.03×10^{-5}	3.30×10^{-6}	0.0382	0.986
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}$	3.23×10^{-5}	1.93×10^{-5}	0.0109	0.961
ZrO	0.00376	-0.00371	3.87×10^{-5}	0.509

question when the response time of the monitoring method is not much faster than the process studied. The Integrated observation is described as follows (Eq. 3) [50]:

$${}^{\tau}Y = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} (Xe^{-ks} + E) ds = \frac{1 - e^{-k\tau}}{k\tau} Xe^{-kt} + E \quad (3)$$

The calculated the amplitude (X); the endpoint (E); the kinetic constants (k) and R^2 value (coefficient of determination) shown in the following table (Table 1).

From this table, it is found that the greatest value of k equal to 0.0427 min^{-1} is obtained by adding the NHZr catalyst in the solution.

Degradation mechanism of 2,4,6-TCP

The probable mechanism that can be proposed after identification of the intermediate products using HPLC, the NHZr catalyst can react with 2,4,6-TCP to produce 2,4-dichlorophenol and 2,6-dichlorophenol. 2,6-Dichlorophenol was transformed in 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone. This product was detected in the catalytic degradation even in the presence of H_2O_2 [51]. The 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone can be reduced to 2,6-dichloro-1,4-dihydroxybenzene, which can be dechlorinated to give 2-chloro-1,4-dihydroxybenzene which is then ortho-hydroxylated to obtain 1,2,4-trihydroxybenzene. This product can be converted by cleavage of the ring and degradation to simple carboxylic acids, which are optionally mineralized to CO_2 and H_2O [46, 52, 53]. The suggested mechanism is shown in Fig. 10.

COD removal and formation of H_2O_2

To further verify the photocatalytic performance of NHZr catalyst, the curves of chemical oxygen demand (COD) removal and $[\text{H}_2\text{O}_2]$ release were obtained as a function of 2,4,6-TCP degradation ratio (Fig. 11).

The measurement of chemical oxygen demand (COD) was carried out according to the method of Thomas et al., which relies on energetic oxidation in a sulfochromic medium, with a suitable concentration of potassium dichromate for COD values between 5 and 150 mg/l, and a spectrophotometric assay of the residual oxidant [54].

