

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Inorganique et Environnement

Par :

M^{me} Gaffour Hafida épouse Habibes

Sur le thème

**Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés
d'oxydation avancée**

Soutenue publiquement le 17/12/ 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} Boukli Hacène Leila	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
M ^{me} Mokhtari Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^{me} Djafri Fatiha	Professeur	Université d'Oran	Examinatrice
Mr Benguella Belkacem	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr Benabbou Abdelhamid Khalil	Maître de Conférences A	Université d'Oran	Examinateur

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "LCIE" de l'Université Abou Bekr BELKAID-Tlemcen. Il a été dirigé par Madame **Mokhtari Malika**, professeur à l'Université de Tlemcen et directrice du laboratoire LCIE à qui j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide, l'encouragement et le soutien qu'elle m'a apportés en vue de concrétiser ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Madame **Boukli Hacène Leila**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour nous avoir honorées en présidant le jury de cette thèse et pour avoir accepté de nous fournir du MOF-Ni.*

*Ma gratitude et profonde considération s'adressent à Monsieur **Benguella Belkacem**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de nous fournir de la Bentonite, d'examiner ce travail et faire partie du jury.*

*Je remercie Madame **Djafri Fatiha**, Professeur à l'Université d'Oran, Es-Sénia et Monsieur **Abdelhamid Khalil Benabbou**, Maître de Conférences à l'Université de l'USTO - Oran pour avoir accepté de juger mes travaux de thèse.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à messieurs, **Guenfoud Fouad**, maître de conférences à l'université de Tlemcen, et en particulier M^r **Aroussi Abdelaziz**, attaché de recherche à l'unité de recherche en Energies Renouvelables en milieu Saharien (U.R.E.R/MS-Adrar) pour nous avoir fournir MOF-Ni et madame **Guettaia Djalila**, ingénieur de recherche au CRAPC et doctorante à l'université de Tlemcen pour leur aide constante et efficace.*

*Que mes remerciements s'adressent aussi à mesdemoiselles **Darkbira Fatma**, **Bensgheir Taiba**, **Tizzaoui Khadidja**, **Saidi Fatima Zahra**, **Choumane Fatima Zohra** et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail, en particulier les membres du laboratoire LCIE.*

DEDICACES

Ce travail est dédié à :

◆ *Mes très chers parents en témoignage de l'amour, du respect et la gratitude que je leur porte, qu'ils trouvent ici le fruit de leurs encouragements et sacrifices.*

◆ *Mon cher époux Fouad, qui m'a donné son écoute et son soutien.*

◆ *Mon adorable bébé Youcef Abdmouhaimen.*

◆ *Mes chers frères : Youcef et Fouad Abdelbarie.*

◆ *Mes chères sœurs : Ismahane, Ahlem, et Abir.*

◆ *Ma chère nièce Rinad rahaf*

◆ *Ma belle Famille*

◆ *Mon grand- père et ma grand-mère*

◆ *Mes oncles et mes tantes*

◆ *Mes amies et mes collègues*

◆ *Mes enseignants du département de chimie*

◆ *L'âme de madame, le professeur Yacouta-Nour Aicha*

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale	01
Chapitre I : Synthèse bibliographique	05
I.1.4-nitrophénol	05
<i>I.1.1. Généralité</i>	05
<i>I.1.2.Utilisation</i>	05
<i>I.1.3.Toxicité</i>	05
I.2.Les procédés d'oxydation avancée	05
<i>I.2.1. Introduction</i>	05
<i>I.2.2. Définition</i>	06
<i>I.2.3. Les radicaux libres</i>	06
<i>I.2.4.Réactivité des radicaux hydroxyles</i>	06
<i>I.2.5. Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles</i>	07
<i>I.2.6. Les réactions indésirables</i>	10
<i>I.2.7. Les principaux procédés d'oxydation avancée</i>	10
I.2.7.1. Les procédés photochimiques.....	11
I.2.7.1.a. Photodissociation directe (UV seul).....	11
I.2.7.1.b. Photocatalyse.....	12
*Photocatalyse homogène.....	12
*Photocatalyse hétérogène.....	12
1.Généralités.....	12
2. L'activité photocatalytique et l'aspect structural.....	14
3. Procédé UV/ZnO.....	14
4. Procédé UV/TiO ₂	14
5.Procédé UV/Fe ₂ O ₃	15
6. Procédé UV/TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	15
I.2.7.2. Les procédés sonochimiques.....	16
I.2.7.2.a. Généralités sur les ultrasons.....	16
I.2.7.2.b. Les domaines d'application.....	16

I.2.7.2.c. Grandeurs caractéristiques	17
1. Fréquence (f)	17
2. Puissance acoustique (P_{ac})	17
3. Intensité acoustique.....	17
I.2.7.2.d. Phénomène de cavitation.....	18
1. Généralités et description.....	18
I.2.7.2.e. Application de la sonochimie à la dégradation des polluants organiques en milieu aqueux.....	19
1. Procédé US seul.....	20
2. Procédé US/ H_2O_2	20
3. Procédé Sono- Fenton.....	20
4. Procédé US/UV/ Fe^{2+} / H_2O_2	21
I.3. Aperçu général sur l'adsorption, les argiles et la bentonite.....	22
<i>I.3.1. Généralités.....</i>	<i>22</i>
<i>I.3.2. Argiles.....</i>	<i>23</i>
I.3.2.1. Bentonite.....	24
I.3.2.1.a. Généralités.....	24
I.4. Polymères de coordination; Metal– Organic Frameworks (MOFs).....	24
 <i>Chapitre II: Partie Expérimentale.....</i>	<i>26</i>
II.1. Produits chimiques.....	26
II.2. Propriétés physico-chimiques du 4-nitrophénol.....	27
II.3. Dispositifs expérimentaux.....	28
<i>II.3.1. Montages utilisés.....</i>	<i>28</i>
II.3.1.1. Dispositif commun.....	28
II.3.1.2. Lampe	28
II.3.1.3. Montage utilisé dans la dégradation du 4-nitrophénol par les procédés sonochimiques.....	29
II.4. Méthodes d'analyse.....	30
<i>II.4.1. Spectrophotométrie UV-visible.....</i>	<i>30</i>
<i>II.4.2. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....</i>	<i>31</i>
II.4.2.1. Généralités.....	31
II.4.2.2. Principe.....	31
II.4.2.3. Les modes d'HPLC.....	32

<i>II.4.3. Spectroscopie infrarouge (IR)</i>	33
II.4.3.1. Généralités.....	33
II.4.3.2. Principe	33
II.4.3.3. Préparation de l'échantillon	34
<i>II.4.4. Adsorption/désorption de gaz</i>	35
<i>II.4.5. Analyse de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET)</i>	35
II.4.5.1. Généralités.....	35
II.4.5.2. Principe.....	35
<i>II.4.6. Analyse de la taille et volume des pores ; méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH)</i>	37
<i>II.4.7. Diffraction des rayons X</i>	37
II.4.7.1. Principe.....	37
<i>II.4.8. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)</i>	38
<i>II.4.9. Mesure de pH</i>	39
<i>II.4.10. Homogénéisation de la solution hétérogène (photocatalyseur/4-NP)</i>	39
<i>II.4.11. Dosage du peroxyde d'hydrogène</i>	39
II.4.11.1. Principe.....	39
II.4.11.2. Mode opératoire.....	40
<i>II.4.12. Suivi des Nitrates et des nitrites</i>	40
II.5. Synthèse des photocatalyseurs	41
<i>II.5.1. Synthèse de TiO₂ (anatase)</i>	41
<i>II.5.2. Synthèse de TiNHB (TiO₂+Fe₂O₃/Bentonite)</i>	41
II.5.2.1. Purification de la Bentonite	41
II.5.2.2. Extraction de Fe ₂ O ₃ de minerai de Beni-Saf.....	41
II.5.2.3. Synthèse des nanoparticules TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ /Bentonite (TiNHB).....	42
II.5.2.4. Détermination du Point Zéro Charge (PZC) de TiNHB.....	42
II.6. Caractérisation des photocatalyseurs synthétisés	42
<i>II.6.1. Introduction</i>	42
<i>II.6.2. Caractérisation de TiNHB</i>	43
II.6.2.1. Caractérisation physico-chimique et structurale des matières premières et des semi-conducteurs synthétisés.....	44
II.6.2.1.a. Composition chimique.....	44
II.6.2.1.b. Analyse granulométrique du minerai de fer de Beni-Saf.....	45
II.6.2.1.c. Point zéro de charge (PZC) de TiNHB.....	45

II.6.2.1.d. Adsorption/désorption de N ₂	46
II.6.2.1.e. Analyse de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	47
II.6.2.1.f. Diffraction des rayons X (DRX).....	47
II.6.2.1.g. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	48
Chapitre III: Résultats et discussions	51
III.1.Introduction	51
III.2. Suivi de la dégradation du 4-nitrophénol	52
III.3. Dégradation du 4-nitrophénol par des procédés photocatalytiques	53
<i>III.3.1. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé photo-Fenton sous l'irradiation solaire</i>	53
III.3.1.1. Effet du rapport R.....	53
III.3.1.2. Effet de pH.....	54
III.3.1.3.Effet de [Fe ²⁺].....	56
III.3.1.4. Effet de [4-NP].....	57
III.3.1.5. Les produits intermédiaires	58
<i>III.3.2. Dégradation du 4-nitrophénol par photocatalyse hétérogène</i>	58
III.3.2.1. Photocatalyse à un seul semiconducteur.....	59
III.3.2.1. a. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV/TiO ₂ (anatase).....	59
III.3.2.1. a.1.Effet de pH.....	59
III.3.2.1. a.2.Effet de [4-NP].....	60
III.3.2.1.a.3. Identification des produits intermédiaires de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /TiO ₂ (anatase).....	61
III.3.2.1. b. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /TiO ₂ (P25).....	62
III.3.2.1. b. 1.Effet de pH.....	63
III.3.2.1. b. 2.Effet de [TiO ₂].....	64
III.3.2.1. b.3.Effet de [4-NP].....	65
III.3.2.1. b.4. Le suivi de H ₂ O ₂ , des nitrates (NO ₃ ⁻) et des nitrites (NO ₂ ⁻).....	66
III.3.2.1. c. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂ (anatase).....	67
III.3.2.1. c.1.Effet de pH.....	67
III.3.2.1. c.2.Effet de [4-NP].....	68
III.3.2.1. d. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /Fe ₂ O ₃	69
III.3.2.1. d.1. Effet de pH.....	70
III.3.2.1. d.2.Effet de [Fe ₂ O ₃].....	71

III.3.2.1. d.3.Effet de [4-NP].....	71
III.3.2.1. d.4. Formation des produits intermédiaires.....	73
III.3.2.2. Photocatalyse à deux photocatalyseurs (couplés).....	75
III.3.2.2. a. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /Fe ²⁺ /TiO ₂	75
III.3.2.2. a. 1.Effet de pH.....	75
III.3.2.2. a. 2.Effet de [Fe ²⁺].....	76
III.3.2.2. a. 3.Effet de [TiO ₂].....	77
III.3.2.2. a. 4.Effet de [4-NP].....	77
III.3.2.2. a. 5.Le suivi de H ₂ O ₂ , des nitrates (NO ₃ ⁻) et des nitrites (NO ₂ ⁻).....	78
III.3.2.2. a. 6. Identification des produits intermédiaires par HPLC.....	79
III.3.2.2. b. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} / TiO ₂ (anatase)/Fe ₂ O ₃	80
III.3.2.2. b.1.Effet de pH.....	82
III.3.2.2. b.2. Effet de [Fe ₂ O ₃].....	84
III.3.2.2. b. 3. Effet de [4-NP].....	85
III.3.2.3. Photocatalyse à photocatalyseur hybride.....	86
III.3.2.3. a. Le procédé UV _{254nm} /TiNHB.....	86
*Processus d'adsorption du 4-NP par le TiNHB.....	88
III.3.2.4. La photocatalyse à photocatalyseur de coordination (MOF-Ni).....	89
III.3.2.4. a. Effet de pH.....	89
III.3.2.4. b. Effet de [MOF-Ni].....	90
III.3.2.4. c. Effet de [4-NP].....	92
III.3.2.4.d. Identification des produits intermédiaires.....	93
III.3.2.4. e. Mode d'action du MOF-Ni.....	94
III.4. Dégradation du 4-nitrophénol par sonolyse.....	95
<i>III.4.1.Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US seul.....</i>	<i>95</i>
III.4.1.1.Effet de la puissance P.....	96
III.4.1.2.Effet de pH.....	97
III.4.1.3.Effet de [4-NP].....	98
III.4.1.4. Analyse par HPLC.....	99
<i>III.4.2.Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂.....</i>	<i>101</i>
III.4.2.1.Effet de pH.....	101
III.4.2.2.Effet de la puissance P.....	102
III.4.2.3.Effet du rapport R.....	104

III.4.2.4.Effet de [4-NP].....	105
III.4.2.5.Identification des produits intermédiaires	106
<i>III.4.3.Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/Fe²⁺/H₂O₂.....</i>	<i>107</i>
III.4.3.1.Effet de pH.....	107
III.4.3.2.Effet de [Fe ²⁺].....	108
III.4.3.3. Effet du rapport R.....	109
III.4.3.4.Effet de la puissance P.....	110
<i>Conclusion générale</i>	<i>113</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>117</i>
<i>Annexes</i>	<i>130</i>

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1: Principe général de la Photo-excitation d'un semi-conducteur.....	13
Figure I.2: Schéma simplifié de la classification des ondes acoustiques.....	16
Figure I.3: (a) Diagramme schématique de l'effet des cavités, (b) Développement de la bulle de cavitation.....	19
Figure I.4: Eléments structuraux des tétraèdres (a,b,c) et des octaèdres (d,e).....	23

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1 : Montage utilisé.....	29
Figure II.2: Montage aux ultrasons chimiques.....	30
Figure II.3: Spectre d'absorption du 4-NP dans une solution aqueuse.....	31
Figure II.4: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	34
Figure II.5: Interféromètre de Michelson.....	34
Figure II.6: Schéma du principe de l'adsorption multicouche à la base de la théorie BET....	36
Figure II.7. Schéma simplifié du principe de modèle BJH.....	37
Figure II.8: Structure chimique développée du MOF-Ni.....	43
Figure II.9: Détermination graphique du point zéro de la charge PZC de TiNHB.....	46
Figure II.10. Isotherme d'adsorption/désorption de N ₂ de TiNHB à 77K.....	47
Figure II.11. Les analyses de DRX de la Bentonite (a), l'hématite naturelle (b), l'anatase TiO ₂ (c), et le TiNHB (d).....	48
Figure II.12. Spectres d'analyse d'IRTF de la Bentonite (a), l'anatase TiO ₂ (b), l'hématite naturelle (c) et le TiNHB (d).....	49

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1: Courbe d'étalonnage de 4-nitrophénol.....	51
Figure III.2: Effet du rapport R sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{solaire} /Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; [Fe ²⁺]=5×10 ⁻⁵ M, pH=3, [4-NP]=20mg/L, V=300mL, T=25°C.....	54
Figure III.3: Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{solaire} /Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; [Fe ²⁺]=5×10 ⁻⁵ M, R=12, [4-NP]=20mg/L, V=300mL, T=25°C.....	55
Figure III.4: Effet de [Fe ²⁺] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{solaire} /Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; pH=3,1, R=12, [4-NP]=20mg/L, V=300mL, T=25°C.....	56

Figure III.5: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{solaire} /Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; [Fe ²⁺]=5×10 ⁻⁵ M, pH=3, R=12, V=300mL, T=32°C.....	57
Figure III.6: l'effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{254nm} /TiO ₂ (anatase); [TiO ₂]=0,025g/L, [4-NP]=20mg/L, V=300mL, T=23°C.....	59
Figure III.7: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{254nm} /TiO ₂ (anatase); [TiO ₂]=0,025g/L, pH du milieu=6, V=300mL, T=23°C.....	61
Figure III.8: Structure cristalline de : (a) : anatase, (b) : rutile.....	63
Figure III.9: la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{254nm} /TiO ₂ P25; [TiO ₂]=0,025g/L, [4-NP]=20mg/l, V=300mL.....	63
Figure III.10: La dégradation du 4-NP par le procédé UV _{254nm} /TiO ₂ P25; pH du milieu=6, [4-NP]=20mg/L, V=300mL.....	64
Figure III.11: La dégradation du 4-NP par le procédé UV _{254nm} /TiO ₂ P25; pH=pH du milieu, [TiO ₂]=0,025g/L, V=300mL.....	65
Figure III.12: Concentrations de H ₂ O ₂ , nitrates, nitrites au cours de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /TiO ₂ P25.....	67
Figure III.13: Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂ (anatase); [TiO ₂]=1g/L, [4-NP]=20mg/L, V=300mL.....	68
Figure III.14: Effet de [4-NP] sur l'efficacité de la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂ ; [TiO ₂]=1g/L, pH= medium pH=6, V=300 mL.....	69
Figure III.15: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /Fe ₂ O ₃ ; [4-NP]=20mg/L, [Fe ₂ O ₃]=0,025g/L, V=300mL.....	70
Figure III.16: Effet de [Fe ₂ O ₃] sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /Fe ₂ O ₃ ; [4-NP]=20mg/L, pH=3, V=300mL.....	71
Figure III.17: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /Fe ₂ O ₃ ; [Fe ₂ O ₃]=0,025 g/L, pH=3, V=300mL.....	72
Figure III.18: Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /Fe ₂ O ₃ sous les conditions optimales (par HPLC).....	73
Figure III.19: la réaction possible pour l'hydroxylation du 4-nitrophénol.....	74
Figure III.20: Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{254nm} /Fe ²⁺ /TiO ₂ (anatase); [TiO ₂]=0,025g/L, [4-NP]= 20 mg/L, [Fe ²⁺]=5×10 ⁻⁵ M, V=300mL.....	75
Figure III.21: Effet de Fe ²⁺ sur la dégradation of 4-NP par le procédé UV _{254nm} /Fe ²⁺ /TiO ₂ (anatase); pH=4, [TiO ₂]=0,025g/L, [4-NP]=20mg/L, V=300mL.....	76
Figure III.22: Effet de la concentration de [TiO ₂] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{254nm} /Fe ²⁺ /TiO ₂ (anatase); pH=3,0, [Fe ²⁺]=5×10 ⁻⁵ M, [4-NP]=20 mg/L, V=300mL.....	77

Figure III.23: Effet de la concentration de [4-NP] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV _{254nm} /Fe ²⁺ /TiO ₂ (anatase); pH=3,0, [TiO ₂]= 0,025 g/L, [Fe ²⁺]=5×10 ⁻⁵ M, V=300mL.....	78
Figure III.24: Concentrations de H ₂ O ₂ , nitrates, nitrites au cours de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /Fe ²⁺ /TiO ₂ (anatase).....	79
Figure III.25: Les rendements de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /TiO ₂ (anatase)/Fe ₂ O ₃ , les taux d'abattement de la DCO et le suivi de H ₂ O ₂ ([4-NP] =20mg/L, [TiO ₂] = 0,025g/L, [Fe ₂ O ₃]=0,025g/L, pH=3, V=300mL).....	82
Figure III.26: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /Hématite/TiO ₂ anatase, [4-NP]=20mg/L, [TiO ₂]=0,025g/L, [Fe ₂ O ₃] =0,025g/L, V=300mL.....	83
Figure III.27: Effet de [Fe ₂ O ₃] sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ (anatase), [4-NP]=20mg/L, pH =3,1, [TiO ₂]=0,025g/L, V=300mL.....	84
Figure III.28: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV _{254nm} /Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ anatase, [Fe ₂ O ₃] =0,025g/L, pH =3,1, [TiO ₂]=0,025g/L, V=300mL.....	85
Figure III.29: Photodégradation du 4-nitrophénol ([4-NP]=20mg/L, [TiO ₂]= 0,025g/L, [Fe ₂ O ₃]= 0,025g/L, [TiNHB]=0,025g/L, pH= 3, V=300mL).....	86
Figure III.30: La cinétique de la photodégradation du 4-nitrophénol ([4-NP]=20mg/L, [TiO ₂]= 0,025g/L, [Fe ₂ O ₃]= 0,025g/L, [TiNHB]=0,025g/L, pH= 3, V=300mL).....	87
Figure III.31: L'adsorption du 4-NP par le TiNHB; m _{TiNHB} =0,6 g, pH=3, [4-NP]=20mg/L, V=300mL.....	88
Figure III.32: L'adsorption du 4-nitrophénol par les nanoparticules de TiNHB; m _{TiNHB} =0,1g, pH=3, V=50mL.....	89
Figure III.33: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol en présence de MOF-Ni, [4-NP]=20mg/L, [MOF-Ni]=0,025g/L, V=300mL.....	90
Figure III.34: Effet de [MOF-Ni] sur la dégradation du 4-nitrophénol en présence de MOF-Ni, pH=10, [4-NP]=20mg/L, V=300mL.....	91
Figure III.35: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-nitrophénol en présence de MOF-Ni, pH=10, [MOF-Ni]=0,1g/L, V=300mL.....	92
Figure III.36: Taux d'abattement de la DCO, Suivi des concentrations de H ₂ O ₂ , NO ₃ ⁻ et NO ₂ ⁻ ; pH=10, [4-NP]=20mg/L, [MOF-Ni]=0,1g/L, V=300mL.....	93
Figure III.37: Schéma simplifié de la photo-excitation d'un MOF-Ni.....	95
Figure III.38: Effet de la puissance P sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US _{seul} , [4-NP]=20mg/L, pH=6,21, f=500kHz, V=300mL.....	97

Figure III.39: Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé US _{seul} ; [4-NP]=20mg/L, P=80W, f=500kHz, V=300mL.....	98
Figure III.40: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-NP par le procédé US _{seul} ; pH= pH du milieu, P=80W, f=500kHz, V=300mL.....	99
Figure III.41: Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US seul sous les conditions optimales (suivie par HPLC); [4-NP]=20mg/L, fréquence f=500kHz, p=80W, pH=pH du milieu =6,6, V=300mL.....	100
Figure III.42: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H ₂ O ₂ ; [4-NP]=20mg/L, P=80W, fréquence f=500kHz, R=12, V=300mL.....	102
Figure III.43: Effet de la puissance P sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé US/H ₂ O ₂ ; [4-NP]=20mg/L, fréquence f=500kHz, R=12, pH=10, V=300mL.....	103
Figure III.44: Effet du rapport R sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H ₂ O ₂ ; [4-NP]=20mg/L, fréquence f=500kHz, P=80W, pH=10, V=300mL.....	104
Figure III.45: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H ₂ O ₂ ; R=12, f=500kHz, P=80W, pH=10, V=300mL.....	105
Figure III.46: Cinétique de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H ₂ O ₂ ; R=12, f=500kHz, P=80W, pH=10, V=300mL.....	106
Figure III.47: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; [4-NP]=20mg/L, [Fe ²⁺]=5×10 ⁻⁵ M, P=80W, f=500kHz, R=12, V=300mL.....	108
Figure III.48: Effet de [Fe ²⁺] sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; R=12, [4-NP]=20mg/L, fréquence=500kHz, pH=3, p=80W, V=300mL.....	109
Figure III.49: Effet du rapport R sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; [4-NP]=20mg/L, [Fe ²⁺]=5×10 ⁻⁵ M, f=500kHz, P=80W, pH=3, V=300mL...	110
Figure III.50: Effet de la puissance P sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; [4-NP]=20mg/L, [Fe ²⁺]=5×10 ⁻⁵ M, f=500 kHz, R=6, pH=3, V=300mL.....	111

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1: Valeurs des potentiels d'oxydation des principaux oxydants en traitement des eaux.....	07
Tableau I.2: Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieu aqueux sur les composés organiques aliphatiques et aromatiques.....	08
Tableau I.3: Réactions de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ (par des ions minéraux) et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.....	10
Tableau I.4: Procédés d'oxydation Avancée.....	11
Tableau I.5 : les semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse hétérogène.....	13

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.1: Produits chimiques utilisés et leurs fournisseurs.....	26
Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques de 4-nitrophénol.....	27
Tableau II.3: Composition chimique de la bentonite de Maghnia et le minerai de fer de Beni-Saf.....	44
Tableau II.4: Analyse granulométrique du minerai de fer de Beni-Saf.....	45

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1: Les différents produits (avec leur temps de rétention) identifiés par la HPLC lors de la dégradation photocatalytique du 4-nitrophénol par le procédé $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	58
Tableau III.2: La distribution des espèces chimiques en fonction du pH du milieu réactionnel.....	60
Tableau III.3: Les différents sous-produits (avec leur temps de rétention) qui se forment lors de la photodégradation du 4-nitrophénol par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2$ (anatase).....	62
Tableau III.4: Les différents sous-produits (avec leur temps de rétention) qui se forment lors de la photodégradation du 4-nitrophénol par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2$ P25.....	66
Tableau III.5: Les sous produits formés au cours de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ avec leurs temps de rétention.....	74
Tableau III.6: Les produits intermédiaires de la photodégradation du 4-nitrophénol par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2$ (anatase)/ Fe_2O_3 ainsi que leurs temps de rétention.....	81
Tableau III.7. Les paramètres cinétiques de la photodégradation du 4-nitrophénol.....	87

Tableau III.8: Identification des produits intermédiaires.....	94
Tableau III.9: sous Produits de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US _{seul}	100
Tableau III.10: Les produits intermédiaires de la photodégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H ₂ O ₂ ainsi que leurs temps de rétention.....	107

***LISTE DES
ABREVIATIONS***

A : Absorbance.