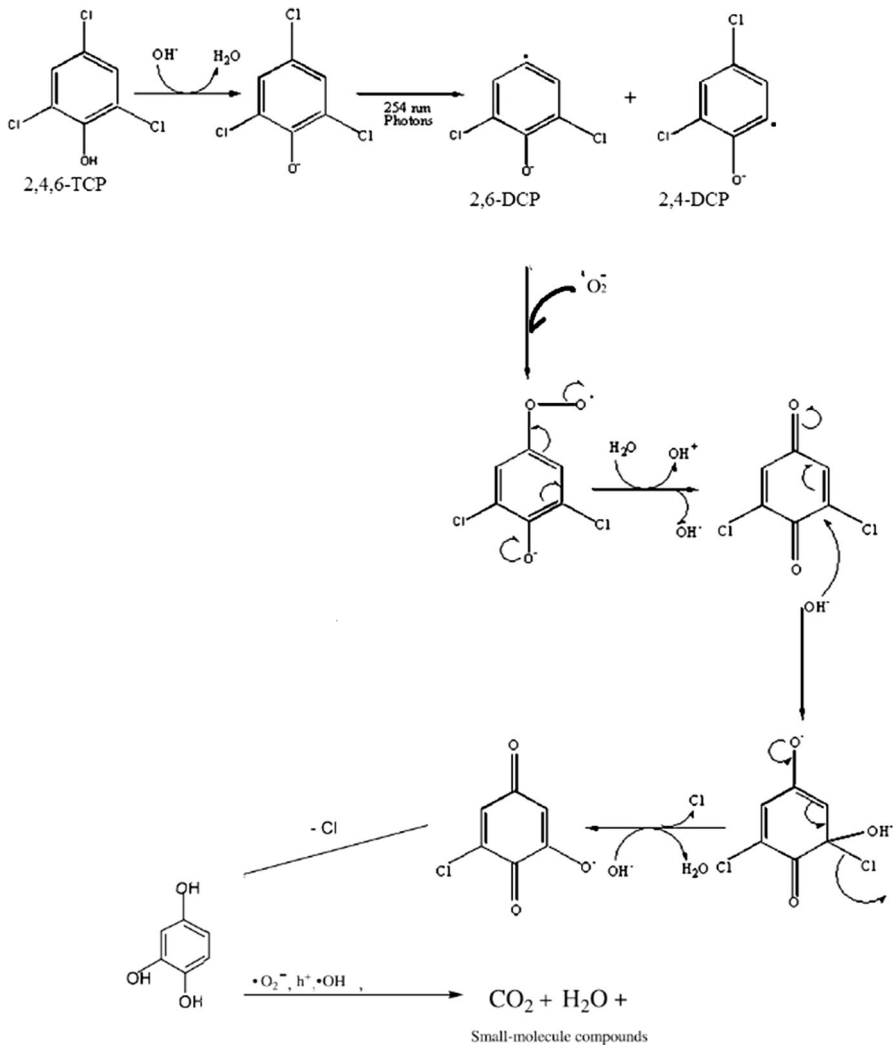


Fig. 10 Degradation mechanism of 2,4,6-TCP

According to Fig. 11, there is a rapid reduction in COD, the decrease reaches up to 96.6% after 180 min of photolysis. 2,4,6-TCP was oxidized by active oxygen species to generate the aromatic intermediates, which then open the aromatic ring and mineralize to CO_2 and H_2O_2 finally.

The concentration of H_2O_2 was determined by spectrophotometry based on the redox couple (iodide/iodine). Hydrogen peroxide is an active oxygen source, easily oxidizes acidified iodide according to the following reaction (Eq. 4) [55]:



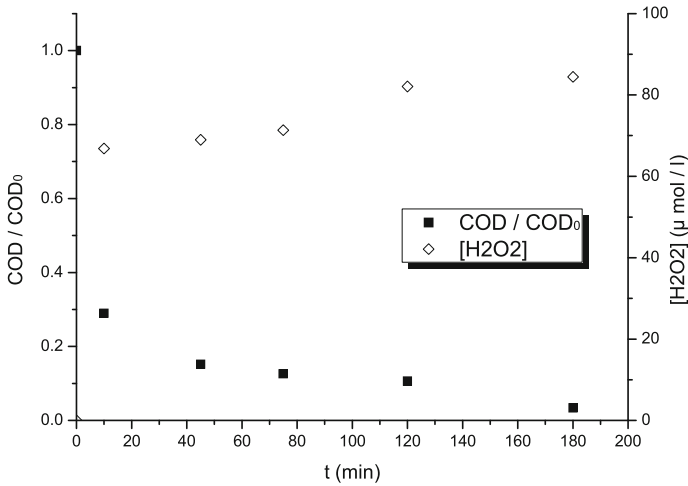
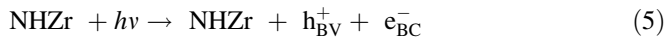


Fig. 11 COD removal and formation of H₂O₂ [2,4,6-TCP] = 10 mg/l, [NHZr] = 0.5 g/l, pH 7.30, T ~25 °C

The liberated iodine, which is proportional to the level of hydrogen peroxide, is determined spectrophotometrically at 350 nm [56].

The formation of the H₂O₂ can be explained by the following process photocatalytic: Upon energization of the NHZr, an electron drops from the valence band (BV) to the conduction band (BC), thus creating an oxidation site a positive hole (h⁺), and a reduction site: an electron (e⁻).

This can be written in this case (Eq. 5) [57]:



The electrons react with electron acceptors such as dioxygen to form superoxide radicals (Eq. 6). This reaction is very important because it limits the recombination of the charges [58, 59].