A₀ : Absorbance à l'instant $t = 0$.

B.E.T : Brunauer-Emmett-Teller ; c'est une méthode d'analyse de la surface spécifique.

BJH : Barrett-Joyner-Halenda, méthode d'analyse de la taille et volume des pores.

CNAs : Composés nitroaromatiques.

C : Concentration du 4-nitrophénol à l'instant t .

C₀ : Concentration initiale du 4-nitrophénol.

c : Célérité de l'onde dans le milieu (cm/s).

C : Une constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

CB : Bande de conduction.

DO : Densité optique.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

DCO₀ : Demande Chimique en Oxygène à l'instant $t = 0$.

DRX : Diffraction des rayons X.

E_g : Energie de gap.

eV : électronvolt.

h : Constante de Planck ($J.s^{-1}.photon^{-1}$).

h⁺ : Trou positif.

HOMO : Highest Occupied molecular Orbital.

HO₂[·] : Radicaux d'hydroperoxyde.

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance.

Hz : Hertz.

I₀ : Intensité de la lumière monochromatique incidente.

l : Longueur du chemin optique.

I : Intensité acoustique.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

k : Constante de vitesse d'oxydation.

k_{app} : Constante de vitesse apparente, elle est exprimée en (mn^{-1}).

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

M : mol/L; unité de la concentration molaire.

MOF : Metal–Organic Frameworks; des polymères organométalliques.

MOF-Ni : des polymères organométalliques avec un atome central de Nickel.

mn : Minute.

4-NP : 4-nitrophénol.

p-NP : para-nitrophénol.

O₂⁻ : Les ions radicaux superoxydes.

O₃ : Ozonide.

OH : Groupes hydroxyles.

·OH : Radicaux hydroxyles.

P₀ : Puissance de la lumière monochromatique incidente.

P₀ : Pression atmosphérique.

P_a : Pression acoustique maximale.

P_{ac} : Puissance acoustique.

pH_i : Potentiel d'hydrogène initial.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

PZC : Point Zéro Charge.

R : Rapport de [H₂O₂]/ [4NP].

R : Radical organique.

S : Substrat organique à dégrader.

s : Seconde.

T : Température.

t : Temps de dégradation exprimé en mn.

T_i : Température initiale.

TiNHB : TiO₂+Fe₂O₃/Bentonite.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

UV_{solaire} : Ultraviolet naturel solaire.

UV-Vis : Ultraviolet- Visible.

US : Ultrasons.

V : Volume exprimé en mL.

V : Volume de la vapeur adsorbée par un gramme de solide (cm³/g) à la pression P.

v : Vitesse de la dégradation exprimée en mn⁻¹.

VB : Bande de Valence.

V/ENH : Volt/ Electrode Normale d'Hydrogène.

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (cm³/g d'adsorbat).

ε : Coefficient d'extinction molaire.

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

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: hématite.

Φ : Rendement quantique.

ρ : Masse volumique (g/cm^3).

INTRODUCTION
GENERALE

Depuis la révolution industrielle, le monde entier a connu une industrialisation intensive. Ce développement industriel a causé l'apparition d'une variété des polluants organiques et minéraux dans l'environnement. Ces produits endommageant la vie des êtres vivants peuvent être des engrais chimiques (nitrates et phosphates), employés en agriculture, qui altèrent la qualité des cours d'eau et des nappes souterraines vers lesquels ils sont entraînés. Comme ils peuvent être des métaux lourds, des produits inorganiques d'une source industrielle ou urbaine. De même les pesticides avec ses différentes formes y compris les herbicides, les insecticides, fongicides, etc...utilisés par les agriculteurs s'accumulent dans les sols et les nappes phréatiques et polluent les cours d'eau, sous l'effet du ruissellement de l'eau et de l'infiltration dans le sous-sol.

Ces produits rejetés dans l'environnement d'une voie directe ou indirecte peuvent entraîner une contamination chez les être vivants; [1-3] ils peuvent être cancérigènes, mutagènes et toxiques parce qu'ils sont principalement des composés organiques phénoliques, des organochlorés, des organoazotés, des hydrocarbures, etc...

Le 4-nitrophénol (4-NP), comme un exemple des polluants organiques qui se trouve dans les eaux usées et les sols contaminés, rentre dans la fabrication des teintures, des textiles comme il sert de précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, d'indicateur et de matière première pour les pesticides (comme le parathion et le méthylparathion). Il est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation des produits pharmaceutiques (exemple: paracétamol). Dans la synthèse de peptides, les esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénol peuvent servir d'activants.

L'Agence de Protection Environnementale des Etats Unis (USEPA) a classé le 4-nitrophénol dans la première classe des produits dangereux, il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. De plus il est soluble, stable dans l'eau donc il peut affecter les sols. Le 4-NP a un effet nuisible sur la santé publique; il est mutagène, cancérigène et il s'accumule dans la chaîne alimentaire.

La dépollution des rejets industriels, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours au choix de la méthode la plus convenable pour le traitement de l'eau contaminée en fonction des objectifs destinées pour la qualité du produit et la nature des polluants que renferment les eaux usées. Plusieurs techniques d'épuration des eaux ont été utilisées pour le traitement des eaux tels que l'extraction avec ses deux types liquide-liquide ou liquide-solide, l'adsorption (charbon actif, résine, argile, etc...), la biodégradation. En revanche, il existe des produits dits récalcitrants ou bioréfractaires qu'on ne peut pas traiter

par ces méthodes classiques, ce qui nécessite la recherche d'une nouvelle technologie capable de dégrader ces polluants.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont présentement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, ceci afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'enlèvement de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens. Ils sont des techniques de dépollution et de minéralisation faisant appel à des intermédiaires radicalaires ($\text{HO}\cdot$, $\text{O}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$) très réactifs à température et pression ambiantes.

Les radicaux libres particulièrement les radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels. [3]

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la dégradation du 4-nitrophénol comme un exemple des polluants organiques nitrophénolés, le plus commun dans les eaux usées agricoles et industrielles, par différents procédés d'oxydation avancée (photocatalyse, sonolyse, photosonolyse, sonocatalyse).

Cette thèse est ainsi consacrée aux résultats obtenus de l'élimination de 4-NP, par les POA, en solution aqueuse. Il se compose de trois chapitres, à travers lesquelles, nous présenterons d'abord, en premier chapitre une synthèse bibliographique sur le 4-nitrophénol, son utilisation et sa toxicité suivie par une revue sur les Procédés d'Oxydation Avancée; les radicaux hydroxyles et leur réactivité, des exemples de la photocatalyse hétérogène (UV/ TiO_2 , UV/ ZnO , UV/ Fe_2O_3 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$) et la sonolyse (US_{seul} , $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{US}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), les réactions prépondérantes intervenantes dans chaque procédé. Cette première partie est complétée par un aperçu sur le processus d'adsorption, les argiles, la bentonite ainsi que les polymères organométalliques (MOFs).

Le deuxième chapitre, décrira les méthodes expérimentales et les différentes techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude pour suivre l'élimination du 4-nitrophénol par les procédés d'oxydation avancée (HPLC, UV/Vis, DCO) ou pour caractériser les semiconducteurs synthétisés (adsorption/désorption de N_2 , B.E.T, DRX, IRTF). Les protocoles utilisés pour synthétiser le TiO_2 , TiNHB ou pour extraire l'hématite naturelle sont décrits et accompagnés par les résultats de la caractérisation cristallographique et structurale.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats de la dégradation du 4-nitrophénol par les différents procédés (photo-Fenton sous l'irradiation solaire, UV/ TiO_2 , UV/ ZnO ,

Introduction générale

UV/Fe₂O₃, UV/TiO₂, /Fe₂O₃, UV/TiNHB, UV/MOF-Ni, US_{seul}, US/H₂O₂, US/Fe²⁺/H₂O₂), et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation du 4-NP, citons le pH du milieu, la concentration initiale du photocatalyseur ou de l'oxydant utilisé et du polluant ainsi que la détermination de la nature des sous produits de la destruction de cette matière organique et des conditions optimales de la minéralisation.

En fin du travail, les principaux résultats obtenus dans ce travail seront synthétisés dans une conclusion générale.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

I.1.4-nitrophénol

I.1.1. Généralités

Les nitrophénols sont des composés organiques persistants, toxiques, très utilisés dans les industries chimiques; dans la synthèse des pesticides, produits pharmaceutiques et teintures. Ce sont les polluants les plus communs dans les eaux naturelles, usées et agricoles. Ces eaux polluées ne peuvent pas être traitées par les méthodes de traitement traditionnelles parce qu'ils sont très stables et solubles dans les milieux aqueux. [4, 5]

Le 4-nitrophénol (4-NP), nommé aussi le para-nitrophénol (p-NP), est l'un des nitrophénols les plus importants. Ce composé phénolé porte un groupe nitro en position para par rapport au groupement hydroxyle (OH).

I.1.2.Utilisation

Le 4-NP est largement utilisé dans l'industrie chimique; matière première pour les textiles et les teintures, précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, indicateur dans la synthèse des pesticides. [6] C'est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation du paracétamol. Les peptides sont aussi synthétisés en utilisant les esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénol.

I.1.3.Toxicité

Le 4-nitrophénol est un polluant organique très dangereux; il provoque des dommages au système nerveux, foie, reins et sang (méthémoglobinémie) des êtres humains. Il est irritant pour les yeux, la peau et les voies respiratoires et peut causer des inflammations. De ce fait l'agence de protection environnementale (EPA) a classé le 4-NP parmi les 114 polluants organiques les plus dangereux. Sa teneur maximale dans les eaux ne doit pas dépasser 20µg/L. [7, 8]

I.2.Les procédés d'oxydation avancée

I.2.1. Introduction

La plupart des produits organiques rejetés dans l'environnement aquatique (souterrain ou de surface) sont toxiques. Ce qui nécessite leur élimination en utilisant des techniques de dépollution tels que l'extraction avec ses deux types; liquide-liquide ou liquide-solide,

traitement biologique, adsorption, etc... Mais le problème qui se pose est la limitation de l'efficacité de ces méthodes de dépollution qui deviennent de plus en plus inefficaces surtout pour éliminer les polluants réfractaires et non-biodégradables. De ce fait les procédés d'oxydation avancés ont été créés pour répondre à ce besoin.

1.2.2. Définition

En 1987, Glaze a défini les procédés d'oxydation avancée comme les procédés de traitement d'eau fonctionnant à température et pression ambiantes, conduisant à la génération d'espèces oxydantes plus puissantes, particulièrement les radicaux hydroxyles (HO^\bullet). [9] Cette définition a été développée par la suite en élargissant leurs domaines d'application aux effluents gazeux et aqueux. [10]

1.2.3. Les radicaux libres

Les procédés d'oxydation avancée se basent principalement sur la génération des entités oxydantes très puissantes capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur les polluants organiques présents dans le milieu réactionnel. Ces intermédiaires oxydants appelés aussi les radicaux libres qui peuvent être :

- les radicaux hydroxyles (HO^\bullet), plus puissants
- les ions radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou l'ozonide O_3^\bullet
- les radicaux inertes d'hydroperoxyde (HO_2^\bullet) ou de HO_3^\bullet . [11]

1.2.4. Réactivité des radicaux hydroxyles

Vu leur importance et leur pouvoir oxydant dans la dégradation des polluants organiques et la dépollution en général, ces radicaux ont attiré l'attention des chercheurs. Ils veulent toujours savoir comment agit ces entités (via un mécanisme de la dégradation).

Les radicaux hydroxyles ont un haut potentiel d'oxydation de 2,81 V/ENH en solution acide. Ils sont classés juste après l'ion fluorure (tableau I.1).

La réactivité des HO^\bullet dépend de plusieurs paramètres tels que la densité électronique de la molécule, la force des liaisons C-H, les facteurs statistiques, etc... De même la structure chimique du polluant influe directement sur la réactivité de ces radicaux; elle dépend de la

stabilité du radical formé dans le cas des alcanes. Cependant, il est difficile de prévoir cette réactivité dans le cas des composés aromatiques. [11]

Tableau I.1: Valeurs des potentiels d'oxydation des principaux oxydants en traitement des eaux. [12]

Espèce oxydante	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
Fluorure	3,06
Radical hydroxyle	2,80
Oxygène	2,42
Ozone	2,07
Persulfate	2,05
Peroxyde d'hydrogène	1,77
Permanganates	1,51
Acide hypochloreux	1,49
Chlore	1,36
Brome	1,06
Iode	0,53

1.2.5. Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles

L'étape initiale de réaction du radical $\cdot\text{OH}$ sur les composés organiques conduit à la formation de radicaux $\text{R}\cdot$. [13] Cette réaction est ensuite suivie par une série de réactions avant d'arriver à la minéralisation du polluant organique.

Plusieurs facteurs peuvent affecter la concentration des radicaux hydroxyles tels que le pH, la température, la présence des ions, le type de polluants, la présence des autres espèces concurrentes tels que les bicarbonates. [14]

La vitesse de l'étape initiale (celle de la réaction 1 entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et le substrat S) est décrite par une loi cinétique d'ordre 2 (équation 2) :



$$v = -d[\text{S}]/dt = -d[\cdot\text{OH}]/dt = k [\text{S}] [\cdot\text{OH}] \quad [15] \quad (2)$$

La constante cinétique (k) est généralement comprise entre 10^7 et 10^{10} L mol⁻¹s⁻¹ en solution aqueuse. Elle dépend essentiellement de la nature du composé organique impliqué (influence de la structure aliphatique, aromatique, saturée ou insaturée), présence éventuelle de groupements activant (-NH₂, -OH) ou désactivant (-CN, -COOH). Le tableau I.2 met en évidence l'effet du groupement fonctionnel -R dans le cas des dérivés aliphatiques.

Dans le cas des substrats aromatiques, les constantes de vitesse ont des valeurs de l'ordre de 10^{10} M⁻¹s⁻¹.

Tableau I.2: Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieu aqueux sur les composés organiques aliphatiques et aromatiques.

Composés aliphatiques	
Composés aliphatiques	$k_{OH} \times 10^{-8} (M^{-1}s^{-1})$
Acide formique	1,300
Ion formate	3,200
Acide acétique	0,200
Ion acétate	0,850
Acide oxalique	0,014
Ion oxalate	0,077
Acide glycolique	6,000
Ion glycolate	8,600
Acide maléique	>10,000
Ethanol	19,000
Acéthaldéhyde	73,000
1,1,2-trichloroethane	1,300
1,2-dichloropropane	3,800

Composés aromatiques mono et polysubstitués				
Composés monosubstitués	Substituant	$k_{OH} \times 10^{-9} (M^{-1}s^{-1})$	Composés aromatiques polysubstitués	$k_{OH} \times 10^{-9} (M^{-1}s^{-1})$
Benzène	-H	7,8	Phthalates	4,0
Phénol	-OH	14,0	Trichlorobenzène	4,0
Aniline	-NH ₂	15,0	Dichlorobenzène	5,0
Anisole	-OCH ₃	5,4	Hydrocarbures aromatiques	1,0
Toluène	-CH ₃	3,0	Pololycycliques	
Ethylbenzène	-CH ₂ CH ₃	7,5	Pentachlorophenol	4,0
Acide benzoïque	-COOH	4,3		
Ion benzoate	-COO-	5,9		
Benzaldéhyde	-CHO	4,4		
Acétophénone	-C(O)CH ₃	5,9		
Nitrobenzène	-NO ₂	3,9		
Benzamide	-CONH ₂	3,4		
Chlorobenzène	-Cl	5,5		
fluorobenzène	-F	10,0		

On peut déduire des valeurs des constantes cinétiques que :

- La constante de vitesse k est plus faible pour les composés aliphatiques que pour les composés aromatiques pour les quels les radicaux $\cdot OH$ ont plus d'affinité.
 - Les radicaux $\cdot OH$ réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements activant (-OH, -NH₂...) que sur ceux présentant des groupements désactivant (-NO₂, -COOH...).
 - Les radicaux réagissent plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les polysubstitués.
- Les $\cdot OH$ ont une faible réactivité vis-à-vis des composés aliphatiques tels que les acides carboxyliques. [15]

1.2.6. Les réactions indésirables

Au cours de la dégradation des polluants organiques des réactions secondaires peuvent entrer en compétition avec l'oxydation des substrats et vont provoquer une diminution de l'efficacité du traitement ainsi qu'une conséquence négative sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation (tableau I.3).

Tableau I.3: Réactions de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ (par des ions minéraux) et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.

Réactions	k (L. mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Références
$\text{HO}\cdot + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HO}^- + \text{CO}_3^{\cdot-}$ (3)	$3,9 \times 10^8$	[16]
$\text{HCO}_3^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$ (4)	$8,5 \times 10^6$	[16-18]
$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$ (5)	$2,7 \times 10^7$	[4, 17, 19]
$\text{HO}\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}^- + \text{Fe}^{3+}$ (6)	$3,2 \times 10^8$	[4]
$\text{Cl}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HOCl}^-$ (7)		[19]
$\text{HOCl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (8)		[19]
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\cdot^-$ (9)	$7,5 \times 10^9$	[17]

1.2.7. Les principaux procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être subdivisés en quatre groupes : [20]

- 1- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)
- 2- Les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV/TiO_2)
- 3- Les procédés d'oxydation sonochimiques
- 4- Les procédés d'oxydation électrochimiques

Le couplage ou non de ces procédés cités précédemment avec l'irradiation ultraviolette a donné l'idée d'une nouvelle classification des POA; en deux catégories (tableau I.4) : [14, 21, 22]

- 1- Les procédés photochimiques : tous les procédés qui utilisent la lumière UV
- 2- Les procédés non photochimiques

Tableau I.4: Procédés d'oxydation Avancée. [23, 24]

Procédés photochimiques	Procédés non photochimiques
Photolyse par UV seul	Ozonation en milieu aqueux ou en présence de H ₂ O ₂
UV/H ₂ O ₂	Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
UV/O ₃	Oxydation électrochimique
Photocatalyse homogène (photo-Fenton)	Radiolyse γ
Photocatalyse hétérogène (UV/TiO ₂ , UV/ZnO, UV/Fe ₂ O ₃ , ... etc)	Sonolyse
	Plasma froid

I.2.7.1. Les procédés photochimiques

Les procédés d'oxydation avancée photochimique sont des techniques d'épuration des eaux usées, très simples et efficaces sur les plans technique, écologique et économique. Ils constituent les procédés les plus étudiés et développés du point de vue pratique parmi les POA. [25]

I.2.7.1.a. Photodissociation directe (UV seul)

C'est le procédé le plus simple qui consiste en l'irradiation de la solution à traiter par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde bien choisie. Lors de l'irradiation ultraviolette, l'énergie des photons est absorbée par le substrat à dégrader en formant des entités actives (R^{*}) ou détruites (équations 10-15). [13, 14]



I.2.7.1.b. Photocatalyse

Le terme photocatalyse est subdivisé en deux mots; photo (source lumineuse ($h\nu$)) et catalyse. Elle peut être homogène (photo-Fenton) ou hétérogène (semi-conducteur).

*Photocatalyse homogène

Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes: [3]

- 1- Photodégradation (photodissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader,
- 2- Oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2
- 3- Oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles.

*Photocatalyse hétérogène

1. Généralités

Cette technologie d'oxydation avancée repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière et la création de paires électrons/trous par absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur (figure I.1). Ces procédés d'oxydation avancée sont appliqués aux traitements des eaux, bien que moins développées que pour le traitement de l'air, couvrant les polluants inorganiques (les oxydes d'azote NO_x ,...etc) et organiques. [26, 27]

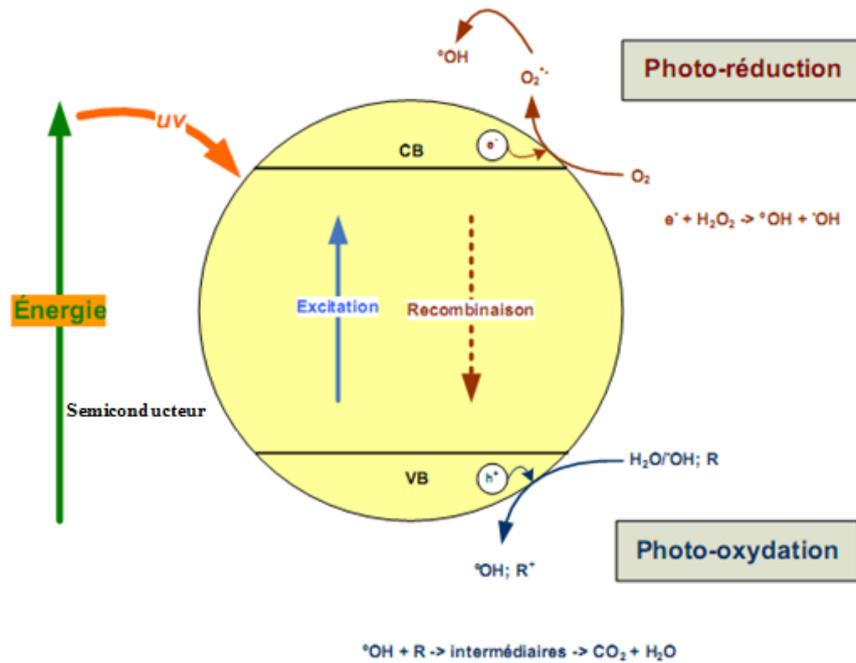


Figure I.1: Principe général de la Photo-excitation d'un semi-conducteur. [3]

Les principaux semi-conducteurs utilisés en photocatalyse hétérogène sont présentés dans le tableau I.5.

Tableau I.5: Les semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse hétérogène. [12]

Semi- conducteur	Largeur de la bande interdite ; Eg (eV)	Longueur d'onde correspondante à la bande de Gap (nm)
TiO ₂	3,20	387
SnO ₂	3,90	318
ZnO	3,37	368
ZnS	3,70	335
WO ₃	2,80	443
CdS	2,50	496
GaP	2,30	539
Fe ₂ O ₃	2,20	564
CdSe	1,70	729
GaAs	1,4	886

2. L'activité photocatalytique et l'aspect structural

Il est évident que l'activité photocatalytique de n'importe quel catalyseur ne dépend pas de sa surface spécifique toute seule, mais il existe d'autres paramètres hors la disponibilité des sites actifs, ceux sont les propriétés cristallines tels que : la structure, la taille des pores, la densité des OH , le nombre et la nature des sites piégeant ainsi que les caractéristiques d'adsorption /désorption. [28]

3. Procédé UV/ZnO

L'oxyde de zinc est largement utilisé dans l'industrie des peintures, des produits de soin et pharmaceutiques, etc...[29, 30] A cause de ses propriétés uniques, le ZnO est beaucoup plus utilisé dans l'électronique; dans les capteurs chimiques et les dispositifs piézoélectriques. [31] Ce semi-conducteur, avec une large bande de gap de 3,37 eV, peut être excité par irradiation lumineuse (photocatalyse) dans un procédé photocatalytique UV/ZnO, en formant des entités oxydantes capables de dégrader ou minéraliser des polluants organiques. [32]

4. Procédé UV/TiO₂

Le dioxyde de titane fait partie de la famille des oxydes de métaux de transition. Au début du 20^{ème} siècle, le TiO₂ était utilisé dans l'industrie des teintures comme un pigment alternatif aux oxydes de plomb polluants. Actuellement, ce pigment est utilisé dans l'industrie du plastique et du papier. Vue son importance comme un semi-conducteur ($E_g = 3,2$ eV), il est utilisé dans les domaines électroniques, physiques et chimiques. En chimie, on l'utilise dans les réactions catalytiques et particulièrement en photocatalyse.

Le majeur inconvénient de l'utilisation de TiO₂ en photocatalyse est la recombinaison rapide des charges des paires électron-trou ce qui influe négativement sur l'efficacité quantique, et la large bande de gap de ce matériau (3,2 eV pour l'anatase) qui nécessite l'excitation ou absorption sous irradiations ultraviolettes ($\lambda < 390\text{nm}$). [33]

5. Procédé UV/Fe₂O₃

L'hématite (α -Fe₂O₃) est la forme la plus stable et la plus commune des oxydes de fer aux conditions ambiantes, avec une structure cristalline rhomboédrique. L'énergie de gap (E_g) de ce semi-conducteur est de 2,2 eV, ce qui lui donne un intérêt dans le domaine de la photocatalyse. Actuellement, l'hématite a attiré l'attention de plusieurs chercheurs, ceci peut être dû à sa disponibilité dans la nature (minerai de fer), son faible coût, sa haute stabilité, son magnétisme, etc...[34]

6. Procédé UV/TiO₂/Fe₂O₃

Le couplage de deux semi-conducteurs, possédants différents niveaux d'énergie peut provoquer une meilleure séparation des charges, une bonne sélectivité de la réaction photocatalytique et un prolongement du temps de vie des porteurs de charge, comme il sert à améliorer le transfert des charges interfaciales aux substrats adsorbés et augmenter la surface spécifique et la capacité d'adsorption.

La photodégradation dans ce type de photocatalyseurs peut avoir lieu selon deux voies possibles :

*Un des deux semi-conducteurs est illuminé et l'autre reste stable ce qui provoque la migration d'un photoélectron de la bande de conduction (plus négative) du photocatalyseur activé vers la bande de conduction du deuxième photocatalyseur inactif. Cependant, le trou positif (h⁺) reste dans le premier semi-conducteur. Ce transfert d'électron interparticules crée un transfert d'électrons vectoriel, irréversible dans certaines conditions.