Then superoxide radical ($\cdot\text{O}_2^-$) could react with proton to produce hydro peroxide radical ($\cdot\text{OOH}$) according to the reaction (7) [53]:



The hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}^-$) is another very reactive species generated in the catalytic degradation processes, having a very high oxidation capacity. Indeed, the radical $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}) = 2.7 \text{ V vs. NHE at } 25^\circ \text{ C}$) is a more powerful oxidant than $\cdot\text{O}_2^-$.

The formation of $\cdot\text{OH}$ radicals explained by the following equations (Eqs. 8 and 9) [60, 61].

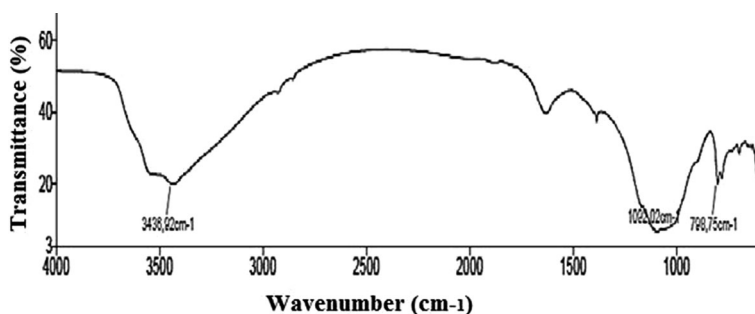
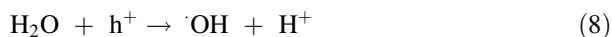
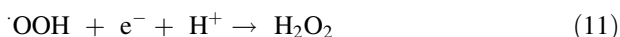
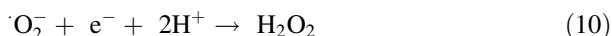


Fig. 12 FTIR spectra analysis of NHZr recycling



The $\cdot\text{O}_2^-$ formed from reaction 6 and $\text{HO}_2\cdot$ formed from reaction 7 can lead, after several steps, to the generation of H_2O_2 (Eqs. 10 and 11) [53, 58, 60].



Recyclability of the catalyst

To check the recyclability of the NHZr catalyst, we recovered the catalyst after 3 h of photodegradation, filtered, dried, and then analyzed by FTIR. Fig. 12 presents the FTIR spectra of NHZr recycling.

Comparing these spectral analyses with Fig. 4, which shows the spectrum of NHZr catalyst before photolysis, it is noted that there was no change in the spectrum shape. No band has appeared and none has disappeared. Some difference can be observed in the intensity and length of main peaks. For example, the band relative to the vibration of Si–O–Si and Si–O–Al appears at 1092.02 cm^{-1} and the band on Fe–O was appears at 798.75 cm^{-1} .

Conclusion

The photocatalyst NHZr, which we have prepared, has shown a great ability to mineralize the pollutant selected, which is 2,4,6-TCP, under UV irradiation. 98% of the pollutant was destroyed and 96% of COD was reached after 180 min of photodegradation. The NHZr catalyst has good characteristics, such as its composition based in its majority on a natural product that is hematite, this compound is accessible and present with great content Algeria.

NHZr has a large surface area, about $324 \text{ m}^2/\text{g}$, as we have shown with the BET.

This catalyst recovered and analysis showed that there were no modifications in its composition, i.e. we can use it for another time. These factors may classify the catalyst (NHZr) as a good product that can give a best degradation to the persistent products.