*Les deux semi-conducteurs sont illuminés, un transfert d'électrons vectoriel des électrons et des trous positifs a lieu d'un semi-conducteur à l'autre. Il crée une accumulation des électrons à la couche inférieure de la bande de conduction et des trous positifs à la bande de valence de l'autre photocatalyseur. [28]

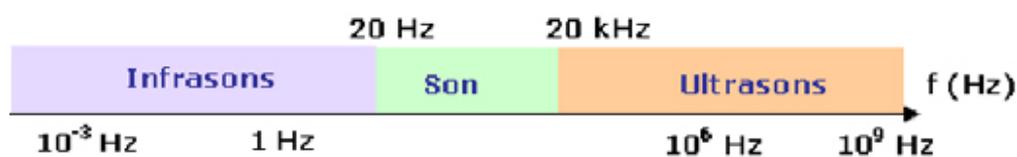
Dans le cas de l'irradiation dans le visible d'un film de TiO₂/Fe₂O₃, les électrons de la bande de valence de Fe₂O₃ sont excités à la bande de conduction. Donc, les électrons de la bande de valence de TiO₂ vont s'incorporer dans la couche de Fe₂O₃. Le transport de charge entre les bandes de valence des deux photocatalyseurs est un processus effectif pour l'activité photocatalytique, parce qu'il augmente le temps de recombinaison des paires électron-trou. [35]

I.2.7.2. Les procédés sonochimiques

I.2.7.2.a. Généralités sur les ultrasons

Les ultrasons (US) sont des ondes acoustiques sinusoïdales dont la fréquence est supérieure au seuil d'audibilité de l'oreille humaine, c'est-à-dire supérieure à 18kHz et inférieure à quelques centaines de MHz (figure I.2). [27]

Le traitement d'une solution aqueuse en utilisant les US provoque une amélioration du transfert de la matière, accompagnée d'une augmentation de température et de pression (hot spot) lors de la compression des bulles et la génération d'espèces oxydantes comme $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$. [36]



0Hz-14Hz : Infrasons

16Hz-18kHz : plage d'audition humaine

20kHz-50kHz : Ultrasons en génie des procédés

20kHz-1MHz : Ultrasons en sonochimie

1MHz-10MHz : Ultrasons de diagnostic

Figure I.2: Schéma simplifié de la classification des ondes acoustiques. [27]

I.2.7.2.b. Les domaines d'application

Le domaine d'application des ultrasons le plus répandu est celui du nettoyage et du dégraissage des solides grâce à des bacs à ultrasons. Ils sont utilisés pour dégazer les liquides visqueux type huile, gélatine, verre ou métal fondu, en synthèse des molécules, traitement et prétraitement de boues ou fumées. En médecine, les applications les plus connues sont le détartrage et la lithotripsie et l'échographie. [37] En revanche, l'application des US dans l'industrie reste médiocre, ce qui nécessite une meilleure étude, une compréhension et un bon contrôle de la cavitation et améliorer son efficacité. [38] Les hydrauliciens, par contre,

cherchent par tous les moyens à les éviter (les hélices des navires sont souvent endommagées par la cavitation).

I.2.7.2.c. Grandeurs caractéristiques

Une onde ultrasonore est caractérisée par : sa fréquence, sa puissance acoustique et son intensité acoustique.

1. Fréquence (f)

Elle est définie par la relation suivante :

$$f = c/\lambda \quad (16)$$

Avec c : la célérité de l'onde dans le milieu (m/s) et λ : la longueur d'onde (m)

La fréquence f est un paramètre déterminant les domaines ultrasonores :

20-100kHz → les ultrasons de basse fréquence

100-1000kHz → les ultrasons de haute fréquence

> 1MHz → les ultrasons de très haute fréquence

2. Puissance acoustique (P_{ac})

La puissance acoustique sert à quantifier la puissance ultrasonore transmise au milieu soumis aux ultrasons.

Selon P_{ac} , on distingue deux catégories des ultrasons;

-Les ultrasons de faible puissance : utilisé principalement dans l'échographie

-Les ultrasons de puissance : des ultrasons à basse fréquence (40kHz) et d'intensité supérieure à 5Wcm^{-2} qui sont utilisés dans le dégazage, démoussage, nettoyage, etc...

3. Intensité acoustique

C'est la quantité d'énergie transmise en une seconde par unité de surface du milieu dans lequel l'onde se propage.

$$I = P_A^2 / 2\rho c \quad (17)$$

Avec P_A : Pression acoustique maximale, ρ : la masse volumique (g/cm^3)

c : célérité de l'onde dans le milieu (cm/s)

Ce paramètre peut être déterminé expérimentalement selon l'équation

$$I = P_{ac} / S \quad (18)$$

Avec, S : Surface émettrice des ultrasons (cm^2)

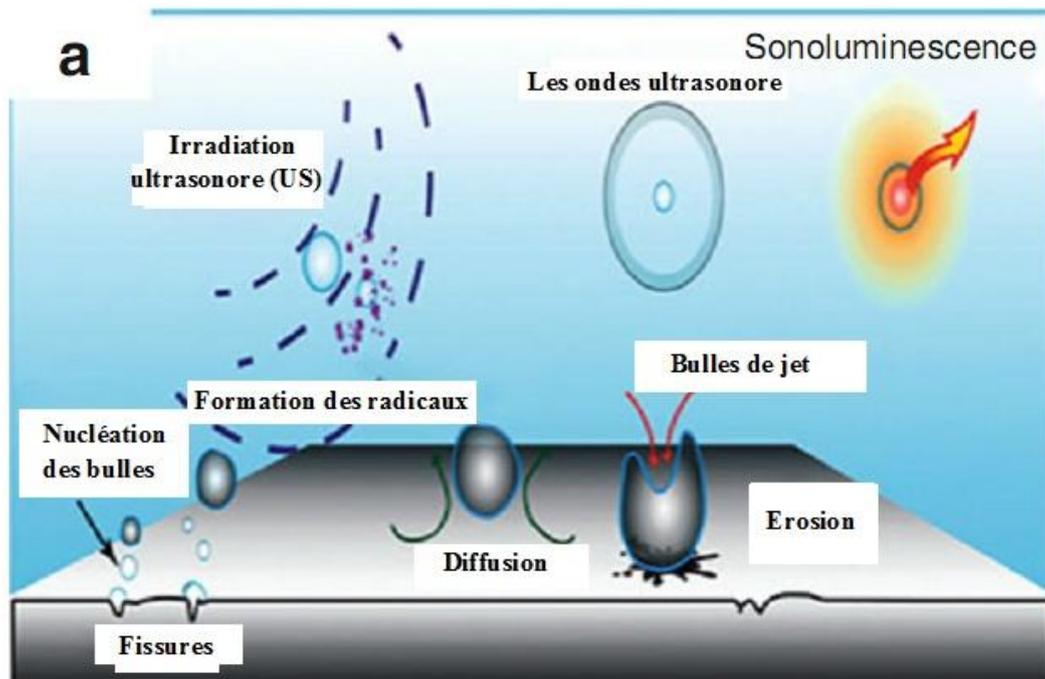
I.2.7.2.d. Phénomène de cavitation

1. Généralités et description

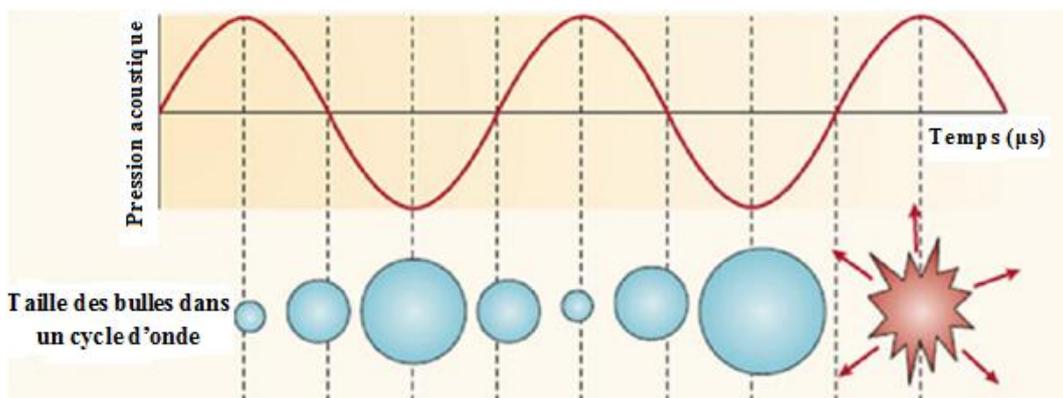
Lorsqu'une onde ultrasonore se diffuse dans un milieu liquide, il peut induire l'apparition d'un phénomène appelé 'cavitation acoustique'. Ce terme est utilisé pour décrire la génération des cavités (bulles) ou l'expansion des cavités co-existantes induites par les ultrasons. Cette définition simple peut être développée en décrivant le mouvement oscillant des molécules constituant le liquide, qui provoque par la suite l'apparition d'une pression acoustique. Elle vient s'ajouter à celle régnant déjà dans le milieu, ce qui crée des forces de pression qui doivent être supérieures à celles de la cohésion pour que les bulles de cavitation soient formées et remplies d'un mélange de gaz dissous dans le liquide et de vapeur. Ces bulles sont capables de générer des températures et des pressions responsables de l'émission lumineuse (sonoluminescence) et la génération des radicaux hydroxyles et des molécules de H_2O_2 en sono-chimiluminescence. [38] Mais, il faut savoir qu'il existe des paramètres qui influent directement sur l'apparition de la cavitation tels que : la puissance et la fréquence des ultrasons, la température, la présence d'impuretés, la présence de gaz dissous, la viscosité du milieu ainsi que la pression intérieure.

En général, les phases les plus importantes dans le phénomène de cavitation sont présentées sur la figure I.3 :

- 1- la nucléation ou la formation initiale de la cavité
- 2- la dynamique des bulles impliquant leur croissance, oscillation et effondrement.



(a)



(b)

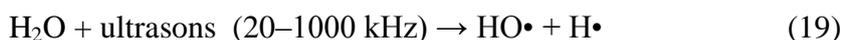
Figure I.3: (a) Diagramme schématisé de l'effet des cavités, (b) Développement de la bulle de cavitation. [39]

I.2.7.2.e. Application de la sonochimie à la dégradation des polluants organiques en milieu aqueux

Le traitement sonochimique peut être seul ou couplé à d'autres procédés dont l'objectif est d'augmenter l'efficacité et réduire le temps nécessaire pour la dégradation des polluants organiques contenus dans les eaux.

1. Procédé US seul

La plupart des systèmes étudiés sont des solutions aqueuses contenant des composés aromatiques et hydrocarbures halogénés, à titre d'exemple la dégradation des phénols (541kHz, 27°C, air) implique la formation d'hydroquinone et catéchol qui disparaissent au cours du traitement. De la même manière le 4-nitrophénol se décompose en donnant les mêmes produits intermédiaires. Les principales réactions qui ont lieu dans la sonolyse sont les suivantes :



2. Procédé US/ H₂O₂

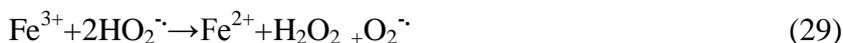
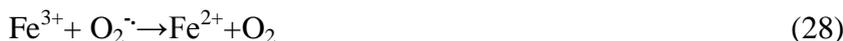
Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), est un agent oxydant et une source des radicaux hydroxyles, utilisé dans les procédés d'oxydation avancée. Cet oxydant puissant réagit très lentement dans le traitement des effluents ce qui nécessite son activation soit par UV, US, O₃ ou par un catalyseur métallique.

Le couplage US/H₂O₂ engendre une amélioration de l'efficacité de dégradation des polluants en fournissant plus de radicaux hydroxyles.

La vitesse de décomposition de H₂O₂ en O₂ et H₂O augmente avec l'augmentation de la température et du pH. [20]

3. Procédé Sono- Fenton

En 1934, Harber et Weiss avaient constaté que l'oxydant actif généré par la réaction de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) est le radical hydroxyle ·OH selon une série de réactions: [14]



Le réactif de Fenton est un oxydant puissant pour une large variété de composés organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et des aromatiques polycycliques. [13]

La réaction spontanée entre Fe^{2+} et H_2O_2 dans une solution aqueuse et acide passe par l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} , en mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) (équation 26). Elle peut être suivie par plusieurs réactions (5, 30-33).



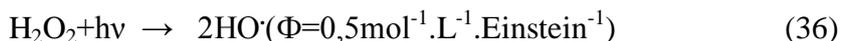
Cette série de réactions présente seulement les réactions majoritaires dans le procédé Fenton où le fer joue le rôle d'un catalyseur, sans prendre en considération les produits intermédiaires qui se forment lors de l'utilisation de ce réactif.

La combinaison US/Fenton a pour objectif de détruire les polluants organiques par action combinée des radicaux $\cdot\text{OH}$ formés par la réaction de Fenton et par différents processus provoqués par les ultrasons, comme la pyrolyse dans les bulles de cavitation et l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés lors de la sonolyse de l'eau. [40]

4. Procédé US/UV/ Fe^{2+} / H_2O_2

Le photo-Fenton, est l'un des procédés d'oxydation avancée, utilisé pour le traitement des eaux usées, qui s'appuie sur la réaction de Fenton entre le H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (26) couplée à l'irradiation UV.

L'irradiation UV augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux $\text{HO}\cdot$ Par la réaction de Fenton (35) et par conséquent l'efficacité de la dégradation des polluants augmente. [41, 42]



De nombreuses études concernant la dégradation des polluants organiques par la photolyse assistée (UV/H₂O₂) et en particulier par photocatalyse homogène (photo-Fenton) ont été reportées : citons par exemple la minéralisation des polluants aromatiques par photo-Fenton d'herbicide 2,4-D, la dégradation du 2- et 4-nitrophénols, la photodégradation des pesticides de la famille des carbamates ou des colorants azoïques, la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques ou encore l'oxydation complète de plusieurs insecticides organophosphorés tels que: le parathion et le méthyl de parathion par photo-Fenton. [19, 43, 44]

Le couplage US/photo-Fenton a pour objectif de minéraliser les polluants organiques dans un minimum de temps par action combinée des radicaux $\cdot\text{OH}$ formés par la réaction de Fenton, photo-Fenton, photodissociation de H₂O₂, et par différents processus provoqués par les ultrasons, comme la pyrolyse dans les bulles de cavitation et l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés lors de la sonolyse de l'eau, etc... [43, 45]

I.3. Aperçu général sur l'adsorption, les argiles et la bentonite

I.3.1. Généralités

L'adsorption est un phénomène de transfert d'une phase liquide ou gazeuse contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant. [46] Le phénomène d'adsorption se déroule en quatre étapes :

1^{ère} étape : Diffusion rapide de la particule de la phase liquide vers la couche limite liquide/solide.

2^{ème} étape : Transfert rapide de la molécule à adsorber à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.

3^{ème} étape : Diffusion de surface ou de pore à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence d'un gradient de concentration (lente).

4^{ème} étape: c'est l'étape la plus rapide, l'adsorption de l'adsorbat dans un micropore de l'adsorbant. [47]

Le processus d'adsorption est subdivisé en deux types : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

I.3.2. Argiles

Le mot argile désigne deux notions dans le jargon géologique : une particule et un minéral. C'est un minéral (plus exactement une famille de minéraux) de la famille des silicates qui présente une structure feuilletée (phyllosilicates). Les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres ($M(OH)_6$, avec $M=Al, Mg, \dots$) et de tétraèdres (SiO_4) reliées par les atomes d'oxygène qui s'agencent entre eux pour former des couches neutres ou chargées négativement, compensées par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (figure I.4).

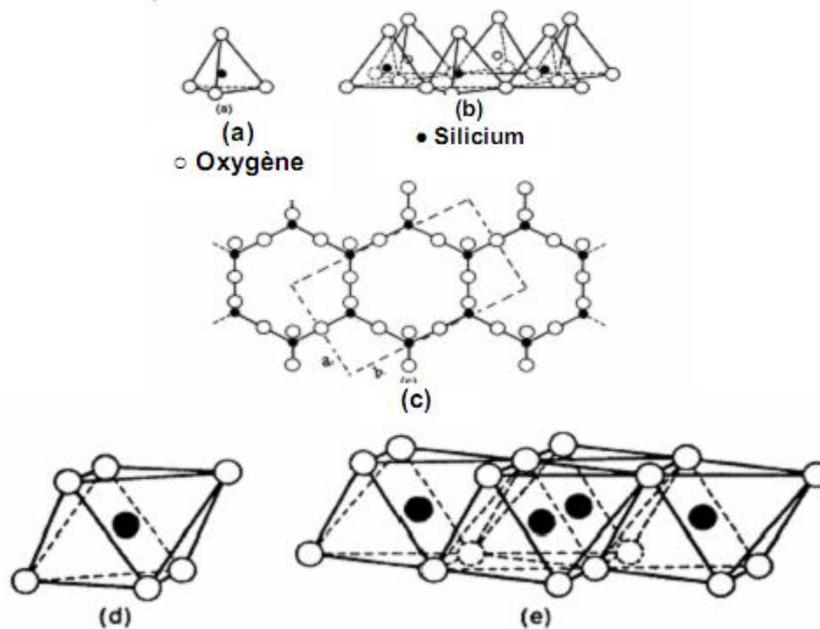


Figure I.4: Eléments structuraux des tétraèdres (a,b,c) et des octaèdres (d,e). [46, 48]

I.3.2.1. Bentonite

I.3.2.1.a. Généralités

C'est une roche friable, avec une coloration blanche ou grise, découverte au 19^{ème} siècle dans la montagne Montmorillon (Vienne-France). La montmorillonite est son principal constituant. Elle peut contenir d'autres types d'argiles telles que la kaolinite et l'illite, des alcalis, de la chaux et des minéraux, en faibles proportions. [49, 50]

Son principal constituant est la montmorillonite. Il est désigné comme un minéral 2/1, cette structure est composée de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, avec la seconde couche tétraédrique renversée par rapport à la première.

L'épaisseur de chaque couche 2/1 est d'environ 0,96nm, les feuillets sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire", qui est soit occupé par des cations échangeables et/ou des molécules d'eau. [46, 48, 51]

I.4. Polymères de coordination: Metal–Organic Frameworks (MOFs)

Les MOFs sont des composés organométalliques à longue chaîne chimique, classés parmi les matériaux cristallins poreux. Ils sont composés d'entités inorganiques appelés unités de construction secondaires (SBUs en anglais) qui sont liées entre elles par des liaisons de coordination. Ils sont caractérisés par une surface spécifique importante, une taille des pores et une porosité convenables.

Ces matériaux ont attirés l'attention de plusieurs chercheurs et industriels ; ils sont appliqués dans la séparation et le stockage des gaz, le piégeage du dioxyde de carbone (CO₂), catalyseur dans les réactions de la synthèse des composés organiques, etc... [52]

Vu leur énergie de gap (E_g) comprise entre 1 et 5,5 eV, les MOFs peuvent être utilisés en photocatalyse hétérogène comme des alternatives des semiconducteurs. [53] La première utilisation des MOFs comme photocatalyseurs, était en 2006 ; les chercheurs ont trouvés que ces composés peuvent être excités sous l'irradiation UV ou Vis, avec un transfert de charge ligand-métal (LMCT). [54]

Application des MOFs en photocatalyse permet de les classer en trois types: [55]

1-MOFs avec sites actifs du métal,

2-MOFs avec des groupes fonctionnels réactifs,

3-MOFs avec des matrices réceptrices ou des réacteurs nanométriques.

CHAPITRE II

Partie Expérimentale

II.1. Produits chimiques

Les différents réactifs utilisés au cours de cette étude sont inscrits dans le tableau suivant :

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

Produit	Fournisseur	Qualité
Acide acétique (CH ₃ COOH)	GPR Rectapur	99-100%
perAcide chlorhydrique (HCl)	Sigma-Aldrich	36,5-38%
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Fluka	95-97%
p-Benzoquinone	Sigma-Aldrich	98%
Bromure de potassium (KBr)	Sigma-Aldrich	99,5-100%
Chlorure de sodium (NaCl)	Sigma-Aldrich	99,5%
Chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl)	Gerhard Buchmann GmbH	99,5%
Dioxyde de Titane (TiO ₂) anatase	Riedel- de Haën	99-100%
Dioxyde de Titane (TiO ₂) DEGUSSA P25	Prolabo	99,5%
Dichromate de potassium (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Sigma-Aldrich	≥99,5%
Ethanol	Sigma-Aldrich	96%
Hydroquinone	Sigma-Aldrich	≥99,5%
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Aldrich	99%
Heptamolibdates d'ammonium (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	Merk	99%
Iodure de potassium (KI)	Sigma-Aldrich	99-100%
Methanol (CH ₃ OH)	Sigma-Aldrich	HPLC ≥99,9%
4-nitrocatechol	Aldrich	97%
4-nitrophénol (4-NP)	Fluka	≥99,5% HPLC
N,N-diméthylformamide	Sigma-Aldrich	>99,0% (GC)
Oxyde de Fer (Fe ₂ O ₃)	Riedel-de Haën	97%
Oxyde de Zinc (ZnO)	Sigma-Aldrich	≥99%
Oxychlorure de Zirconium (IV) octahédraté (ZrOCl ₂ . 8H ₂ O)	Sigma-Aldrich	≥99,5%

Chapitre II : Partie expérimentale

Phénol	Sigma-Aldrich	99-100%
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	Préparé par Prochima-Sigma	35%
Sulfate ferreux, sept fois hydraté (FeSO ₄ .7H ₂ O)	Acros	99%
Sulfates de mercure (II) (HgSO ₄)	Sigma-Aldrich	≥99%
Tetrachlorure de Titane (TiCl ₄)	BDH Laboratory Reagents	98,5%

II.2. Propriétés physico-chimiques du 4-nitrophénol (4-NP)

Les propriétés physico-chimiques de 4-NP sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques de 4-nitrophénol.

Nom	4-nitrophénol, p-nitrophénol
Formule brute	C ₆ H ₅ NO ₃
Structure chimique	
État physique	Solide cristallin
Couleur	Jaune pâle
Masse molaire (g/mol)	139,11
Densité (à 20°C)	1,48
Solubilité dans l'eau à T ≈ 20 °C (mg.L ⁻¹)	11600
pKa	7,15
Température d'ébullition (T _{éb})	279°C
Température de fusion (T _f)	169°C
Coefficient d'extinction (ε _{253,7 nm})L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	1514
Réactivité vis-à-vis de ·OH (M ⁻¹ .s ⁻¹)	3,8×10 ⁹

II.3. Dispositifs expérimentaux

II.3.1. Montages utilisés

II.3.1.1. Dispositif commun

Pour les différents procédés d'oxydation avancée, la dégradation du 4-nitrophénol est effectuée dans le même réacteur, représenté dans la figure II.1 avec un volume maximal de 500ml. C'est un dispositif en verre borosilicaté, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système est fabriqué par Somiver. Le volume de traitement est de 300 mL.

II.3.1.2. Lampe

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamps group, type (25W, 18mA). Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur d'onde principale d'émission est située à 254 nm. La lampe est contenue dans un tube en quartz Supracil plongé dans le liquide réactionnel. 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 la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis.

La solution est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel (figure II.1).

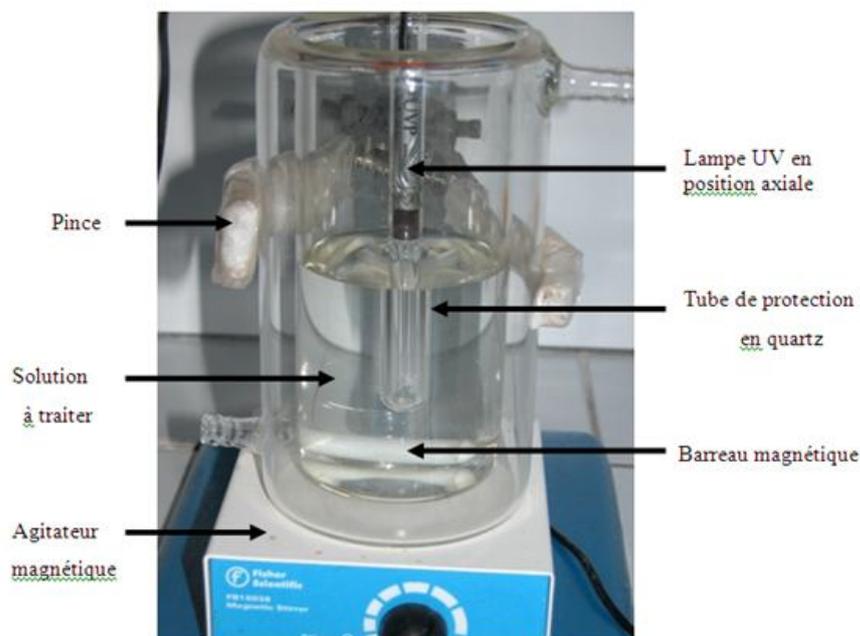


Figure II.1 : Montage utilisé.

II.3.1.3. Montage utilisé dans la dégradation du 4-nitrophénol par les procédés sonochimiques

Les procédés sonochimiques sont effectués en présence d'un réacteur en verre borosilicaté, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système, couplé à une source des ultrasons il s'agit d'un disque piézo-électrique (céramique) de 4cm de diamètre fixé en bas du réacteur. Le générateur utilisé au cours de ces études est de haute fréquence (500kHz, Radiocoms Systèmes ULV300A). La température de la solution est contrôlée par un thermocouple immergé dans la solution (T doit être inférieur à 25°C). Cette valeur de T est assurée par un créothermostat (Isotemp, Fickerscientific) (figure II.2).

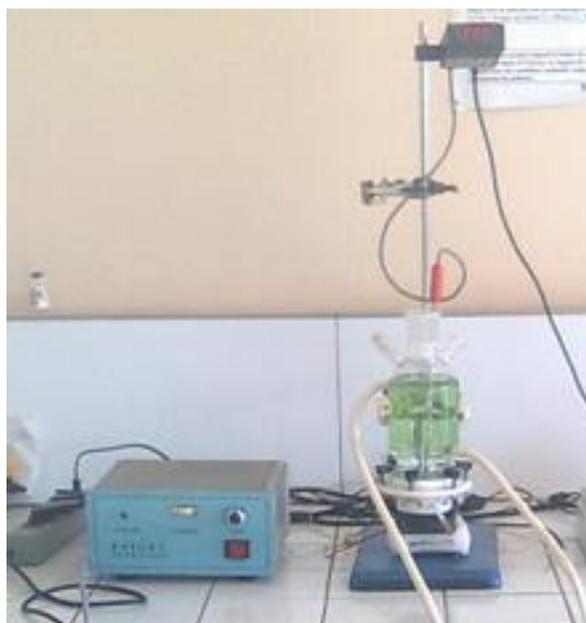


Figure II.2: Montage utilisé dans les procédés sonochimiques.

II.4. Méthodes d'analyse

II.4.1. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde.

Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO est en fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire (ϵ) et de la longueur du trajet optique (ℓ).

$$DO_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda l C \quad (38)$$

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Lambda 25, Perkin Elmer), le spectre du 4-nitrophénol est représenté ci-dessous (figure II.3).

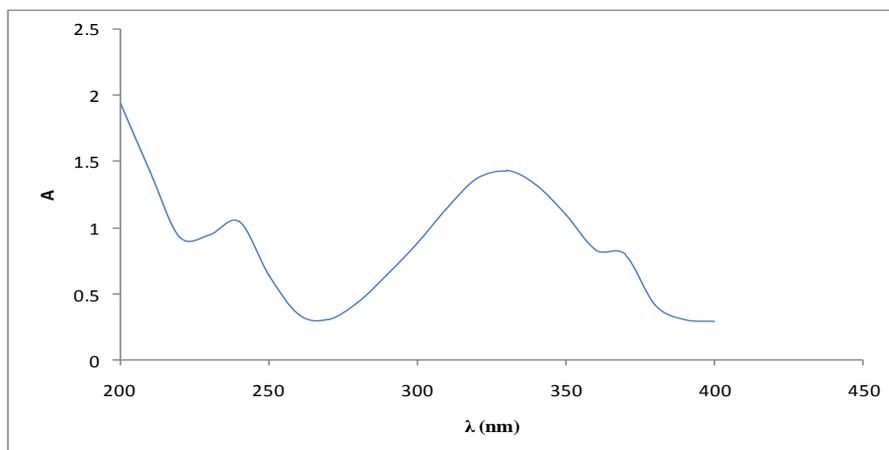


Figure II.3: Spectre d'absorption du 4-NP dans une solution aqueuse.

II.4.2. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

II.4.2.1. Généralité

La chromatographie liquide haute performance (CLHP–HPLC en anglais), constitue une technique analytique très générale d'emploi.

Elle dérive de la forme la plus ancienne de la chromatographie liquide sur colonne dont les performances, en termes de sélectivité et de résolution, se sont trouvées grandement améliorées par la miniaturisation et l'utilisation de phases stationnaires très élaborées. [45]

II.4.2.2. Principe

Le principe de cette technique séparative est basé sur l'interaction des solutés entre deux phases non miscibles : la phase stationnaire qui est fixe et la phase mobile. [56]

II.4.2.3. Les modes d'HPLC

En vue de répondre au large domaine d'application de la HPLC, les chercheurs ont développées cette technologie analytique selon le mode d'utilisation et les conditions d'analyse y compris; la nature des analytes, les phases stationnaire et mobile. Il existe quatre modes d'HPLC :

- Chromatographie d'exclusion : séparation en fonction de la taille, applicable aux grosses molécules (10 000 g/mol).
- Chromatographie d'adsorption : utilisée principalement pour la séparation des espèces apolaires.
- Chromatographie par échange d'ions : séparation des composés ioniques par une phase stationnaire constituée d'une résine échangeuse d'ions.
- Chromatographie de partage : séparation des espèces non ioniques et polaires par une phase stationnaire qui peut être liquide (solvant immobilisé par adsorption physique sur la surface d'un support) ou solide (billes de silice greffées). [57]

Deux modes d'utilisation en HPLC liquide-phase greffée peuvent être distingués selon la nature chimique de la silice :

-HPLC en phase directe si la silice est greffée avec des groupements fonctionnels polaires (CN, NH₂...). Les molécules les plus polaires ont une grande affinité pour la phase stationnaire et une faible interaction avec l'éluant.

-HPLC en phase inverse si la silice est constituée de longues chaînes alkyles de type C8 ou C18. Dans ce cas, les composés les moins polaires seront les plus retenus de par leurs interactions avec la phase de la colonne. [58]

Il faut savoir que le gel de silice, à son tour, peut être remplacé par l'alumine ou l'oxyde de zirconium (ZrO₂) comme supports de dépôts réticulés à base de polybutadiène ou d'autres polymères yène/divinyl benzène ou hydroxy méthyl styrène. [45]

Les analyses par HPLC ont été effectuées sur un chromatographe (Perkin Elmer, Flexar) en phase inverse avec un détecteur UV-Vis et une colonne C18, en utilisant comme éluant un mélange binaire : eau/méthanol (50/50). Les débits étaient de 0,5 mL/min, λ est de 210nm et le volume injecté était de 20 μ L.

II.4.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

II.4.3.1. Généralités

En général, un spectre électromagnétique est généralement divisé en diverses régions où l'on trouve les rayons γ , les rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radiofréquences.

La région infrarouge (IR) est comprise entre 12500cm^{-1} et 400cm^{-1} , elle est subdivisée en trois types selon la longueur d'onde; proche IR (12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}), IR moyen: 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} et IR lointain: inférieur à 400 cm^{-1} .

L'objectif de cette technique qualitative est d'obtenir des informations sur la matière à partir de ses interactions avec le rayonnement. [36]

II.4.3.2. Principe

L'Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), utilisée dans notre étude, est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge moyen (nombre d'ondes 400 à 4000cm^{-1}). Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements atomiques. Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. [59]

La figure (II.4) présente un schéma d'un appareil IRTF, le faisceau IR, provenant de la source, frappe une lame séparatrice semi-réfléchissante. Il est divisé en deux, une moitié est déviée sur un miroir fixe, l'autre sur miroir mobile. Ces deux faisceaux sont réunis sur la séparatrice, impose au faisceau une différence de marche x connue, puis ils entrent en interférences. Après avoir traversé l'échantillon, le signal optique est recueilli sur le détecteur, son intensité est fonction de la différence de marche x , l'interféromètre qui représente la somme de toutes les fréquences du faisceau est à nouveau traduit en un spectre par une opération dite transformation de Fourier (figure II.5).

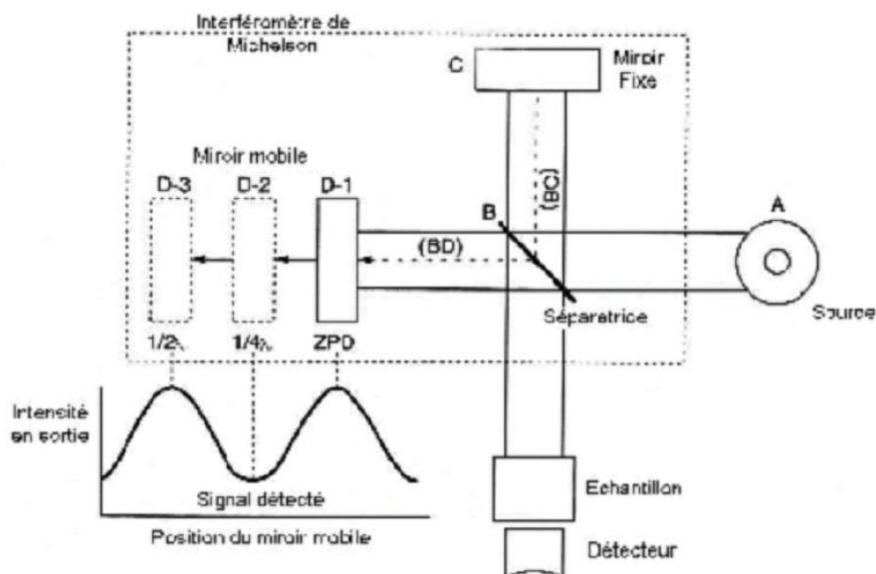


Figure II.4: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

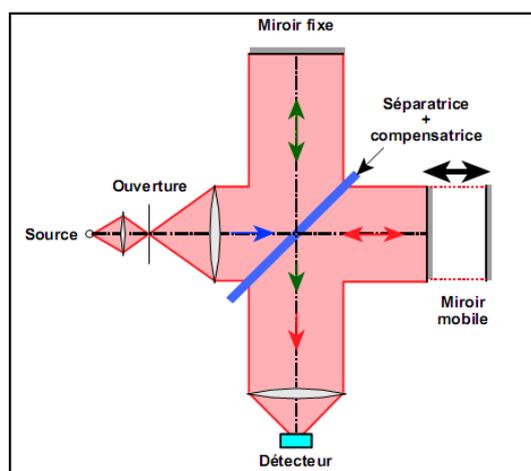


Figure II.5: Interféromètre de Michelson.

II.4.3.3. Préparation de l'échantillon

La préparation dépend de l'appareil utilisé : on peut soit analyser directement le composé pur soit le solubiliser dans un solvant (pour un liquide) ou le disperser dans un solide (pour un solide) avant l'analyse.

Dans notre travail, on a préparé une pastille de bromure de potassium (KBr) à l'aide d'une presse dans laquelle on a dispersé le composé à analyser.

L'analyse par spectroscopie IR des matériaux étudiés est réalisée dans notre laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) par un spectromètre Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR spectromètre- spectrumTwo Atomic absorption). Les spectres IR ont été enregistrés entre 4000– 450cm⁻¹.

II.4.4. Adsorption/désorption de gaz

La méthode de sorption (adsorption/désorption) de gaz est une des méthodes les plus populaires pour caractériser la microstructure des matériaux cimentaires. Elle permet de déterminer par l'analyse des courbes d'isothermes de sorption plusieurs paramètres de la microstructure tels que la distribution en taille des pores (méthode de Barrett-Joyner Halenda (BJH), méthode de Cranston-Inkley), le volume total des pores et la surface spécifique (méthode de BET). [60, 61]

II.4.5. Analyse de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET)

II.4.5.1. Généralités

La BET ; cette nomination provient des noms de la famille de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller qui ont publié pour la première fois un article sur la théorie de BET, c'était en 1938. Elle apporte une correction aux isothermes de Langmuir (une monocouche de molécules adsorbées) en tenant compte de l'adsorption multicouche mais elle possède tout de même quelques limites; elle suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées sur la même couche, la surface du solide est homogène (les sites d'adsorption sont équivalents) et qu'elle n'est applicable que dans un domaine de pression $P/P_0 \leq 0,3$. [62]

II.4.5.2. Principe

Cette méthode permet d'expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz (azote ; N₂) à basse température sur une aire solide et de mesurer sa surface spécifique. Le calcul de la surface spécifique s'effectue par un traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une

monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. [63]

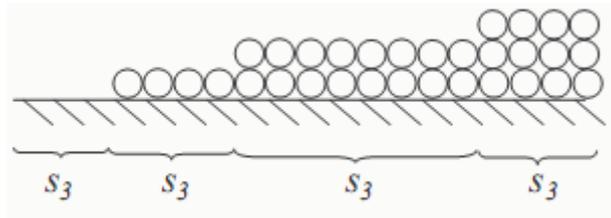


Figure II.6: Schéma du principe de l'adsorption multicouche à la base de la théorie BET. [64]

Un traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé empiriquement sert à calculer la surface spécifique d'un échantillon solide. Pour aboutir à ce résultat (surface spécifique), on doit d'abord déterminer la quantité de gaz adsorbé sur une monocouche complète.

L'équation de BET (d'adsorption physique d'un gaz sur un solide) est donnée par l'équation suivante : [65]

$$V = f \left(\frac{p}{P_0} \right) \quad (39)$$

Avec :

V : Volume de la vapeur adsorbée par un gramme de solide (cm³/g) à la pression P.

P₀ : Pression atmosphérique.

La transformation linéaire de l'équation de la BET est donnée par la relation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{(C - 1)}{CV_m} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{CV_m} \quad (40)$$

Or :

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (cm³/g d'adsorbat).

C : Une constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

En traçant $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{p}{P_0}$, une droite de pente $\frac{(C-1)}{CV_m}$ et d'ordonnée à l'origine

$\frac{1}{CV_m}$ est obtenue. [48]

II.4.6. Analyse de la taille et volume des pores ; méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

Cette méthode sert à déterminer la distribution de la taille des pores, faite le long de l'isotherme de désorption, dans la région de la condensation capillaire (mésopores). Le calcul des mésopores (à partir de la branche de désorption) donne des informations sur les diamètres des pores d'accès, tandis que celle calculée à partir de la branche d'adsorption sert à déterminer la distribution réelle des diamètres des pores. [66] Donc, ce modèle complète l'approche de Kelvinien tenant compte de la variation du nombre de couches adsorbées. [67-69]

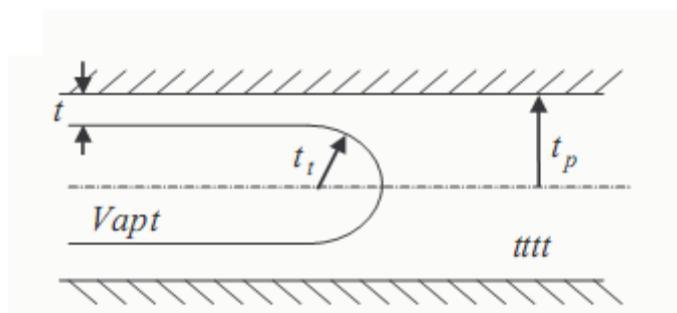


Figure II.7. Schéma simplifié du principe de modèle BJH. [64]

II.4.7. Diffraction des rayons X (DRX)

II.4.7.1. Principe

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h,k,l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg. [70-71]

$$n\lambda = 2dhkl \sin \theta \quad (41)$$

D'où

n : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (nm),

$dhkl$: Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h,k,l , (Å°),

θ : Angle de diffraction ($^\circ$).

II.4.8. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène consommé par les matières existant dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation de matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures).

Elle est fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives; des possibilités de l'oxydation, etc... il est bien évident que la reproductibilité des résultats et leurs interprétations ne pourront être satisfaisantes que dans des conditions de méthodologie bien définies et strictement respectées. Dans la technique, le rôle du catalyseur est de faciliter l'oxydation mais celle-ci n'est cependant pas totale en présence de composés organiques stables (urée, pyridine, dérivés aromatiques, etc...).

La DCO est une des mesures principales des effluents pour les normes de rejet. Elle est utilisée beaucoup en France. Les DRIRE (Directions Régionales de l'Industrie de la Recherche et de l'Environnement) demandent en fonction des cas:

- une valeur limite de 2000mg/L (rejet en station d'épuration urbaine).
- une valeur inférieure à 2000mg/L, pouvant descendre jusqu'à 125mg/L pour les rejets des eaux issues de carrières dans le milieu naturel.

Ce paramètre (DCO) a été suivi pour étudier la minéralisation du 4-nitrophénol en utilisant le protocole suivant : [72] 3 mL d'une solution acide d'un mélange sulfonique (6,6 g de Ag_2SO_4 dans un litre de l'acide H_2SO_4 , 98%) est introduite dans un tube, on lui ajoute 0,1 g de sulfate de mercure, 2 mL d'échantillon ou d'eau distillée (blanc) et 1 mL de dichromate de potassium ($8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$). Après fermeture hermétique et homogénéisation, le tube est

placé dans le bloc chauffant (COD WTW CR 2200 V 1.04) pendant 2 heures. Le dosage final de l'oxydant résiduel se fait par mesure de la DCO (mg/L) à l'aide d'un photomètre (Loviband MD 200 COD VARIO).

II.4.9. Mesure de pH

Le potentiel d'hydrogène (pH) correspond, pour une solution diluée, à la concentration d'ions H_3O^+ . Il mesure l'acidité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse.

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 301) muni d'une électrode de verre combinée (HANNA Hi 1131B). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).

Pour ajuster le pH de la solution de 4-nitrophénol, on utilise soit :

- Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1éqg/L) ou
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1éqg/L).

II.4.10. Homogénéisation de la solution hétérogène (photocatalyseur/4-NP)

Sachant que les solutions à analyser par un spectrophotomètre doivent être homogènes, et que le mélange photocatalyseur/4-NP est hétérogène donc la centrifugation de chaque prise d'essai de la solution hétérogène étudiée est nécessaire avant de faire les analyses UV/Vis.

Dans notre travail la centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse (Sigma 1-6P).

II.4.11. Dosage du peroxyde d'hydrogène

II.4.11.1. Principe

La concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée par la méthode iodométrique et le dosage se fait par spectrométrie UV-Visible. [73] Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène des ions iodure en diiode I_2 qui se combine avec les ions I^- pour former les ions triiodure I_3^- en présence d'heptamolybdate d'ammonium comme catalyseur selon les réactions (42-43)



L'espèce absorbante I_3^- formée est dosée par spectrométrie d'absorption à 350 nm ($\epsilon_{350} = 26400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

II.4.11.2. Mode opératoire

200 μL d'échantillon sont mélangés à 20 μL d'héptamolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27}$, H_2O à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) et 1 ml de KI ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). L'absorbance est mesurée après 5 minutes de réaction. La concentration en H_2O_2 est déterminée à partir de la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A}{\epsilon l d} \quad (44)$$

Avec : A : Absorbance de la solution

ϵ : Coefficient d'absorption des ions I_3^- à 350 nm ($\epsilon_{350} = 26400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

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 $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

$$\text{A.N : } [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mol/L}) = \text{A}/4328$$

II.4.12. Suivi des Nitrates et des nitrites

Les nitrates et les nitrites sont suivis le long du traitement par spectrométrie d'absorption à 201 et 210 nm, respectivement.

II.5. Synthèse des photocatalyseurs

II.5.1. Synthèse de TiO_2 (anatase)

Le TiO_2 anatase est synthétisé par la méthode sol-gel (voir l'annexe) en utilisant les tétrachlorures de titane ($TiCl_4$) comme une matière première. [74] 0,5 mL de H_2SO_4 est ajoutée à 17,5 mL de $TiCl_4$ puis complété à 500mL. Cette solution doit être maintenue à une valeur de pH comprise entre 7-8 en ajoutant une solution d'ammoniaque. Le gel obtenue est ensuite lavé par le chlorure d'ammonium afin de former un précipité qui doit être séché dans l'étuve sous une température de $100^\circ C$. La dernière étape de ce travail est la calcination du produit séché à $550^\circ C$ pendant 4,5h afin d'obtenir l'anatase. [75]

II.5.2. Synthèse de $TiNHB$ ($TiO_2+Fe_2O_3/Bentonite$)

Le procédé de synthèse de ce photocatalyseur doit être précédé par la préparation des matières premières à savoir ; la purification de la Bentonite, extraction des nanocristaux de Fe_2O_3 .

II.5.2.1. Purification de la Bentonite

Pour la purification de la Bentonite, 10g de Bentonite sont dispersés dans 1L d'eau distillée contenue dans un bécher de 2L, et soumise à une agitation continue pendant 2h. La fraction de bentonite dont la taille des particules est inférieure à $2\ \mu m$ est recueillie par sédimentation au bout de huit heures.

La bentonite sodique obtenue est séchée à $60^\circ C$ dans une étuve pendant 3 jours, puis stockée pour un usage ultérieur.

II.5.2.2. Extraction de Fe_2O_3 du minerai de Beni-Saf

Une quantité du minerai de Beni-Saf est broyée puis tamisée. 10g de cette matière brute est dissoute dans 100 mL d'une solution acide d' HCl , chauffée à une température de $80^\circ C$ pendant 30mn et soumise à une agitation continue. Après filtration de la solution, le résidu insoluble est lavé plusieurs fois à l'eau pour être séché à $80^\circ C$ pendant 24h, puis calciné à $700^\circ C$ (1h). La neutralisation de la solution filtrée avec 100mL d'ammoniaque

(0,1M) conduit à la formation d'un précipité marron de l'hydroxyde du fer ferrique qui doit être à son tour lavé, séché et calciné à 700 °C pendant 1h. [76]

II.5.2.3. Synthèse des nanoparticules TiO₂-Fe₂O₃/Bentonite (TiNHB)

Une solution contenant 2g de dioxyde de titane dissout dans 250mL de N, N-diméthylformamide est ajouté à un mélange de (5/5) g de la bentonite purifié et d'hématite de Beni-Saf. Il est homogénéisé par sonolyse pendant 3h. 100mL d'une solution de NaOH (0,1M) est ajouté au mélange précédant et soumise à une agitation continue (1h). Les nanoparticules sont formées après une dispersion dans l'alcool puis une décantation. Le solide obtenu est séché à 75°C pendant 3 nuitées puis calciné pendant 3 h à 200°C. [77]

II.5.2.4. Détermination du Point Zéro Charge (PZC) de TiNHB

Le Point Zéro de Charge (pH_{PZC}) est déterminé en utilisant les techniques d'équilibre ; 0,2 g of TiNHB est ajouté à 50mL d'une solution de NaNO₃ (0,1M) de pH différents (de 3 à 11), ajustée par l'acide nitrique (HNO₃) ou NaOH. On les laisse sous agitation continue à une vitesse de 350 tour/ mn, pendant 24h pour que l'équilibre thermodynamique soit établi. Après filtration, le pH des sept solutions sont mesuré (pH_f). [78]

II.6. Caractérisation des photocatalyseurs synthétisés

II.6.1. Introduction

Une caractérisation physico-chimique accompagnée d'une détermination des propriétés structurales et texturales d'un photocatalyseur synthétisé est nécessaire avant son utilisation pour mieux comprendre s'il sert à notre objectif, comment il agit ? Et selon quel mécanisme ?

Nos photocatalyseurs, ainsi que nos matières premières ont été caractérisés par quelques méthodes d'analyses physico-chimiques à savoir la granulométrie dans le cas des argiles et minéral, la diffraction des rayons X, l'infra rouge, la mesure des surfaces spécifiques.

Il faut savoir que l'application de la bentonite dans le domaine de la photocatalyse est l'objectif de plusieurs études précédentes en vue de sa grande capacité d'adsorption ; elle est utilisée comme un lit (support), ou modifiée (par imprégnation ou dopage d'un

photocatalyseur) par contre le minerai de Beni-Saf n'a jamais été utilisé comme source d'un semi-conducteur ou couplé à un autre ou supporté sur la bentonite.

La Bentonite utilisée au cours de notre travail nous a été fournie à l'état finement broyé par monsieur Benguella B. et son équipe. du laboratoire LCIE de l'université de Tlemcen. Elle est extraite du gisement de Hammam-Bouhrara (Tlemcen).

Le minerai de Beni-Saf a été fourni à l'état concassé par mademoiselle Darkbira F., il est extrait de gisement à Beni-Saf (Ain temouchent).

Le deuxième photocatalyseur nommé la MOF-Ni, utilisé dans notre étude, a été fourni par madame Boukli Hacène L. et monsieur Aroussi A. qui ont réussi à synthétiser ce nouveau photocatalyseur au laboratoire LCIE. Ce polymère organo-métallique a la formule brute $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ avec BTC : Benzène tricarboxylique (figure II.8).

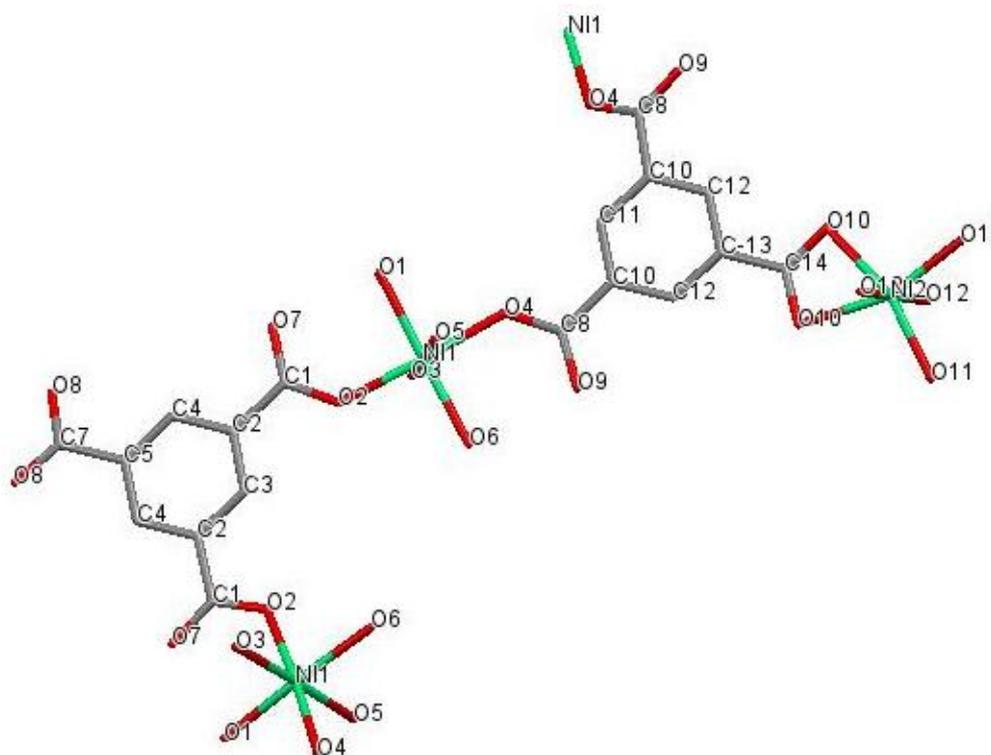


Figure II.8: Structure chimique développée du MOF-Ni.