References

1. Virtanen MT, Hattula ML (1982) The fate of 2,4,6-trichlorophenol in an aquatic continuous-flow system. *Chemosphere* 11:641–649
2. Kuśmierek K (2016) The removal of chlorophenols from aqueous solutions using activated carbon adsorption integrated with H₂O₂ oxidation. *Reac Kinet Mech Cat* 119:19–34
3. Kuśmierek K, Świątkowski A (2015) The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon. *Reac Kinet Mech Cat* 116:261–271
4. Nevalainen I, Kostyal E, Lassila ELN, Puhakka JA, Salonen MSS (1993) Dechlorination of 2,4,6-trichlorophenol by a nitrifying biofilm. *Wat Res* 27:757–767
5. Barbeni M, Morello M, Pramauro E, Pelizzetti E, Vincenti M, Borgarello E, Serpone N (1987) Sunlight photodegradation of 2,4,5-trichlorophenoxy-acetic acid and 2,4,5, trichlorophenol on TiO₂. Identification of intermediates and degradation pathway. *Chemosphere* 16:1165–1179
6. Fragiadakis A, Sotiriou N, Korte F (1981) Absorption, balance and metabolism of ¹⁴C-2,4,6-trichlorophenol in hydroponic tomato plants. *Chemosphere* 10:1315–1320
7. Diaz-Báeza MC, Valderrama-Rincon JD (2017) Rapid restoration of methanogenesis in an acidified UASB reactor treating 2,4,6-trichlorophenol (TCP). *J Hazard Mater* 324:599–604
8. Ruzgas T, Emnéus J, Gorton L, Marko-Varga G (1995) The development of a peroxidase biosensor for monitoring phenol and related aromatic compounds. *Anal Chim Acta* 311:245–253
9. Gharbani P, Mehrizad A (2014) Heterogeneous catalytic ozonation process for removal of 4-chloro-2-nitrophenol from aqueous solutions. *J Saudi Chem Soc* 18:601–605
10. Bashiri H, Rafiee M (2016) Kinetic Monte Carlo simulation of 2,4,6-trichloro phenol ozonation in the presence of ZnO nanocatalyst. *J Saudi Chem Soc* 20:474–479
11. Krishnaiah D, Anisuzzaman SM, Bono A, Sarbatly R (2013) Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) onto activated carbon. *J King Saud Univ* 25:251–255
12. Simon A, Ballai C, Lente G, Fábrián I (2011) Structure–reactivity relationships and substituent effect additivity. *New J Chem* 35:235–241
13. Yoshida K, Shigeoka T, Yamauchi F (1987) Evaluation of aquatic environmental fate of 2,4,6-trichlorophenol with k mathematical model. *Chemosphere* 16:2531–2544
14. Yang Q, Gao M, Zang W (2017) Comparative study of 2,4,6-trichlorophenol adsorption by montmorillonites functionalized with surfactants differing in the number of head group and alkyl. *Colloids Surf A* 520:805–816
15. Jafari S, Tryba B, Kusiak-Nejman E, Kapica-Kozar J, Morawski AW, Sillanpää M (2016) The role of adsorption in the photocatalytic decomposition of Orange II on carbon-modified TiO₂. *J Mol Liq* 220:504–512
16. Pino-Chamorro JÁ, Ditrói T, Lente G, Fábrián I (2016) A detailed kinetic study of the direct photooxidation of 2,4,6-trichlorophenol. *J Photochem Photobiol A* 330:71–78
17. Sorokin A, Sérís JL, Meunier B (1995) Efficient oxidative dechlorination and aromatic ring cleavage of chlorinated phenols catalyzed by iron sulfophthalocyanine. *Science* 268:1163–1166
18. Gupta SS, Stadler M, Noser CA, Ghosh A, Steinhoff B, Lenoir D, Horwitz CP, Schramm KW, Collins TJ (2002) Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide. *Science* 296:326–328
19. Lente G, Espenson JH (2003) Photoaccelerated oxidation of chlorinated phenols. *Chem. Commun* 10:1162–1163
20. Cui X, Zuo W, Tian M, Dong Z, Ma J (2016) Highly efficient and recyclable Ni MOF-derived N-doped magnetic mesoporous carbon-supported palladium catalysts for the hydrodechlorination of chlorophenols. *J Mol Catal A* 423:386–392

21. Garcia-Segura S, Brillas E (2017) Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *J Photochem Photobiol C* 31:1–35
22. Goel M, Chovelon JM, Ferronato C, Bayard R, Sreekrishnan TR (2010) The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment. *J Photochem Photobiol B* 98:1–6
23. Chaudhari NK, Kim MS, Bae T, Yu JS (2013) Hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles on vulcan carbon as an ultrahigh capacity anode material in lithium ion battery. *Electrochim Acta* 114:60–67
24. Li Q, Bian J, Zhang N, Ng DHL (2015) Loading Ni (OH)₂ on the Ti-doped hematite photoanode for photoelectrochemical water splitting. *Electrochim Acta* 155:383–390
25. Zhang GY, Feng Y, Xu YY, Gao DZ, Sun YQ (2012) Controlled synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ nanorods and visible light photocatalytic property. *Mater Res Bull* 47:625–630
26. Liu G, Deng Q, Wang H, Ng DHL, Kong M, Caia W, Wang G (2012) Micro/nanostructured α -Fe₂O₃ spheres: synthesis, characterization, and structurally enhanced visible-light photocatalytic activity. *J Mater Chem* 22:9704–9713
27. Huang J, Yang M, Gu C, Zhai M, Sun Y, Liu J (2011) Hematite solid and hollow spindles: selective synthesis and application in gas sensor and photocatalysis. *Mater Res Bull* 46:1211–1218
28. Khalil NM, Wahsh MMS, Saad EE (2015) Hydrothermal extraction of α -Fe₂O₃ nanocrystallite from hematite ore. *J Ind Eng Chem* 21:1214–1218
29. Gaffour H, Mokhtari M (2016) Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using TiO₂ + Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃-supported bentonite as heterogeneous catalysts. *Res Chem Intermed* 42:6025–6038
30. Sponza DT, Oztekin R (2014) Ciproxin removal from a raw wastewater by nano bentonite-ZnO: comparison of adsorption and photooxidation processes. *Recent Adv Environ Biol Eng* ISBN: 978-1-61804-259-0
31. Pawara RC, Pyo Y, Ahn SH, Lee CS (2015) Photoelectrochemical properties and photodegradation of organic pollutants using hematite hybrids modified by gold nanoparticles and graphitic carbon nitride. *Appl Catal B* 176–177:654–666
32. Gu Y, Zhao X, Li Y, Liu Y, Wang Y, Li Z (2015) Effect of nano-Fe₂O₃ additions on wettability and interfacial intermetallic growth of low-Ag content Sn–Ag–Cu solders on Cu substrates. *J Alloy Compd* 627:39–47
33. Li FB, Li XZ, Liu CS, Liu TX (2007) Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation. *J Hazard Mater* 149:199–207
34. Mishra M, Chun DM (2015) α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: a review. *Appl Catal A* 498:126–141
35. Kumar P, Sharma P, Shrivastav R, Dass S, Satsangi VR (2011) Electrodeposited zirconium-doped α -Fe₂O₃ thin film for photoelectrochemical water splitting. *Int J Hydrogen Energy* 36:2777–2784
36. Navio JA, Cerrillos C, Real C (1996) Photoinduced transformation, upon UV illumination in air, of hyponitrite species N₂O₂²⁻ preadsorbed on TiO₂ surface. *Surf Interface Anal* 24:355–359
37. Choumane FZ, Benguella B (2016) Removal of acetamiprid from aqueous solutions with low-cost sorbents. *J Desalin Water Treat* 57:419–430
38. Shen Y, Zhao Q, Li X, Hou Y, Chen G (2012) Surface photovoltage property of magnesium ferrite/hematite heterostructured hollow nanospheres prepared with one-pot strategy. *Colloids Surf A* 403:35–40
39. Gao Y, Wang Y, Zhang H (2015) Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. *Appl Catal B* 178:29–36
40. Hiemstra T, De Wit JCM, Van Riemsdijk WH (1989) Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr) oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr) oxides. *J Colloid Interface Sci* 133:105–117
41. Shen Y, Zhao Q, Li X, Hou Y, Chen G (2012) Surface photovoltage property of magnesium ferrite/hematite heterostructured hollow nanospheres prepared with one-pot strategy. *Colloids Surf A* 403:35–40
42. Gao Y, Masuda Y, Peng Z, Yonezawa T, Koumoto K (2003) Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution. *J Mater Chem* 13:608–613
43. Zhang X, Lei L (2008) Preparation of photocatalytic Fe₂O₃-TiO₂ coatings in one step by metal organic chemical vapor deposition. *Appl Surf Sci* 254:2406–2412
44. Nezamzadeh-Ejehieh A, Khorsandi S (2014) Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. *J Ind Eng Chem* 20:937–946