II.6.2. Caractérisation de TiNHB

Le TiNHB est un photocatalyseur synthétisé de 75% des produits d'origine naturelle, il se compose de deux photocatalyseurs TiO_2 sous sa forme cristalline d'anatase (commercialisé)

et Fe_2O_3 (naturel) et particulièrement d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) supportés sur la bentonite. Ce photocatalyseur hybride a été caractérisé avant son application par les méthodes d'analyses suivantes : Infra rouge (I.R), diffraction des rayons X (DRX) ainsi que la B.E.T.

II.6.2.1. Caractérisation physico-chimique et structurale des matières premières et des semi-conducteurs synthétisés

II.6.2.1.a. Composition chimique

La composition chimique des deux produits est rapportée dans les travaux précédentes ; La bentonite par Monsieur B. Benguella (thèse de Doctorat) et le minerai de fer de Beni-Saf par Monsieur N. Belas. [79-80]

Tableau II.3: Composition chimique de la bentonite de Maghnia et le minerai de fer de Beni-Saf. [79-80]

Teneur (%)	Bentonite	Minerai de fer
SiO_2	65,20	45,67
Al_2O_3	17,25	15,10
Fe_2O_3	02,10	10,14
Na_2O	03,00	00,68
CaO	05,00	08,98
K_2O	01,70	00,40
MgO	03,10	03,45
SO_3	-	00,19
Autres	02,65	15,39
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	03,78	03,02
$\text{SiO}_2\text{-CaO}$	47,95	36,69

L'examen des résultats illustrés dans le tableau ci-dessus, nous a permis de tirer les points essentiels suivants ;

- Les deux substances analysées présentent une teneur élevée en SiO_2 avec une teneur moyenne d'alumine.

- Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ des deux composés montre qu'ils sont composés principalement de la montmorillonite.
- le pourcentage massique d'oxyde de fer (Fe_2O_3) dans le minerai de Beni saf est très remarquable de 10,14 %.

II.6.2.1.b. Analyse granulométrique du minerai de fer de Beni-Saf

L'analyse granulométrique du minerai de Beni-Saf a été effectuée au laboratoire de Génie civil-Faculté de Technologie-Université de Tlemcen. Les résultats de ce travail sont illustrés dans le tableau II.4.

Tableau II.4: Analyse granulométrique du minerai de fer de Beni-Saf. [80]

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

Ces résultats de l'analyse granulométrique par sédimentation indiquent que le minerai de Beni-Saf a une granulométrie sableuse.

II.6.2.1.c. Point zéro de charge (PZC) de TiNHB

La détermination expérimentale du PZC ne peut être achevée qu'après le tracé des valeurs de $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ en fonction de pH_i . C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne des pH_i .

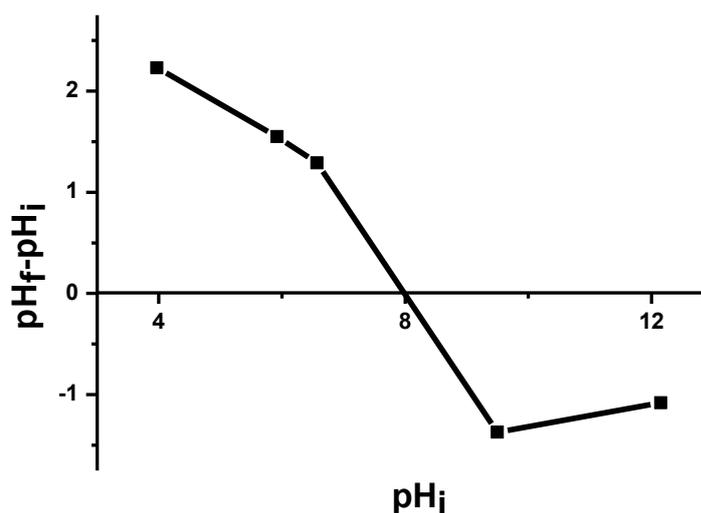


Figure II.9: Détermination graphique du point zéro de la charge PZC de TiNHB.

De la figure II.9, on constate que la valeur de pH_{PZC} de TiNHB = 8 c'est la valeur de pH pour laquelle la charge de la surface de ce photocatalyseur est égale à 0.

Connaitre la valeur de ce point caractéristique de n'importe quel photocatalyseur est très important. Il nous sert à comprendre les phénomènes qui se passent lors de la photocatalyse; l'excitation, adsorption/désorption, et d'interpréter les résultats de ses applications et particulièrement dans l'étude de l'influence de pH.

II.6.2.1.d. Adsorption/désorption de N_2

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de TiNHB présentés dans la figure II.10 montrent un modèle de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H, indiquant la mésoporosité de ce photocatalyseur.

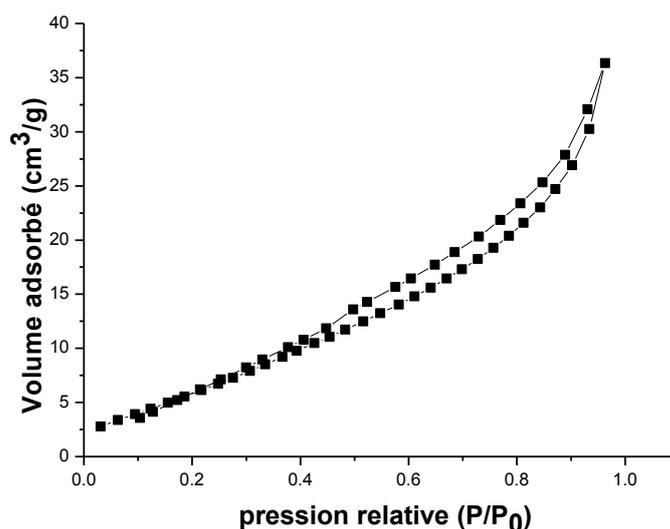


Figure II.10. Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ de TiNHB à 77K.

II.6.2.1.e. Analyse de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Le TiNHB caractérisé par la B.E.T présente une surface spécifique de 26,934m²/g, un volume des pores de 0,056 mL/g avec un diamètre moyen de 26,8 nm.

La bentonite toute seule et à l'état brut a une surface spécifique de 23,76 m²/g. son utilisation dans notre étude comme un support sert à améliorer cette valeur avec une différence de 3,17 m²/g. [81] Ceci peut être dû à l'intercalation des particules de titane ou du fer dans ce semi-conducteur synthétisé. Ces résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés par Y.Gao et al. [82-83]

II.6.2.1.f. Diffraction des rayons X (DRX)

Ce mode d'analyse sert à déterminer la nature et la structure des différents produits utilisés ou obtenus dans ce projet de synthèse d'un nouveau catalyseur.

La figure II.11 présente les pics caractéristiques suivants :

- à $2\theta = 24,1^\circ, 33,2^\circ, 35,6^\circ, 39,5^\circ$ indexés à (012), (104), (110) and (112) indiquant la structure cristalline rhomboédrique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figure II.11. b). [76, 84-87]
- $2\theta = 25,24^\circ, 37,62^\circ$ correspondants aux plans de Miller (101) et (004) aux différentes intensités (figure II.11. c). [77]

- La bentonite pure présente un pic caractéristique à $2\theta=15,18^\circ$ qui indique la distance interplanaire d_{001} .
- La disparition du pic caractérisant la montmorillonite et l'apparition des deux pics à $2\theta=25,38^\circ$, $26,62^\circ$ reportés à (101) et (012), respectivement, sont les résultats de la synthèse de TiNHB en utilisant la Bentonite et les deux semiconducteurs à base de titane et de fer (figure II.11. d). [77, 82, 88- 89]

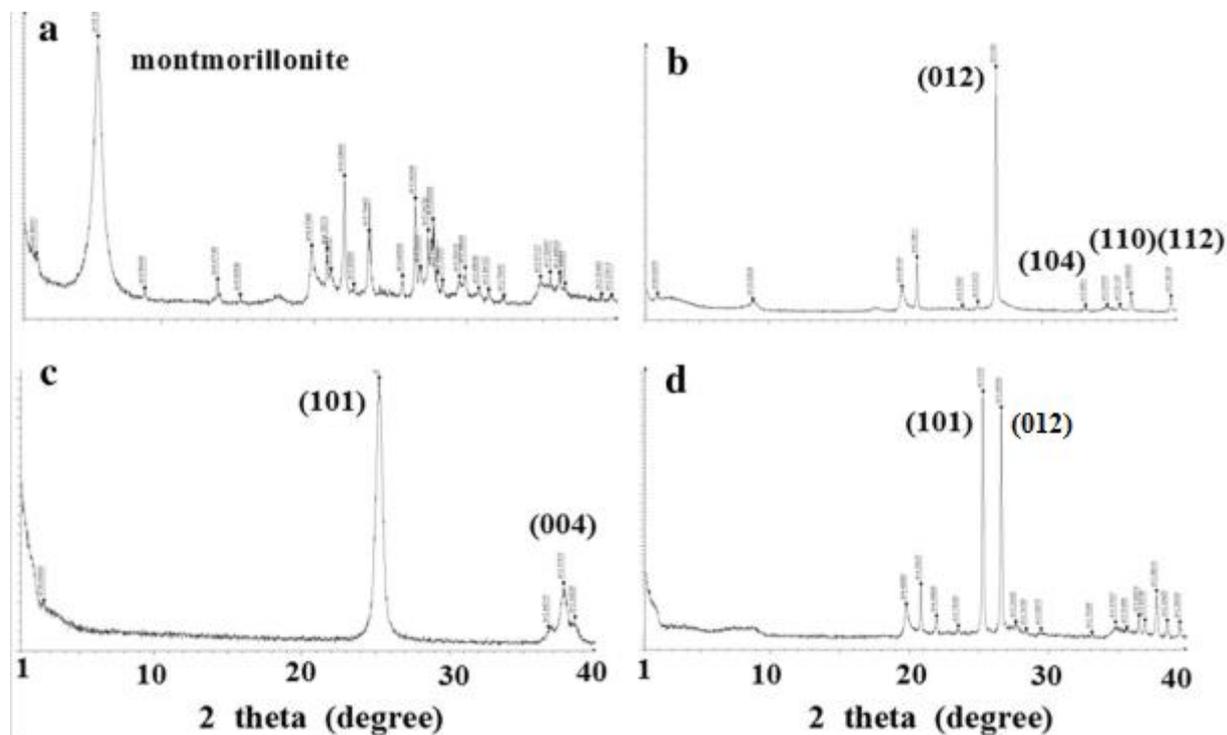


Figure II.11. Les analyses de XRD de la Bentonite (a), l'hématite naturelle (b), l'anatase TiO_2 (c), et le TiNHB (d).

II.6.2.1.g. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

Les échantillons analysés ; la bentonite, l'hématite naturelle, l'anatase synthétisé ainsi que le TiNHB sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines.

La figure II.12 présente leurs spectres IR dans un intervalle allant de 4000 à 400 cm^{-1} ;

*Des pics à 3387 et 3415 cm^{-1} dans les deux spectres de la bentonite et du TiNHB, respectivement, correspondent aux vibrations d'élongation des molécules de H_2O . [90]

* Une bande d'absorption située à 1638 cm^{-1} dans les mêmes spectres, est attribuée aux vibrations de déformation des groupes -OH liées aux molécules d'eau intercouche. [91]

* Le pic caractérisant la liaison Fe-O apparaît à 694 cm^{-1} , son apparition est claire dans l'hématite naturelle mais elle est faible dans le TiNHB ; qui peut être dû à la formation du fer ferrique dans le dernier échantillon. [92, 93]

Nous signalons aussi l'apparition d'une bande d'absorption à 1400 cm^{-1} attribuée aux vibrations de la liaison O-H avec des ions de fer ferrique. [82, 94]

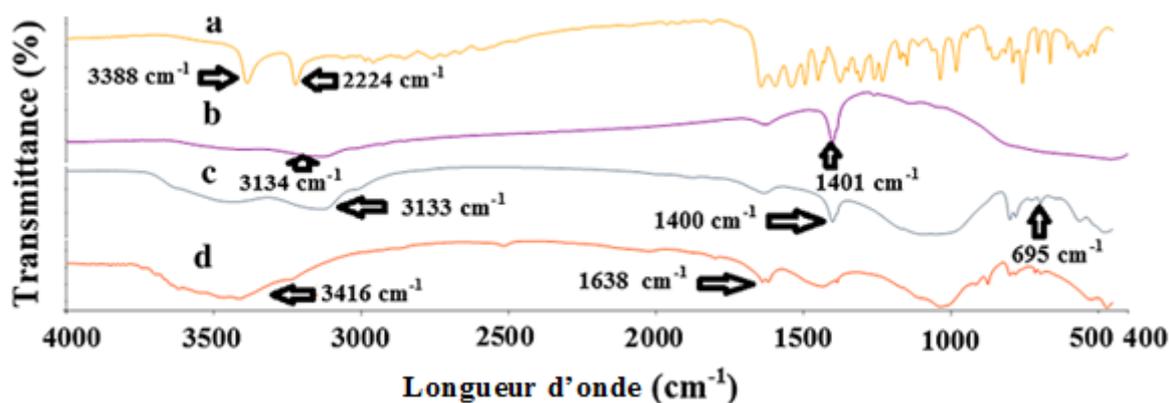


Figure II.12. Spectres d'analyse d'IRTF de la Bentonite (a), l'anatase TiO_2 (b), l'hématite naturelle (c) et le TiNHB (d).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1.Introduction

Cette partie sera consacrée à l'illustration et la présentation des résultats de la dégradation d'une solution aqueuse du 4-nitrophénol par quelques procédés d'oxydation avancée à savoir, UV/TiO₂ (anatase), UV/TiO₂ (P25), UV_{solaire}/TiO₂, UV_{solaire}/Fe²⁺/H₂O₂, UV/Fe²⁺/TiO₂, UV/Fe₂O₃, UV/Fe₂O₃/TiO₂, US_{seul}, US/H₂O₂, US/Fe²⁺/H₂O₂. Elle a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible et représentée par une diminution progressive des bandes maximales d'absorption en fonction du temps de traitement.

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage qui représente les valeurs d'absorbance en fonction des concentrations de 4-NP (figure III.1).

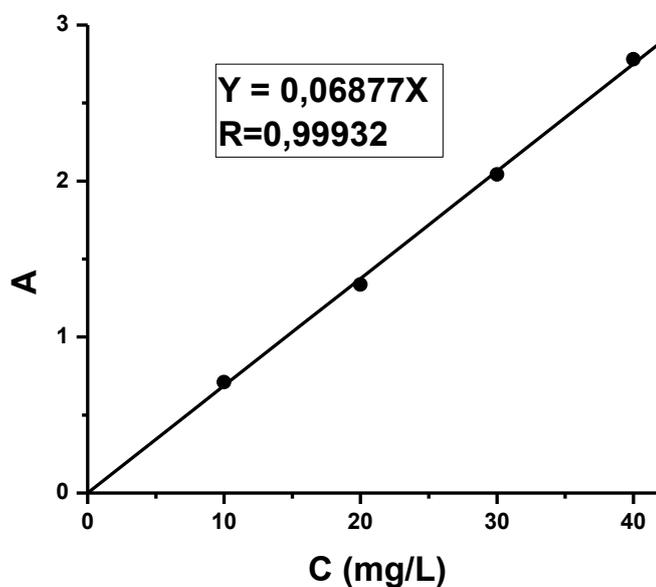


Figure III.1: Courbe d'étalonnage du 4-nitrophénol.

L'obtention d'une droite ($A = a \times C$) de pente a et d'ordonnées à l'origine $(0, 0)$, nous a permis de dire que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans notre étude pour des faibles teneurs en chromophore ($C \leq 50 \text{ mg/L}$), ce qui permet de relier la concentration du chromophore à son absorbance.

$$A_{t=0}, \quad A_0 = \epsilon \cdot l \cdot C_0 \quad (45)$$

$$\text{Au temps } t : \quad A = \epsilon.l.C \quad (46)$$

En faisant le rapport (46)/(45) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0 \quad (47)$$

C/C_0 : représente le pourcentage du 4-nitrophénol dégradé.

La dégradation du 4-nitrophénol à été complétée par une mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) dont l'objectif principal est de déterminer le taux de minéralisation du 4-nitrophénol.

* En premier lieu, nous avons étudié la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé photo-Fenton ($UV_{\text{solaire}}/Fe^{2+}/H_2O_2$) en utilisant l'illumination solaire ainsi que l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le taux de dégradation du 4-NP et l'efficacité de ce système sur l'élimination de ce polluant organique.

* En deuxième lieu, nous avons suivi l'oxydation du 4-NP par la photocatalyse hétérogène en utilisant un seul photocatalyseur commercialisé, deux photocatalyseurs (couplage), un semiconducteur hybride synthétisé, à savoir : UV/TiO_2 (anatase), UV/TiO_2 (P25), $UV_{\text{solaire}}/TiO_2$, UV/Fe_2O_3 , $UV/Fe^{2+}/TiO_2$, $UV/Fe_2O_3/TiO_2$, $UV/TiNHB$, $UV/MOF-Ni$.

* La troisième partie de ce travail sera consacrée à l'étude de l'élimination du 4-nitrophénol par les procédés sonochimiques ; US seul, photosonolyse (US/H_2O_2), sonocatalyse ($US/Fe^{2+}/H_2O_2$).

Les objectifs de cette étude sont :

- D'étudier la cinétique de dégradation et de minéralisation,
- De déterminer les rendements de dégradation et les sous produits de la dégradation du 4-nitrophénol qui se forment au cours du traitement du milieu réactionnel par l'un de ces procédés appliqués
- De montrer l'influence de quelques paramètres sur la vitesse de dégradation.

III.2. Suivre de la dégradation du 4-nitrophénol

Le 4-nitrophénol est un acide faible, incolore à pH acide et d'une coloration jaune pâle à pH neutre, qui devient de plus en plus foncée à pH basique. En général lorsqu'une solution aqueuse du 4-NP est irradiée en utilisant l'irradiation solaire ou artificielle (UV), la solution

devient incolore au cours du temps de traitement, ce qui signifie la disparition des molécules de 4-NP et l'apparition des sous produits ou même la minéralisation de notre produit. Ceci implique l'efficacité de cette illumination à dégrader ce polluant organique et qu'elle pourrait être appliquée aux eaux usées contenant le 4-NP.

III.3. Dégradation du 4-nitrophénol par des procédés photocatalytiques

D'après nos études précédentes, [95] Les procédés photocatalytiques restent toujours les plus efficaces à détruire les polluants organiques; ceci est dû à l'effet des irradiations lumineuses en produisant plus de radicaux hydroxyles en présence des photocatalyseurs qui peuvent être homogènes, hétérogènes ou les deux. Cette efficacité peut être améliorée en les couplant avec d'autres procédés.

III.3.1. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé photo-Fenton sous l'irradiation solaire

La photocatalyse homogène est basée sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement illustrée par les équations (34-37) du chapitre I.

Dans cette partie de ce chapitre, nous avons étudié l'efficacité de ce procédé à dégrader le 4-NP, ainsi que ses paramètres déterminants.

III.3.1.1. Effet du rapport R

Afin d'étudier l'influence du rapport $R = [H_2O_2]/[4-NP]$ et particulièrement l'effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène; agent oxydant et un des constituants du réactif de Fenton, sur la dégradation du 4-nitrophénol, des expériences ont été effectuées en variant ce rapport molaire de 3 à 12 sous les conditions opératoires de $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-5} M$ et $pH = 3$. Les résultats sont présentés sur la figure III.2.

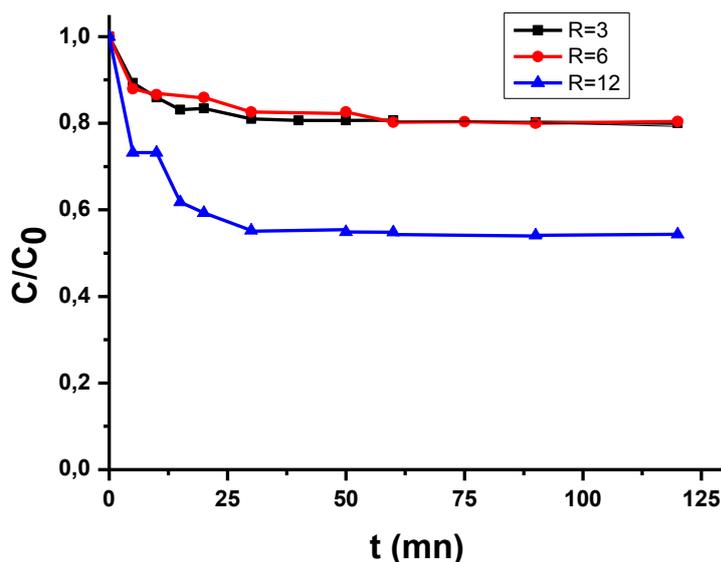


Figure III.2: Effet du rapport R sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV_{solaire}/Fe²⁺/H₂O₂; [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, pH=3, [4-NP]=20mg/L, V=300mL, T=25°C.

La figure III.2 montre qu'une augmentation du rapport R= [H₂O₂]/[4-NP] et particulièrement de la quantité du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel, implique une augmentation du rendement de la dégradation du 4-nitrophénol. Donc, on peut dire que la présence d'un excès de H₂O₂ sert à fournir plus de radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel provenant de la réaction de photo-Fenton, photodissociation de H₂O₂, etc... (équations 34-37).

En outre, l'utilisation de cette énergie gratuite sert à dégrader presque la moitié de la quantité irradiée de 4-NP (46%). Cependant, ce résultat reste toujours inférieur à ce qu'on a déjà trouvés dans nos études précédentes (100% au bout de 15 minutes en utilisant une lampe UV à λ=254nm. [95])

III.3.1.2. Effet de pH

La valeur de pH initial du milieu étudié est l'un des paramètres les plus importants dans les systèmes Fenton et photo-Fenton, on peut même dire qu'il est le facteur déterminant dans ces types de POA. Le pH influe directement sur la spéciation du fer (annexes) et par conséquence sur la disponibilité des ions Fe²⁺ et la nature des entités produites dans le milieu

réactionnel qui servent à la réaction de Fenton, photo-Fenton ou à la production des complexes de fer indésirables empêchant l'élimination de ce polluant organique.

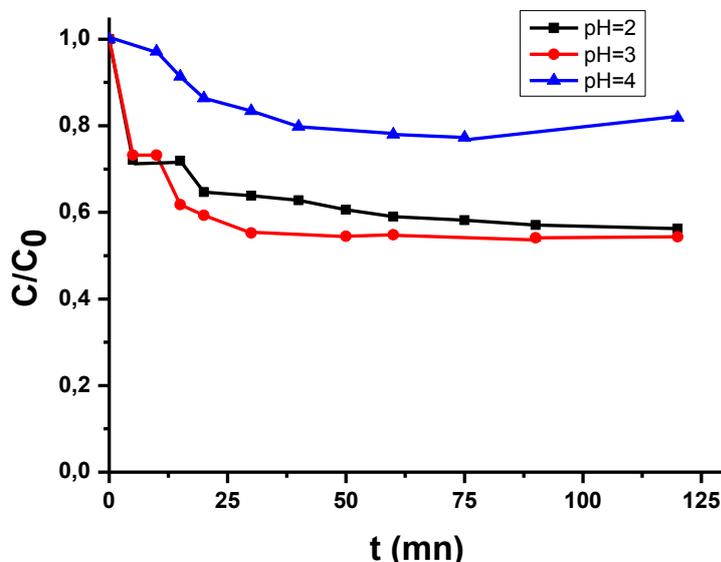


Figure III.3: Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé $UV_{\text{sol}}/Fe^{2+}/H_2O_2$; $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-5} M$, $R=12$, $[4-NP]=20 \text{ mg/L}$, $V=300 \text{ mL}$, $T=25^\circ C$.

Les résultats illustrés sur la figure III.3 indiquent une augmentation de la dégradation du 4-nitrophénol pour des valeurs de pH inférieur ou égale à 3 ($R=46\%$), à cette valeur limite un meilleur rendement d'élimination du 4-NP est obtenu. Par la suite il diminue pour atteindre un rendement de 18% sous un pH=4.

Il est clair maintenant que l'efficacité de la dégradation de 4-NP par le procédé photo-Fenton étant optimale pour une valeur de pH=3 ; c'est le domaine de la prédominance de $[Fe(OH)]^{2+}$. Cette espèce génère des radicaux hydroxyles selon la réaction de photolyse (équation 37) qui vont par la suite oxyder la matière organique.



La diminution des taux de dégradation du 4-NP pour des valeurs de pH supérieures à 3 est dû principalement à la précipitation du fer ferrique $Fe(OH)_3$. Comme il peut être dû aux réactions secondaires qui ont lieu dans la solution tels que : la décomposition du peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène et réaction de Fenton improductive (sans production des $\cdot OH$). [21, 96, 97]

III.3.1.3. Effet de $[\text{Fe}^{2+}]$

Comme le pH, la présence du fer ferreux et sa teneur dans le milieu étudié sont des paramètres déterminants dans le procédé UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 . Donc l'étude de l'influence de cette espèce est nécessaire.

On fait varier les concentrations du fer ferreux de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ à $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ et on travaille sous les mêmes conditions de $\text{pH}=3$ et $[\text{4-NP}]=20 \text{ mg/L}$. Les résultats trouvés sont présentés sur la figure suivante.

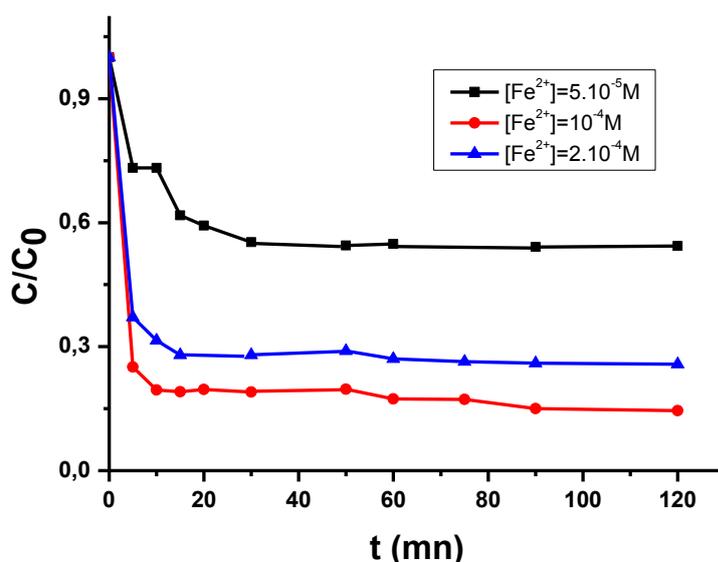


Figure III.4: Effet de $[\text{Fe}^{2+}]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV_{solaire}/ Fe^{2+} / H_2O_2 ; $\text{pH}=3,1$, $R=12$, $[\text{4-NP}]=20 \text{ mg/L}$, $V=300 \text{ mL}$, $T=25^\circ \text{C}$.

Les résultats trouvés et illustrés sur la figure III.4 montrent qu'une augmentation de la teneur en catalyseur homogène dans le milieu réactionnel implique une augmentation du rendement d'élimination du 4-NP de 46% en utilisant $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ de Fe^{2+} à 85% en présence de 10^{-4} M de ces ions. Au de là de cette concentration, l'augmentation de la quantité du fer ferreux implique une diminution du taux de dégradation.

Sous l'influence de l'irradiation solaire, les ions ferriques sous forme de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, qui sont déjà produits dans la solution, sont excités par les photons ($h\nu$) pour former les ions ferreux et les radicaux hydroxyles selon l'équation citée précédemment (équation 37).

De même, une réaction dite de photo-decarboxylation des carboxylates du fer ferrique aura lieu en produisant Fe^{2+} et des radicaux organiques (de la matière organique) décarboxylés qui vont être oxydés par la suite en présence d'oxygène pour donner des sous produits, selon les équations (14, 48).



Un accroissement du taux d'élimination à des quantités supérieures de 10^{-4} M, est dû au phénomène de complexation c'est-à-dire que l'excès de Fe^{2+} forme des complexes de Fe^{2+} et Fe^{3+} particulièrement le $\text{Fe}(\text{OH})_3$. [98]

III.3.1.4. Effet de [4-NP]

Pour étudier l'impact de la concentration du polluant sur l'efficacité de sa dégradation par le procédé photo-Fenton, exposé à l'irradiation solaire, une série d'essais ont été effectués en variant les concentrations du 4-nitrophénol de 10 à 40 mg/L sous les mêmes conditions opératoires de $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}$ M, un pH=3 et un rapport R=12.

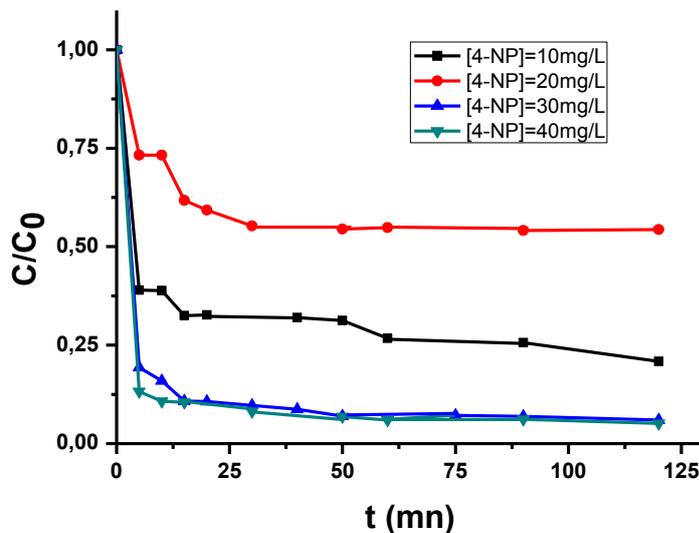


Figure III.5: Effet de [4-NP] sur l'efficacité du procédé $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$; $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}$ M, pH=3, R=12, V=300mL, T=32°C.

Les résultats de figure III.5 indiquent une augmentation du taux de dégradation du 4-nitrophénol traité par le procédé $UV_{\text{solaire}}/Fe^{2+}/H_2O_2$ avec l'accroissement de la concentration du 4-NP de R=79% à 95% en présence de 10 à 40mg/L, respectivement. A l'exception, pour une valeur de 20mg/L, une faible valeur du rendement d'élimination de 4-NP est obtenue.

III.3.1.5. Les produits intermédiaires

Selon Daphne Hermosilla et al (2009), V. Kavitha et al (2004) les principaux sous produits qui se forment avant la dégradation totale du 4-nitrophénol sont l'acide oxalique, l'acide acétique, l'acide maléique et l'acide fumarique. [86, 98, 99] Ces acides organiques sont obtenus par action radicalaire des $\cdot OH$ sur le phénol, l'hydroquinone et le benzoquinone. Ils sont toujours accompagnés par des ions nitrates (de la dénitrification du 4-NP) et nitrites dispersés dans le milieu réactionnel.

Tableau III.1: Les différents sous produits (avec leur temps de rétention) identifiés par HPLC lors de la dégradation photocatalytique du 4-nitrophénol par le procédé $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$.

Temps de rétention (t_R) (mn)	Produit
3,702	4-nitrophénol
2,164	catéchol
1,729	hydroquinone
1,874	benzoquinone
1,205	acide acétique
1,035	acide maléique

III.3.2. Dégradation du 4-nitrophénol par photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un type des procédés d'oxydation avancée qui se base sur l'irradiation d'un semi-conducteur, TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , etc..., 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 et de minéraliser une matière organique.

III.3.2.1. Photocatalyse avec un seul semiconducteur

III.3.2.1. a. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV/TiO₂(anatase)

Parmi les semi-conducteurs les plus utilisés dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, le dioxyde de titane (TiO₂); c'est un photocatalyseur efficace avec une large bande de gap de 3,2 eV.

L'étude de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV/TiO₂ sous sa forme cristalline d'anatase et en utilisant l'irradiation ultraviolette ainsi que les différents paramètres influençant l'efficacité de ce procédé tels que : pH, [TiO₂], [4-NP] a été effectuée.

III.3.2.1. a.1.Effet de pH

L'influence de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO₂ anatase a été effectuée en travaillant sous les conditions opératoires suivantes : [TiO₂]=0,025g/L, [4-NP]=20mg/L et en variant les valeurs de pH de 4, pH du milieu=6 à 10.

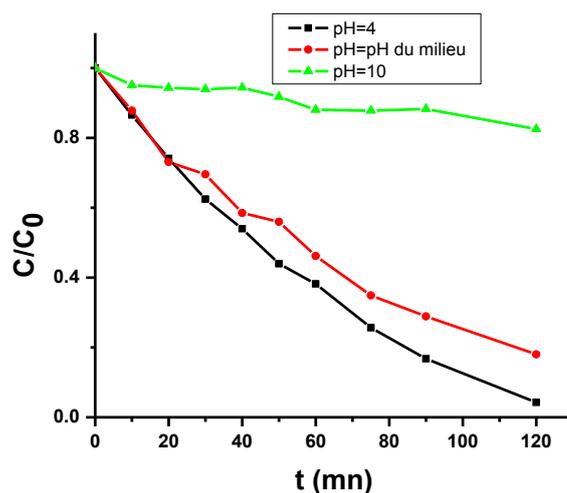


Figure III.6: Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV_{254nm}/TiO₂ (anatase); [TiO₂]=0,025g/L, [4-NP]=20mg/L, V=300mL, T=23°C.

Il apparaît dans les résultats présentés sur la figure III.6 qu'une augmentation de pH provoque une diminution du rendement de dégradation du 4-nitrophénol de 93% (pH=4) à 18 % (pH=10). Ces résultats trouvés peuvent être dûs à l'influence sur la charge de la surface du

TiO₂ ainsi que la taille des agrégats. De ce fait, le TiO₂, avec une PZC égale à 6,3, peut être présent sous trois formes (chargées) hors sa forme commune qui dépend de la valeur de pH (tableau III.2). [100, 101]

Tableau III.2: La distribution des espèces chimiques en fonction du pH du milieu réactionnel. [102]

pH	Espèce chimique
pH < 3	TiOH ₂ ⁺ ≥ 20%
3 < pH < 10	TiOH ≥ 80%
pH > 10	TiO ⁻ ≥ 20%

C'est dans le domaine de la prédominance de TiOH qu'on a une meilleure efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV/TiO₂. Il peut y avoir des interactions attractives entre le polluant sous sa forme commune et la charge de la surface du catalyseur. [102] Par contre, à pH alcalin, ces interactions électrostatiques sont limités ce qui crée une répulsion entre les phénates (forme de 4-NP à pH basique) et les TiO⁻ et empêche l'adsorption de ces ions organiques à la surface du catalyseur. Nos résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés par Aref Shokri et al, qui ont obtenu une bonne efficacité de la dégradation du 4-NP à un pH=3. [103]

III.3.2.1. a.2.Effet de [4-NP]

Pour étudier l'effet de la concentration du 4-nitrophénol sur l'efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV/TiO₂ (anatase), nous avons suivi la dégradation de 300 mL de 4-NP en présence de 0,025g/L de photocatalyseur et en variant la concentration du polluant de 10 à 40 mg/L. Le mélange réactionnel doit être soumis à une agitation continue de 20mn, à l'abri de la lumière pour atteindre le temps d'équilibre estimé, avant d'être irradié en utilisant une lampe UV à 254nm.

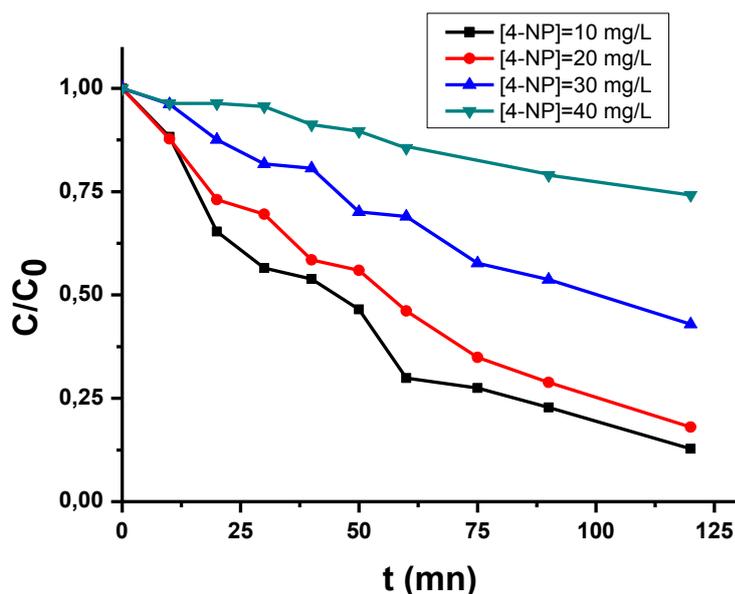


Figure III.7: Effet de [4-NP] sur l'efficacité du procédé UV_{254nm}/TiO_2 (anatase);
 $[TiO_2]=0,025g/L$, pH du milieu=6, $V=300mL$, $T=23^{\circ}C$.

La figure III.7 montre qu'une augmentation de la concentration du 4-nitrophénol implique une diminution du rendement de dégradation ; il décroît de 87% en traitant 10mg/L de 4-NP à 26% en utilisant 40mg/L de ce polluant organique. Ces résultats trouvés sont en accord avec ceux trouvés par N. Daneshvar et al. (2007), qui a expliqué ce phénomène par l'imperméabilité de la solution à forte concentration du polluant à l'irradiation ultraviolette, et à la formation des produits intermédiaires. [14] Selon des études effectuées récemment, l'obtention d'un bon rendement de dégradation aux faibles teneurs en polluant est dûe principalement à l'importance des forces d'attraction polluant-surface du photocatalyseur et le nombre important des sites actifs libres. Par contre, à des quantités importantes en produit organique, le nombre de sites actifs occupés devient de plus en plus important ce qui provoque leur saturation et réduire l'activité photocatalytique et la production des $\cdot OH$. [104, 105]

III.3.2.1.a.3. Identification de quelques produits intermédiaires lors de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO_2 (anatase)

L'identification des sous produits de la photodégradation du 4-nitrophénol à été effectuée par HPLC et sont présentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Les différents sous-produits (avec leur temps de rétention) formés lors de la photodégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO₂ (anatase).

Temps de rétention (t _R) (mn)	Produit
4,354	4-nitrophénol
3,206	4-nitrocatechol
2,182	hydroquinone
1,793	acide acétique
1,328	acide maléique

Le tableau III.3 révèle que la dégradation du 4-nitrophénol par photocatalyse conduit à la formation des produits intermédiaires qui sont principalement : phénol, hydroquinone et les acides (acide acétique, acide maléique). Ils proviennent de la l'attaque radicalaire des ·OH sur le 4-NP selon le mécanisme suivant; [106, 107]



III.3.2.1. b. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO₂ (P25)

Comme une voie d'amélioration de l'efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV/TiO₂, nous avons essayé de travailler sous les mêmes conditions mais en changeant la structure ou la forme cristalline de TiO₂. De ce fait, nous avons choisi TiO₂(P25) avec 80% anatase et 20% de rutil (figure III.8). Le choix de ce photocatalyseur est dû à sa grande surface spécifique de 54 m²/g comparée à celle d'anatase de 12 m²/g. les particules de TiO₂(P25) sont très fins (25nm) par rapport à ceux d'anatase (300nm). [21]

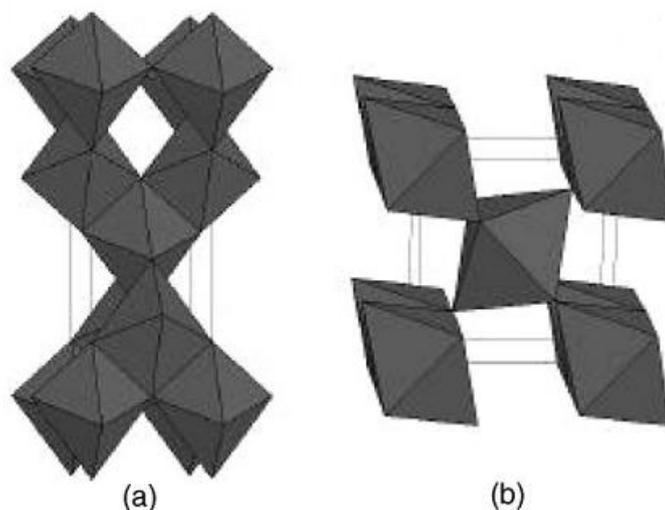


Figure III.8: Structure cristalline de : (a) : anatase, (b) : rutile. [28]

III.3.2.1. b. 1.Effet de pH

Nous avons déjà vu l'importance de ce paramètre sur la photocatalyse à base de TiO_2 dans la partie précédente, mais il nous reste une question à poser ; est- ce- qu'il agit de la même manière sur les différentes structure de TiO_2 , Pour répondre à cette question, une série de manipulations de dégradation de 20mg/L du 4-nitrophénol exposé à l'irradiation UV en présence de 0,025g/L de $\text{TiO}_2(\text{P25})$ a été effectuée en variant les valeurs de pH de 4 à 10.

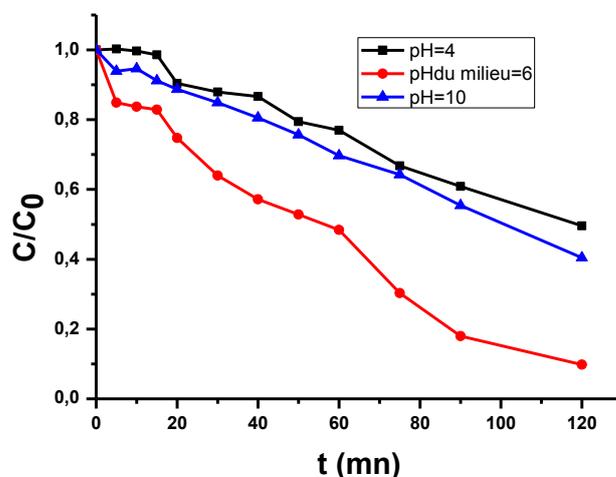


Figure III.9: Dégradation du 4-NP par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2 \text{ P25}$; $[\text{TiO}_2]=0,025\text{g/L}$, $[\text{4-NP}]=20\text{mg/l}$, $V=300\text{mL}$.

Les résultats de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé photocatalytique, illustrés dans la figure III.9 montrent qu'une augmentation de la valeur de pH de 4 à 6 implique une augmentation du rendement de dégradation de 51% à 90%. Par la suite, une augmentation de pH de 6 à 10 implique une diminution du rendement de la dégradation. Ils peuvent être expliqués par la nature et la charge des entités présentes dans le milieu réactionnel. Ainsi que, le bon rendement de la dégradation et la meilleure efficacité de la dégradation d'un polluant organique par un procédé photocatalytique reste en général dans le domaine de $\text{pH} = \text{PZC} = 6,3$ (TiO_2). [102]

III.3.2.1. b. 2.Effet de $[\text{TiO}_2]$

L'influence de la concentration de TiO_2 sur la photodégradation de 20mg/L du 4-NP a été étudiée en variant la concentration de dioxyde de Titane de 0,025 à 1g/L. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.10.

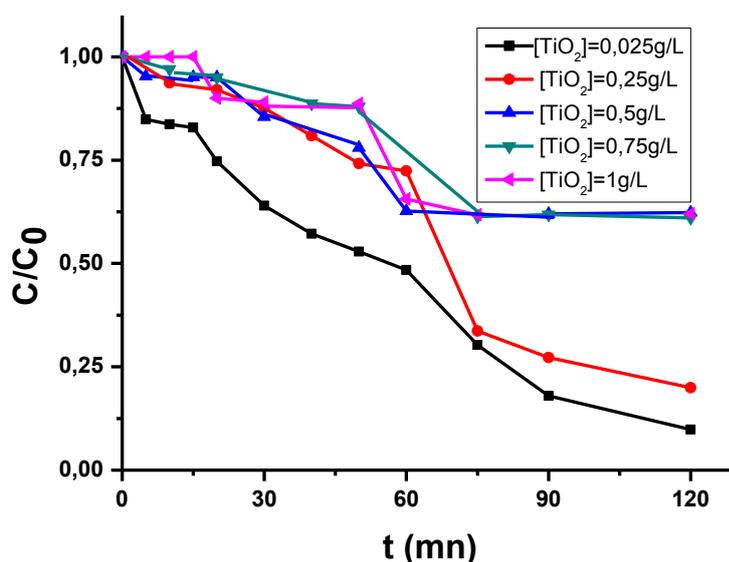


Figure III.10: La dégradation du 4-NP par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2 \text{ P25}$; pH du milieu=6, $[\text{4-NP}] = 20\text{mg/L}$, $V = 300\text{mL}$.

Les résultats de notre étude montrent qu'une augmentation de la masse de photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié, en masquant une partie de la surface photosensible, diminuant

ainsi l'activité photocatalytique. De plus une augmentation de la concentration de TiO_2 anatase au-delà de $0,025\text{g/L}$ 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.

Nos résultats sont en accord avec ceux publiés dans la littérature (Silva et al (2003)). [108]

III.3.2.1. b.3.Effet de [4-NP]

La concentration du polluant traité est un facteur déterminant dans notre étude car il influe sur le rendement du traitement. Pour vérifier ce point de vu, nous avons étudié la photocatalyse du 4-nitrophénol pour différentes concentrations de [4-NP] (10 à 40mg/L). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.11.

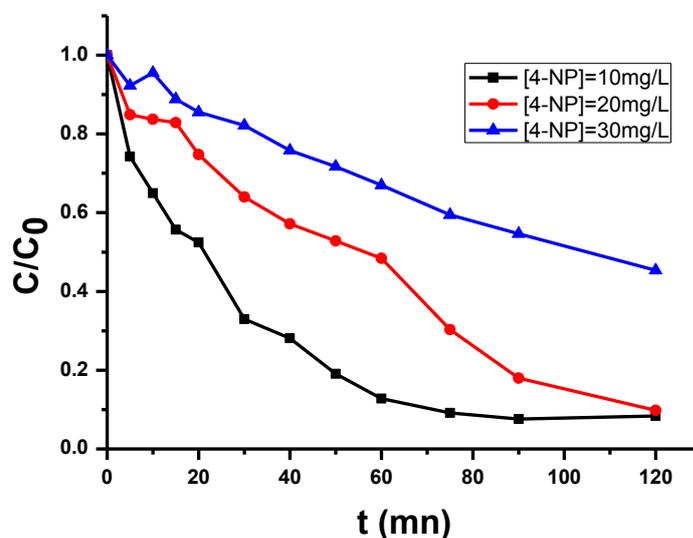


Figure III.11: La dégradation du 4-NP par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2 \text{ P25}$; $\text{pH}=\text{pH}$ du milieu, $[\text{TiO}_2]=0,025\text{g/L}$, $V=300\text{mL}$.

Les résultats trouvés montrent qu'une augmentation de la concentration du 4-nitrophénol provoque une diminution du rendement de dégradation de 92% à une concentration de 10mg/L de 4-NP à 55% en dégradant 40mg/L de 4-NP. Ils peuvent être dus par l'abondance des sites actifs et la facilité d'excitation des particules de photocatalyseurs à des faibles concentrations de 4-NP. Par contre, à des quantités importantes en produit

organique, les molécules de 4-NP sont agglomérées et les sites actifs sont occupés ce qui empêche l'activité photocatalytique et la dégradation du 4-nitrophénol. [104, 105, 109]

L'identification des sous produits de la photodégradation du 4-nitrophénol a été effectuée par HPLC et les sous produits qui se forment au cours de ce traitement sont présentés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Les différents sous-produits (avec leur temps de rétention) qui se forment lors de la photodégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO_2 P25.

Temps de rétention (t_R) (mn)	Sous-produits
4,354	4-nitrophénol
3,708	phénol
1,952	hydroquinone
1,111	acide acétique

III.3.2.1. b.4. Suivi de la formation de H_2O_2 , des nitrates (NO_3^-) et des nitrites (NO_2^-)

L'étude de la dégradation du 4-nitrophénol est complétée par le suivi des concentrations de H_2O_2 , NO_3^- et NO_2^- .

Au cours de la dégradation du 4-nitrophénol et la formation des sous produits, le H_2O_2 se forme selon les équations (22, 25) citées précédemment et qui vont par la suite participer à la photodécomposition de ce polluant organique. Le peroxyde d'hydrogène formé dans le milieu réactionnel augmente en augmentant le temps du traitement jusqu'à atteindre un taux maximal à 90mn, par la suite il décroît ce qui explique sa dissociation et sa réactivité comme agent oxydant et source des $\cdot OH$. De 0 à 20 minutes, les nitrates et les nitrites progressent en augmentant le temps de l'irradiation. Il se stabilise par la suite en formant un palier. Ce qui explique que les sous produits organiques formés ne portent pas un groupe nitreux après 20mn.

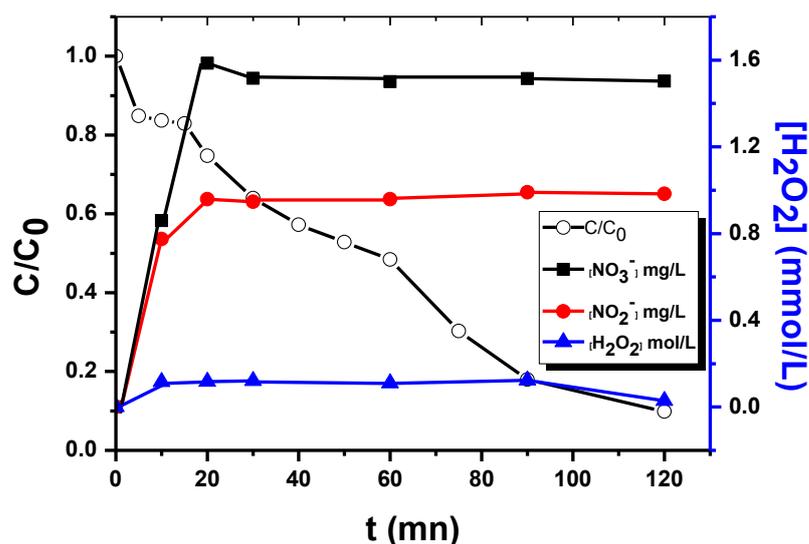


Figure III.12: Formation de H₂O₂, nitrates, nitrites au cours de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO₂ P25; pH=pH du milieu, [TiO₂]=0,025g/L, [4-NP]=20mg/L, V=300mL.