45. Mahadik MA, Shinde SS, Mohite VS, Kumbhar SS, Moholkar AV, Rajpure KY, Ganesan V, Nayak J, Barman SR, Bhosale CH (2014) Visible light catalysis of rhodamine B using nanostructured Fe₂O₃, TiO₂ and TiO₂/Fe₂O₃ thin films. *J Photochem Photobiol B* 133:90–98
46. Saritha P, Raj DSS, Aparna C, Laxmi PNV, Himabindu V, Anjaneyulu Y (2009) Degradative oxidation of 2,4,6 trichlorophenol using advanced oxidation processes—a comparative study. *Water Air Soil Pollut* 200:169–179
47. Rengaraj S, Li XZ (2006) Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension. *J Mol Catal A* 243:60–67
48. Gallard H, Laat JD, Legube B (1999) Spectrophotometric study of the formation of iron (iii)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Res* 33:2929–2936
49. Kansal SK, Singh M, Sud D (2007) Optimization of photocatalytic process parameters for the degradation of 2,4,6-trichlorophenols in aqueous solutions. *Chem Eng Commun* 194:787–802
50. Lente G (2015) Deterministic kinetics in chemistry and systems biology: the dynamics of complex reaction networks. Springer briefs in molecular science. ISBN 978-3-319-15481-7
51. Lente G, Espenson JH (2004) A kinetic study of the early steps in the oxidation of chlorophenols by hydrogen peroxide catalyzed by a water-soluble iron(III) porphyrin. *New J Chem* 28:847–852
52. Chaliha S, Bhattacharyya KG (2008) Wet oxidative method for removal of 2,4,6-trichlorophenol in water using Fe(III), Co(II), Ni(II) supported MCM41 catalysts. *J Hazard Mater* 150:728–736
53. Ji H, Chang F, Hu X, Qin W, Shen J (2013) Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol over g-C₃N₄ under visible light irradiation. *Chem Eng J* 218:183–190
54. Thomas O, Mazas N (1986) La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués. *Analisis* 14:300–302
55. Kieber RJ, Helz GR (1986) Two-method verification of hydrogen peroxide determinations in natural waters. *Anal Chem* 58:2312–2315
56. Bloomfield MS (2004) A rapid and precise assay for peroxide as 'active oxygen' in products, by flow injection analysis in a high pressure system with spectrophotometric detection. *Talanta* 64:1175–1182
57. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW (1995) Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev* 95:69–96
58. Tanaka K, Capule MFV, Hisanaga T (1991) Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chem Phys Lett* 187:73–76
59. Mas D, Pichat P, Guillard C, Luck F (2014) Removal of Monochloroacetic Acid in Water by Advanced Oxidation Based on Ozonation in the Presence of TiO₂ Irradiated at $\lambda > 340$ nm. *Ozone Sci Eng* 27:311–316
60. Brillas E, Mur E, Sauleda R, Sánchez L, Peral J, Domènech X, Casado J (1998) Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Appl Catal B* 16:31–42
61. Herrmann JM, Guillard C, Pichat P (1993) Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catal Today* 17:7–20