III.3.2.1. c. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{solaire}/TiO₂ (anatase)

Le majeur inconvénient de l'utilisation des POA est la forte demande d'énergie électrique. L'irradiation solaire apparaît comme une source alternative de l'irradiation artificielle afin de réduire le coût élevé de l'application des POA aux traitements des effluents, mais cela n'est possible que pour les réactions photocatalytiques qui nécessite la présence d'un semi-conducteur.

III.3.2.1. c.1.Effet de pH

L'impact du pH initial sur le rendement de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{solaire}/TiO₂ (anatase) a été montré par une série d'expériences en variant les valeurs de pH de 4 à 10 sous les conditions opératoires de [TiO₂]=1g/L, [4-NP]=20mg/L.

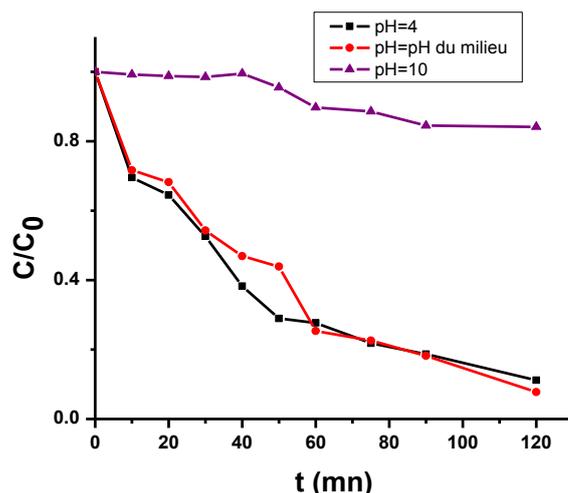


Figure III.13: Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé $UV_{\text{solaire}}/TiO_2$ (anatase); $[TiO_2]=1\text{g/L}$, $[4\text{-NP}]=20\text{mg/L}$, $V=300\text{mL}$.

Une augmentation de pH implique une augmentation du rendement de dégradation de 89% (pH=4) à 92% (pH=6). Au-delà de cette valeur limite de pH=6, une diminution du taux d'élimination est le résultat d'un accroissement de l'alcalinité du milieu. C'est aux valeurs de $pH \leq PZC$ qu'on a la prédominance de la forme $TiOH$ de dioxyde de titane et la grande affinité de ces entités à adsorber les molécules de 4-nitrophénol. Par conséquent, l'activité photocatalytique augmente.

III.3.2.1. c.2.Effet de [4-NP]

L'étude de l'influence de la concentration du 4-nitrophénol est réalisée en variant sa concentration initiale de 10 à 30 mg/L. 300mL d'une solution aqueuse de 4-nitrophénol, soumise à une agitation continue, est exposée à l'irradiation solaire en présence de 1g/L de TiO_2 (anatase). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.14.

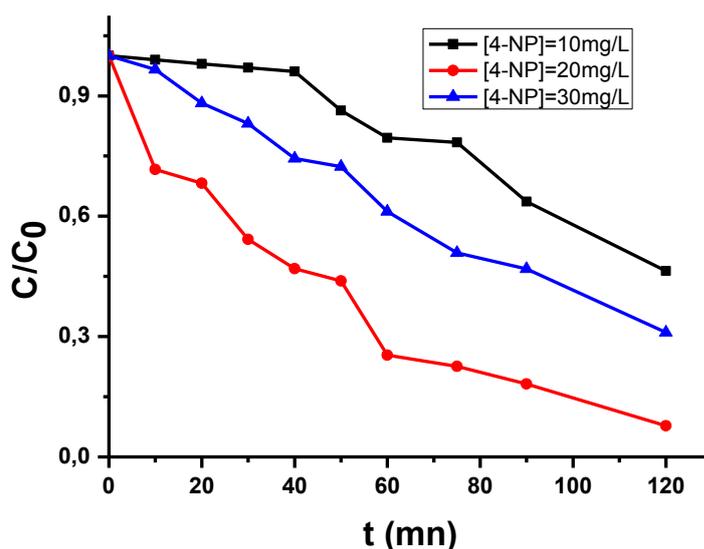


Figure III.14: Effet de [4-NP] sur l'efficacité de la dégradation du 4-NP par le procédé $UV_{\text{solaire}}/TiO_2$; $[TiO_2] = 1g/L$, $pH = pH$ du milieu = 6, $V = 300mL$.

Les résultats illustrés dans l'historgramme montrent qu'un accroissement de la concentration du 4-nitrophénol;

- de 10 à 20 mg/L implique une augmentation du taux d'élimination de 54% à 93% ; ceci est expliqué par la facilité d'imprégnation des photons lumineux dans le milieu réactionnel pour exciter les nanoparticules de TiO_2 et l'abondance des sites actifs.
- de 20 à 30 mg/L provoque une diminution du rendement de la dégradation du 4-nitrophénol de 93% à 69% ; qui peut être dû à l'agglomération des molécules de 4-NP et des particules de TiO_2 empêchant l'excitation des nanoparticules de photocatalyseur.

Donc on peut dire que la valeur limite de la concentration du 4-nitrophénol dans ce traitement est égale à 20mg/L.

III.3.2.1. d. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe_2O_3

Le procédé Fenton est hautement efficace pour le traitement des eaux usées à faible coût. L'application de ce mode de dépollution est limitée par la valeur de pH qui doit être compris entre 2,8 et 4,5. En plus, la récupération et la régénération du catalyseur est difficile et presque impossible dans un milieu homogène; ce qui empêche son application dans l'industrie. Pour répondre à nos besoins, on a fait appel aux semi-conducteurs à base de fer

(magnetite, hematite, goethite) facile à récupérer en fin de la réaction et d'être réutiliser plusieurs fois. [110, 111]

III.3.2.1. d.1. Effet de pH

Vu l'importance de ce paramètre dans le procédé Fenton et son influence sur la spéciation du fer, nous avons étudié l'impact de ce facteur déterminant sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe_2O_3 sous les mêmes conditions opératoires de $[4-NP]=20mg/L$, $[Fe_2O_3]=0,025g/L$ et $V=300mL$, à différentes valeurs de pH initial du milieu réactionnel.

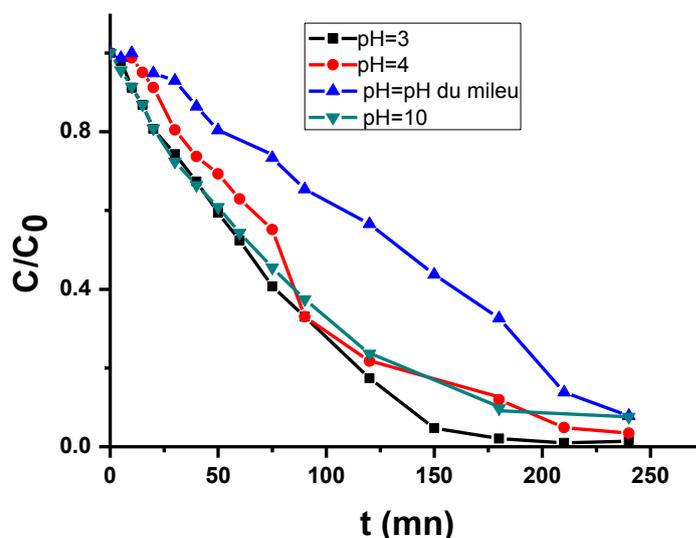


Figure III.15: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe_2O_3 ; $[4-NP]=20mg/L$, $[Fe_2O_3]=0,025g/L$, $V=300mL$.

Les résultats trouvés montrent qu'une augmentation du pH, de 3 à 10, implique une diminution du rendement de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe_2O_3 . [112] Ils peuvent être expliqués par la grande solubilité d'oxyde de fer aux faibles valeurs de pH et la dispersion des ions Fe^{3+} dans le milieu réactionnel. Ces ions réagissent avec H_2O , sous irradiation UV, pour former des ions Fe^{2+} et des radicaux hydroxyles (équation 35).



III.3.2.1. d.2.Effet de $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$

L'étude de l'influence de la concentration de Fe_2O_3 sur l'élimination du 4-nitrophénol par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ a été effectuée en variant la teneur de ce catalyseur pour les mêmes conditions de travail. Les résultats de ce travail sont présentés dans la figure III.16.

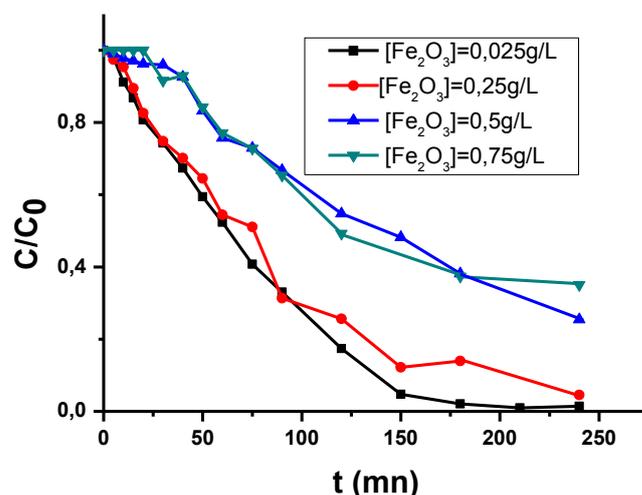


Figure III.16: Effet de $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{Fe}_2\text{O}_3$; $[\text{4-NP}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=3$, $V=300\text{mL}$.

En examinant la figure III.16, on peut dire que la dégradation du 4-nitrophénol dépend de la concentration des particules d'hématite. Une augmentation de la concentration de ce photocatalyseur de $0,025\text{g/L}$ (95%) à $0,75\text{g/L}$ (65%), a un effet défavorable sur l'élimination du 4-NP. [113] Ceci peut être dû à l'agglomération des particules microniques à $[\text{Fe}_2\text{O}_3] \geq 0,025\text{g/L}$, qui provoquent une diminution considérable de sa surface spécifique, par la suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique.

III.3.2.1. d.3.Effet de [4-NP]

Pour compléter notre étude paramétrique sur la dégradation du 4-nitrophénol par ce procédé photocatalytique, le suivi de sa photoélimination a été effectué pour différentes concentrations initiales de ce polluant organique (figure III.17).

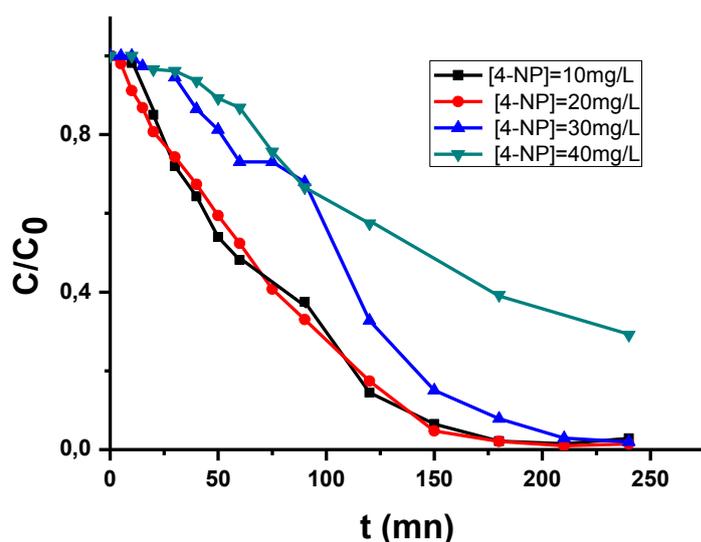


Figure III.17: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe_2O_3 ; $[Fe_2O_3]=0,025$ g/L, $pH=3$, $V=300$ mL.

La figure III.17 indique que l'efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé photocatalytique à base de Fe_2O_3 est affectée par la concentration initiale de ce polluant. Le rendement de la dégradation reste toujours très important pour des valeurs de [4-NP] proches ou égales à sa valeur limite de 20mg/L (95%). L'augmentation de la quantité du 4-NP traité peut créer une saturation des sites actifs en occupant ces sites, et par conséquent une diminution de l'efficacité de ce mode de traitement. [114]

L'élimination du 4-nitrophénol par ce procédé photocatalytique a été accompagnée par le suivi des concentrations de peroxyde d'hydrogène et des ions inorganiques, particulièrement les nitrates et les nitrites.

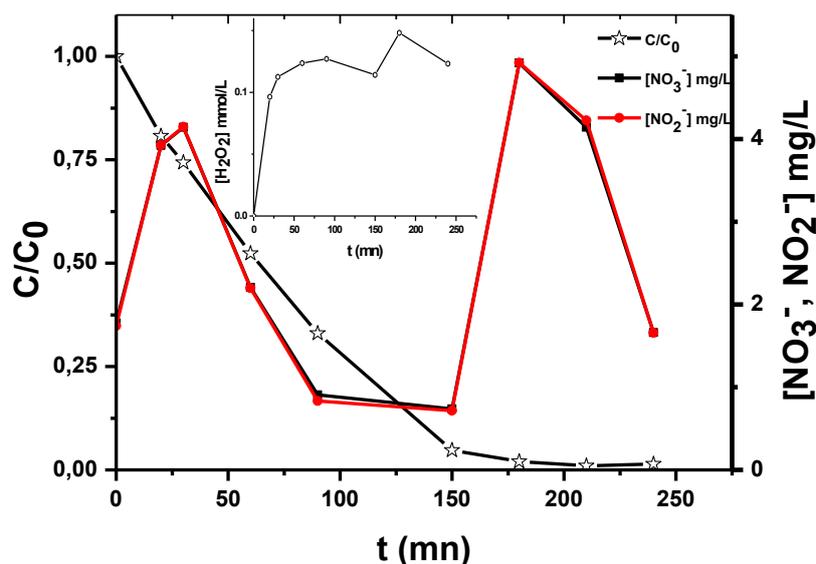


Figure III.18: Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe_2O_3 sous les conditions optimales (par HPLC); $[4-NP]=20mg/L$, $[Fe_2O_3]=0,025 g/L$, $pH=3$, $V=300mL$.

Les résultats présentés dans la figure III.18 indique que parmi les produits de la dégradation du 4-nitrophénol est les ions inorganiques nitrés et nitreux qui se forment après un attaque radicalaire du 4-nitrophénol ou para-nitrocatechol par les radicaux hydroxyles. Les deux courbes représentant le développement de la quantité de ces ions, dans le milieu réactionnel au cours de l'élimination, sont superposables ; ceci peut être expliqué par la grande vitesse de la formation des NO_3^- juste après le clivage de la liaison C-N.

On ajoute que ce type de POA est accompagné par la production de H_2O_2 qui se développe positivement c'est-à-dire qui s'augmente (production) pour qu'il décroisse après 180mn de traitement pour indiquer sa participation au procédé photocatalytique.

III.3.2.1.d.4. Formation des produits intermédiaires

La dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe_2O_3 conduit à l'apparition de quelques produits intermédiaires déterminés par HPLC.

Tableau III.5: Les sous produits formés au cours de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe₂O₃ avec leurs temps de rétention.

Le temps de rétention (t _R) (mn)	Produits
4,153	4-nitrophénol
3,519	phénol
2,235	catéchol
1,296	acide acétique

Les résultats de l'analyse des échantillons du 4-NP traité par UV/Fe₂O₃, en utilisant la chromatographie liquide à haute performance montre l'apparition des produits intermédiaires après 10mn de l'irradiation jusqu'au 210mn. Ils sont principalement le phénol, le catéchol. Par la suite on remarque l'apparition des acides tels que l'acide acétique. Ces produits sont obtenus par un attaque radicalaire des molécules de 4-NP par des radicaux hydroxyles selon les mêmes étapes citées précédemment de la photoexcitation du photocatalyseur, le transfert d'électron entre la bande de conduction et la bande de valence ainsi que la formation des trous positifs ; ce mécanisme peut être simplifié et présenté dans la figure suivante.

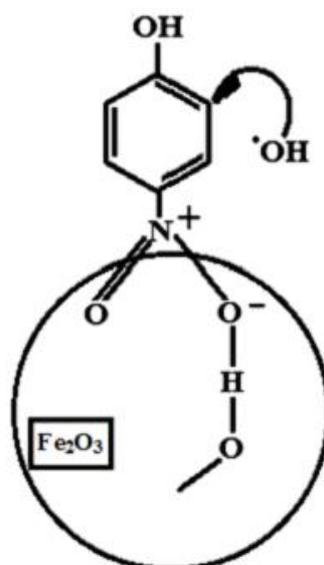


Figure III.19: Réaction possible pour l'hydroxylation du 4-nitrophénol. [110]

III.3.2.2. Photocatalyse à deux photocatalyseurs (couplés)

III.3.2.2. a. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe²⁺/TiO₂

Le procédé UV/Fe²⁺/TiO₂ se base sur l'oxydation d'un substrat sous l'effet combiné de la photocatalyse homogène et hétérogène.

III.3.2.2. a. 1. Effet de pH

Le pH du milieu étudié est l'un des paramètres les plus importants qui influent sur la dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée. Dans ce procédé, il influe sur la spéciation du fer donc sur la disponibilité des ions Fe²⁺ libres.

L'étude de l'effet de pH sur le procédé UV/Fe²⁺/TiO₂ a été réalisée pour une concentration initiale de [4-NP] = 20 mg/L et une teneur en [Fe²⁺] = 5 × 10⁻⁵ M.

Les résultats de la dégradation de 4-NP par le procédé UV/Fe²⁺/TiO₂ sont présentés dans la figure III.20.

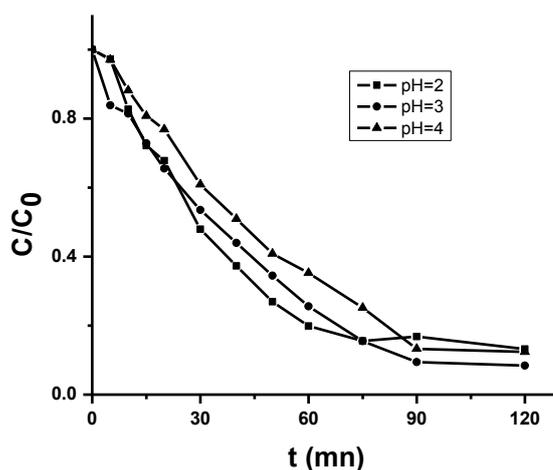


Figure III.20: Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV_{254nm}/Fe²⁺/TiO₂

(anatase); [TiO₂]=0,025g/L, [4-NP]= 20 mg/L, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, V=300mL.

Les résultats trouvés et illustrés dans la figure III.20 indique que la valeur limite dans cette étude est égale à 3 pour lequel un bon rendement de la dégradation du 4-NP est obtenu; c'est le domaine de la prédominance de [Fe(OH)]²⁺ et TiOH. La diminution des taux de dégradation du 4-NP pour des valeurs de pH supérieures à 3 est dû principalement à la

précipitation du fer ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui empêchent l'activité des photocatalyseurs en saturant le milieu réactionnel, ce qui empêche l'excitation des particules de TiO_2 par les UV incidentes et réduise le nombre des sites actifs. [21, 96, 97]

III.3.2.2. a. 2.Effet de $[\text{Fe}^{2+}]$

Dans n'importe quel procédé catalytique la teneur du catalyseur utilisé est très importante car elle influe directement sur son l'efficacité. Ce point de vu est vérifié par une série d'expériences en étudiant la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$ (anatase) à différentes concentrations des ions ferreux.

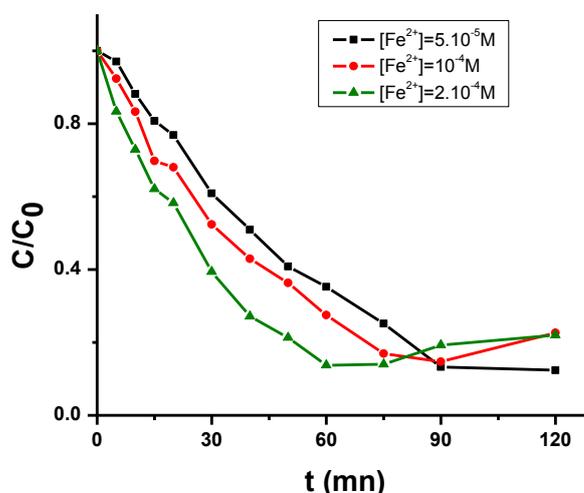


Figure III.21: Effet de Fe^{2+} sur la dégradation of 4-NP par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$ (anatase); $\text{pH}=4$, $[\text{TiO}_2]=0,025\text{g/L}$, $[\text{4-NP}]=20\text{mg/L}$, $V=300\text{mL}$.

Les résultats trouvés montrent qu'une augmentation de la concentration de Fe^{2+} de 5×10^{-5} à $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ implique une diminution du rendement de dégradation de 88% à 78% due à l'agglomération des particules sous forme des agrégats de Fer, TiOH ou des précipités de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Il est claire maintenant que les ions Fe^{2+} influe positivement sur l'efficacité de l'élimination du 4-nitrophénol aux faibles teneurs.

III.3.2.2. a. 3.Effet de [TiO₂]

L'étude de l'influence de la concentration de TiO₂ sur l'efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol a été effectuée en variant sa teneur de 0,025 g/L à 1 g/L. La figure III.22 représente les rendements de la réaction au cours du temps de traitement.

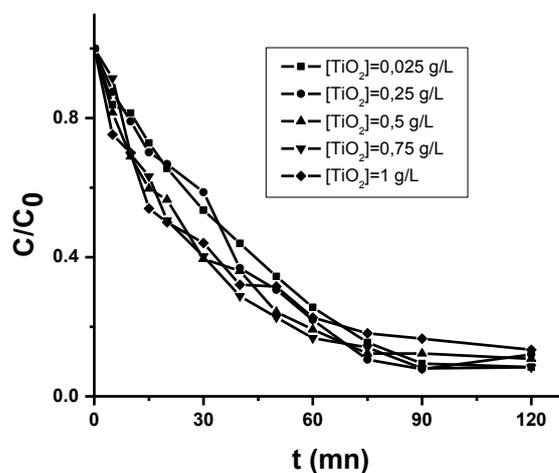


Figure III.22: Effet de la concentration de [TiO₂] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV_{254nm}/Fe²⁺/TiO₂ (anatase); pH=3,0, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, [4-NP]=20 mg/L, V=300mL.

Selon les résultats illustrés dans la figure III.22, on peut dire qu'un accroissement de la concentration de dioxyde de titane conduit à une diminution de l'efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé photocatalytique UV_{254nm}/Fe²⁺/TiO₂ (anatase) qui peut être dû à la sur-saturation du milieu réactionnel en particules de photocatalyseurs. L'encombrement des entités mises en solution crée un recouvrement des sites actifs et empêche leur excitation et par conséquent diminue l'activité photocatalytique.

III.3.2.2. a. 4.Effet de [4-NP]

L'effet de la concentration du polluant organique sur le rendement de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe²⁺/TiO₂(anatase) a été étudié en variant la quantité initiale de 4-NP de 10 à 40 mg/L (figure III.23).

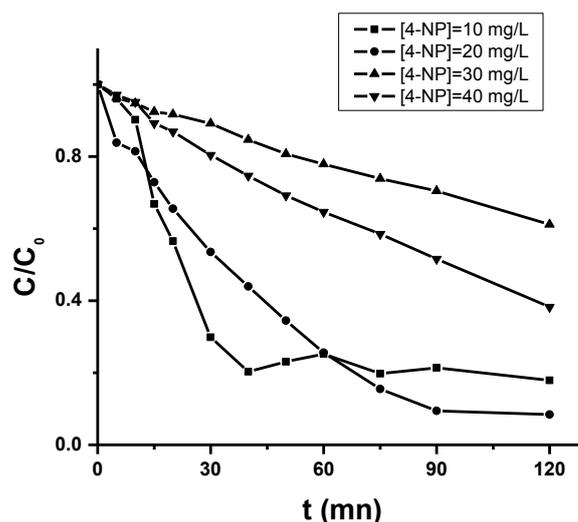


Figure III.23: Effet de la concentration de [4-NP] sur la dégradation du 4-NP par le procédé $UV_{254nm}/Fe^{2+}/TiO_2$ (anatase); $pH=3,0$, $[TiO_2]=0,025$ g/L, $[Fe^{2+}]=5\times 10^{-5}$ M, $V=300$ mL.

On peut voir clairement dans la figure III.23 que les taux de dégradation du 4-nitrophénol augmentent avec l'augmentation de la concentration de 4-NP jusqu'à atteindre une valeur limite de 20mg/L. Au-delà de cette quantité, un accroissement de [4-NP] provoque une saturation du milieu traité, une diminution des sites actifs et par conséquent une réduction de l'efficacité du traitement.

III.3.2.2. a. 5. Suivi de H_2O_2 , des nitrates (NO_3^-) et des nitrites (NO_2^-)

Comme il a été décrit dans la partie expérimentale la formation de peroxyde d'hydrogène ainsi que les nitrates et les nitrites sont suivis par Spectrophotométrie UV-Vis. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure suivante :

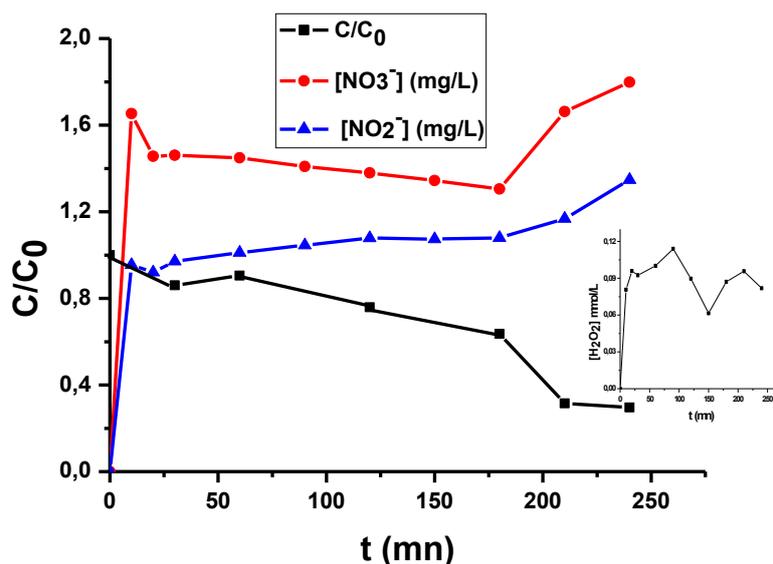


Figure III.24: Concentrations de H₂O₂, nitrates, nitrites au cours de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Fe²⁺/TiO₂(anatase).

Les résultats de cette étude montrent que la dégradation du 4-nitrophénol et la rupture de la liaison C-N est accompagnée par la libération de radicaux nitrés dans le milieu réactionnel sous forme des nitrates et des nitrites. De même H₂O₂ se forme au cours de l'irradiation, sa quantité augmente de 0 jusqu'à atteindre son taux maximal (0,55 mmol/L) à t= 90 mn. En suite, sa concentration se développe (abaisser, accroître) irrégulièrement. Cet abaissement se traduit par la consommation de ces molécules selon le procédé fenton, en produisant des radicaux hydroxyles. Cependant l'augmentation de la quantité de cet agent oxydant est due à sa régénération.

III.3.2.2. a. 6. Identification de quelques produits intermédiaires par HPLC

Pour pouvoir déterminer le mécanisme de la dégradation d'un polluant organique, on doit déterminer ou bien identifier ses produits intermédiaires. De ce fait, nous avons suivi la dégradation du 4-NP par le procédé UV_{254nm}/Fe²⁺/TiO₂(anatase) par analyse HPLC afin de mieux comprendre le phénomène de la photocatalyse en utilisant ce photocatalyseur et pour vérifier l'aboutissement de notre objectif désiré.

Les résultats de cette étude montrent que les principaux produits de l'élimination du 4-nitrophénol par ce procédé sont : le 4-nitrocatechol, l'hydroquinone, et les acides (acide acétique, acide maléique, acide oxalique).

III.3.2.2. b. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/ TiO₂ (anatase)/Fe₂O₃

Le traitement photocatalytique d'une solution aqueuse de 4-NP a été effectué en présence de deux photocatalyseurs commerciaux à savoir TiO₂ et Fe₂O₃.

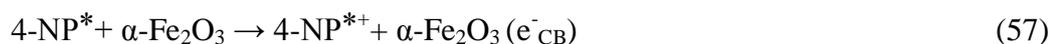
Comme il est montré dans la figure III.25, 98% de 4-NP est dégradé après 180min d'irradiation ultraviolette. Ce résultat prouve que le couplage de deux catalyseurs TiO₂/ Fe₂O₃ améliore l'efficacité de la décomposition photocatalytique du 4-NP.

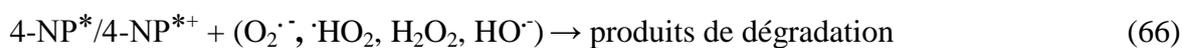
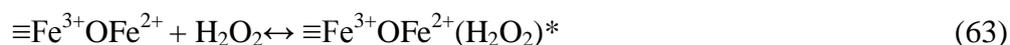
De même, le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène DCO a été suivi et représenté dans la même figure.

Sous une irradiation UV, une augmentation du taux d'abattement de la DCO est observée pour atteindre un pourcentage de 75% après 180min du traitement.

On peut clairement voir l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène généré (jusqu'au 224,59 μmol/L) dans le milieu réactionnel au cours de l'élimination du 4-nitrophénol (équation 53, 56-61). **[115]** Elle décroît par la suite après 150 minutes du traitement, qui peut être expliquée par la dissociation de cet agent oxydant (équation 36) et/ou la grande affinité de H₂O₂ à la surface-ions du fer ferreux confinés, qui vont être attaqués par cet oxydant pour former des complexes de Fe²⁺ et Fe³⁺, surface-Fe³⁺ et ·OH (équations 62-65). **[116]** Par la suite, les radicaux hydroxyles vont attaquer le 4-NP (équation 66). **[92, 94]**

Le mécanisme réactionnel probable de la photodégradation de ce polluant organique par l'effet combinée de deux photocatalyseurs peut être simplifié dans la série d'équations (25, 36, 49, 53, 56-66) qui représente l'ensemble des réactions qui ont lieu dans le milieu irradié.





La première attaque du 4-nitrophénol commence par le clivage de la liaison C-N qui sert à la formation du phénol en libérant des ions NO_2^- dans le milieu réactionnel, du 4-nitrocatéchol par fixation d'un groupe hydroxyle en position ortho par rapport au groupe hydroxyle du 4-nitrophénol. Ces produits vont être à leur tour oxydés par les radicaux hydroxyles pour former des acides organiques tels que l'acide acétique, maléique, oxalique, etc... (tableau III.6).

Tableau III.6: Les produits intermédiaires de la photodégradation du 4-nitrophénol par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2$ (anatase)/ Fe_2O_3 ainsi que leurs temps de rétention.

Le temps de rétention (t_R) (mn)	Produits
3,963	4-nitrophénol
3,639	phénol
2,902	4-nitrocatéchol

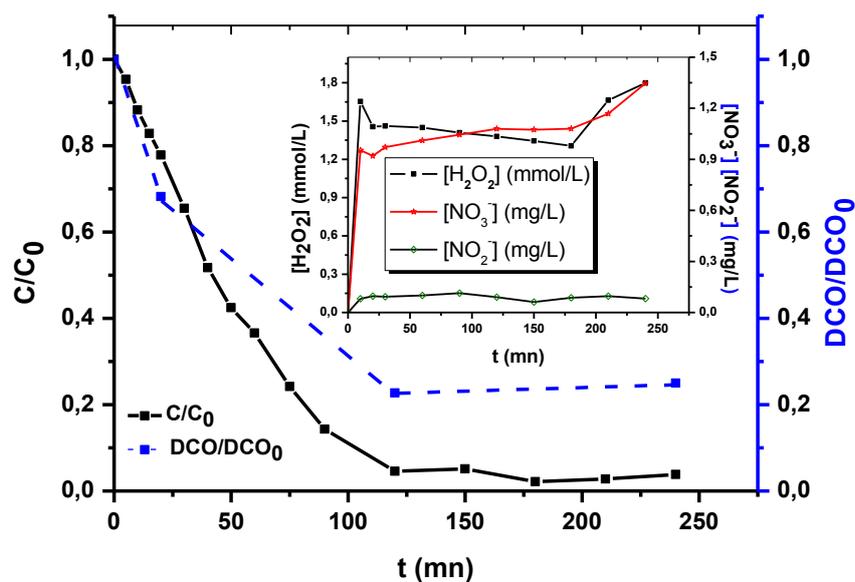


Figure III.25: Rendements de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO_2 (anatase)/ Fe_2O_3 , les taux d'abattement de la DCO et le suivi de H_2O_2 ; $[4-NP] = 20mg/L$, $[TiO_2] = 0,025g/L$, $[Fe_2O_3] = 0,025g/L$, $pH = 3$, $V = 300mL$.

III.3.2.2. b.1.Effet de pH

L'effet du pH joue un rôle important dans le procédé d'oxydation photocatalytique parce qu'il affecte la production des radicaux hydroxyles. Cette influence a été étudiée dans un intervalle de pH allant de 3 à 10.

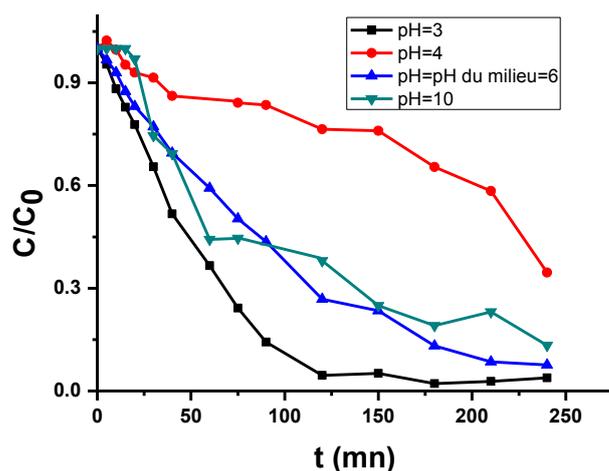


Figure III.26: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/Hématite/TiO₂ anatase, [4-NP]=20mg/L, [TiO₂]=0,025g/L, [Fe₂O₃]=0,025g/L, V=300mL.

Le meilleur rendement de la dégradation est obtenu à un pH=3. Selon la littérature, le point zéro de charge (PZC) pour le TiO₂ et le Fe₂O₃ sont de 6,3 et 7,0-9,0, respectivement. [100, 117]

Dans une solution aqueuse et à des valeurs élevées de pH_{pzc}, une répulsion entre les surfaces chargées négativement de TiO₂ (TiO⁻) et Fe₂O₃ et les anions (phénates) implique une diminution de l'efficacité de la photodégradation. Ce résultat négatif peut être dû à la haute teneur en HO⁻ réagissant avec les ·OH pour former le H₂O₂· et le HO₂·. [20] Pour des valeurs inférieures au pH_{pzc}, Les charges positives ou neutres de la surface des photocatalyseurs ont une affinité pour les molécules de 4-NP. Donc l'adsorption du polluant est favorable. [28, 118]

En plus dans des conditions de pH acide, la surface {hk0} d'hématite peut se dissoudre pour générer du fer ferreux adsorbés sur la surface {001}. Ces ions adsorbés (confinés) créent un cycle redox avec les Fe³⁺ d'hématite.

Dans ce type de traitement on a la naissance d'un nouveau type de POA appelé le system Fenton-ions ferreux confinés. [119]

III.3.2.2. b.2. Effet de $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$

L'efficacité de la photodégradation de la majorité des polluants est affectée par la quantité du photocatalyseur utilisé. Pour cela, l'effet de ce paramètre sur l'élimination du 4-nitrophénol a été étudié en variant $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ de 0,025g/L à 0,75 g/L, les autres conditions sont maintenues constantes.

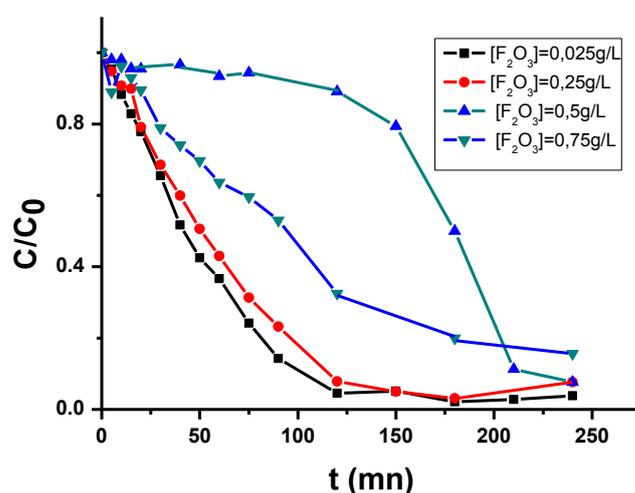


Figure III.27: Effet de $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (anatase), $[\text{4-NP}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=3,1$, $[\text{TiO}_2]=0,025\text{g/L}$, $V=300\text{mL}$.

Le rendement de la dégradation le plus élevé est obtenu à $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=0,025\text{g/L}$, et par la suite il diminue en augmentant la concentration d'hématite dans le milieu réactionnel. Ceci peut être expliqué par l'agglomération des particules des photocatalyseurs à haute concentration, en réduisant le nombre des sites actifs. [47] Donc, le nombre total des photons qui peuvent exciter les particules photocatalytiques et produire les radicaux $\cdot\text{OH}$ diminue. [120-122]

III.3.2.2. b. 3. Effet de [4-NP]

L'influence de la concentration initiale de 4-NP sur la dégradation photocatalytique a été effectuée pour des valeurs de concentration du 4-nitrophénol de 10 à 40mg/L. Les résultats expérimentaux sont illustrés dans les figures III.28.

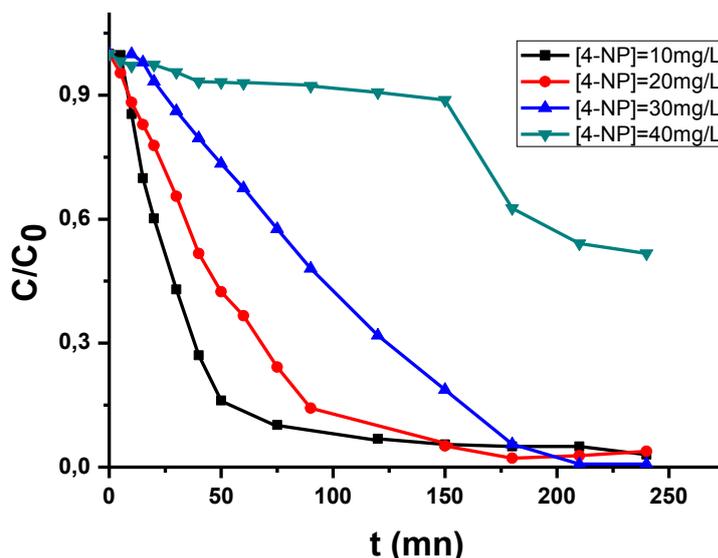


Figure III.28: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé $UV_{254nm}/Fe_2O_3/TiO_2$ anatase, $[Fe_2O_3] = 0,025g/L$, $pH = 3,1$, $[TiO_2] = 0,025g/L$, $V = 300mL$.

Les particules de photocatalyseurs jouent un rôle déterminant sur la variation du rendement de la photodégradation en fonction de [4-NP], c'est à la surface du photocatalyseur que l'attaque des molécules de 4-NP par les radicaux hydroxyles a lieu. L'augmentation de la concentration du 4-nitrophénol à 30mg/L provoque une saturation des sites actifs, une réduction de la formation des $\cdot OH$ et une diminution de la vitesse de photodégradation. [99, 109] En outre, à ces conditions de $[4-NP] > 30mg/L$, une quantité importante de l'irradiation UV, destinée à exciter les photocatalyseurs, peut être absorbée par les molécules de 4-NP. [123, 124]

III.3.2.3. Photocatalyse à photocatalyseur hybride

III.3.2.3. a. Le procédé UV_{254nm}/TiNHB

Pour vérifier l'activité photocatalytique de ce photocatalyseur synthétisé, la dégradation du 4-nitrophénol a été effectuée en utilisant le TiNHB. Nous avons complété cette étude par sa comparaison aux autres procédés photocatalytiques: UV/TiO₂, UV/Fe₂O₃ and UV/TiO₂, Fe₂O₃. Les résultats de dégradation du 4-nitrophénol sont présentés dans la figure III.29.

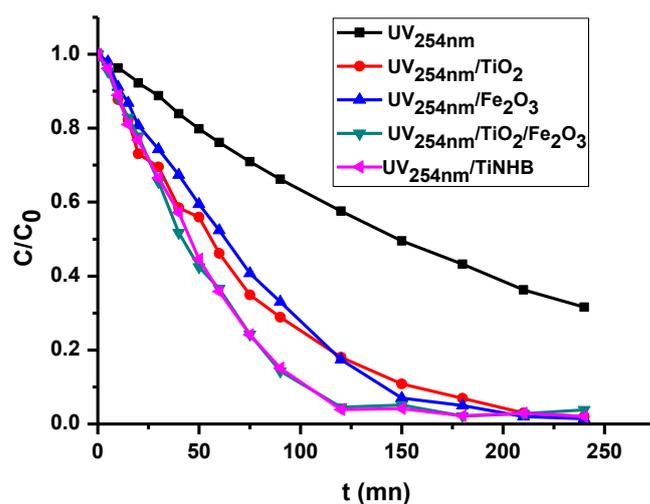


Figure III.29: Photodégradation du 4-nitrophénol ([4-NP]=20mg/L, [TiO₂]=0,025g/L, [Fe₂O₃]=0,025g/L, [TiNHB]=0,025g/L, pH=3, V=300mL).

L'étude comparative entre ces différents procédés nous a permis de dire que, après 180mn d'irradiation, de 93 à 95% du 4-NP est éliminé en présence de TiO₂ ou de Fe₂O₃, cependant la photodissociation seule ne présente que 69% du taux d'élimination. Le rendement maximum de la dégradation (98%) est observé dans le cas de l'utilisation de deux photocatalyseurs couplés (TiO₂ et Fe₂O₃) ou supportés sur le même support (TiNHB). [125] La figure montre la superposition des deux courbes représentant la photodégradation du 4-nitrophénol en présence du mélange de TiO₂, Fe₂O₃ et TiNHB.

Les cinétiques de la photodégradation du 4-nitrophénol ainsi que les coefficients de corrélation sont présentées dans la figure III.30 et le tableau III.7.

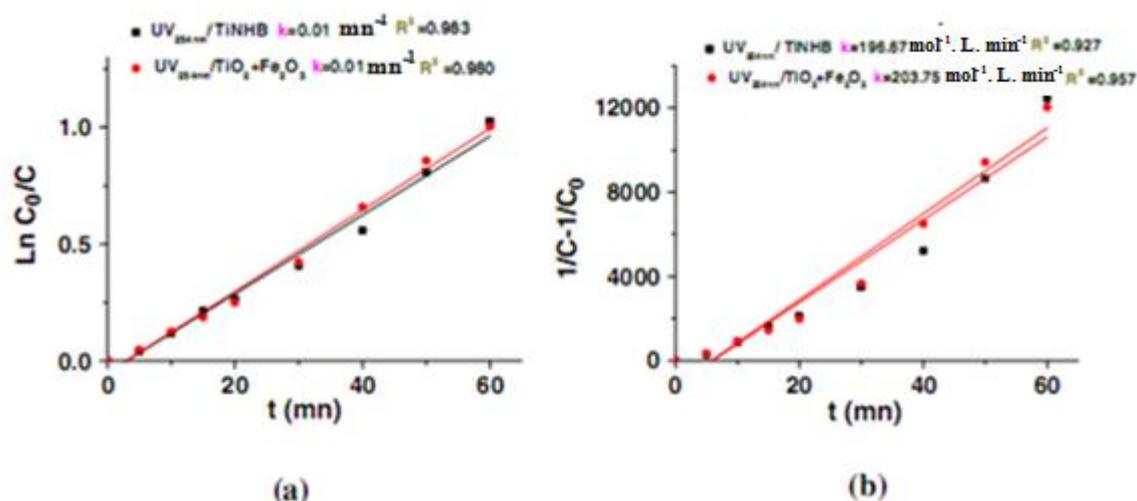


Figure III.30: La cinétique de la photodégradation du 4-nitrophénol ([4-NP]=20mg/L, [TiO₂]= 0,025g/L, [Fe₂O₃]= 0,025g/L, [TiNHB]=0,025g/L, pH= 3, V=300mL).

Selon les résultats rapportés par Gao et al. [81] et Li et al., [112] nous proposons le mécanisme suivant pour la photodégradation du 4-NP. La première phase de ce procédé est l'adsorption des molécules de 4-NP à la surface de TiNHB à l'abri de la lumière. Après l'irradiation du catalyseur, il se produit un transfert d'électrons entre la bande de valence (BV) du catalyseur et la bande de conduction ; ces électrons vont quitter la première en formant des trous positifs (h⁺) et des ions de fer ferreux confinés. Dans ce cas, deux procédés de la photocatalyse ; homogène (Fenton–ions du fer ferreux confinés) et hétérogène (UV/TiO₂/Fe₂O₃) sont couplés et conduisent à la production des $\cdot\text{OH}$ et l'attaque des molécules de 4-NP. [74]

Tableau III.7. Les paramètres cinétiques de la photodégradation du 4-nitrophénol.

	Pseudo-premier ordre $\ln(C_0/C)=kt$		Pseudo-deuxième ordre $(1/C-1/C_0)=kt$	
	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{app}(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
UV_{254nm}/TiNHB	0,0168	0,9839	196,668	0,9275
UV_{254nm}/TiO₂/Fe₂O₃	0,0174	0,9899	203,755	0,9568

On voit clairement que la photocatalyse de 4-NP dans les deux procédés est représentée par une loi cinétique du pseudo-premier-ordre, avec les constantes cinétiques $k_{app}=0,017\text{mn}^{-1}$ et un coefficient de corrélation $R^2=0,98$ (tableau III.7). [83]

*Processus d'adsorption du 4-NP par le TiNHB

L'étude photocatalytique de ce nouveau photocatalyseur a été complétée par une étude de la capacité d'adsorption des molécules de 4-NP.

Nous avons étudié le phénomène d'adsorption du 4-nitrophénol par le TiNHB au cours du temps, ceci est exprimé par la rétention Q_t .

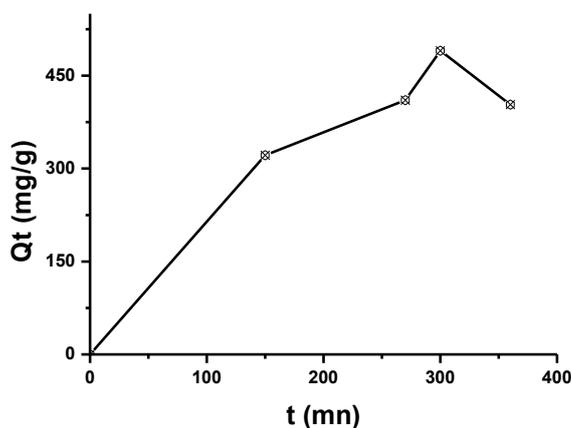


Figure III.31: Adsorption du 4-NP par le TiNHB; $m_{\text{TiNHB}}=0,6$ g, $\text{pH}=3$, $[\text{4-NP}]=20\text{mg/L}$, $V=300\text{mL}$.

Les résultats illustrés dans les figures III.31 et III.32 montrent que la quantité du 4-nitrophénol adsorbée sur les particules de TiNHB augmente en fonction du temps ce qui explique l'importance du nombre des sites actifs libres à un temps de contact inférieur à 300 minutes. Par la suite, en augmentant le temps, la rétention diminue. Cette diminution peut être expliquée par la désorption des particules de 4-NP indiquant la saturation de la couche superficielle du photocatalyseur. Comme elle peut être dûe aux forces de répulsion créée entre les particules adsorbantes et les molécules de 4-NP.

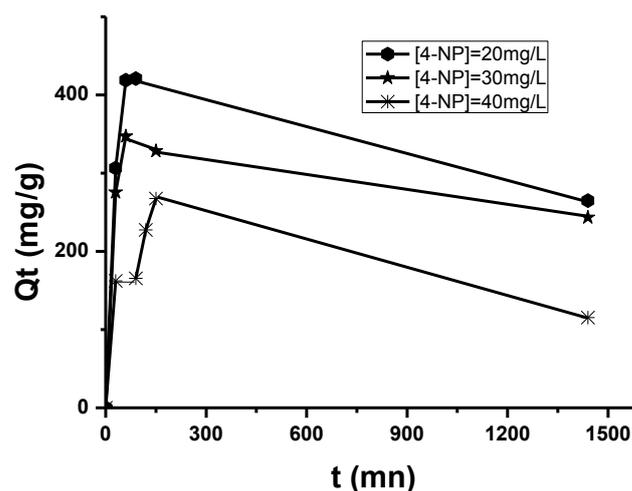


Figure III.32: Adsorption du 4-nitrophénol par les nanoparticules de TiNHB; $m_{\text{TiNHB}}=0,1\text{g}$, $\text{pH}=3$, $V=50\text{mL}$.

III.3.2.4. La photocatalyse à photocatalyseur organométallique (MOF-Ni)

La MOF-Ni, utilisé dans notre étude, est à base d'un élément chimique très important (Ni), qui rentre dans la construction de ce photocatalyseur comme il peut jouer un rôle catalytique dans le milieu réactionnel et particulièrement dans la dissociation des molécules d'eau et la sélectivité des réactions de la photodégradation des composés organiques. [53, 126- 128]

Afin de vérifier l'activité photocatalytique de ce polymère dans le domaine du traitement des effluents organiques, notamment les eaux usées, une étude de la photodégradation du 4-NP comme un polluant modèle a été effectuée en présence de MOF-Ni. Cette étude ne pourra pas être complète sans déterminer les différents paramètres affectant l'efficacité de ce procédé tels que le pH, [MOF-Ni] et [4-NP].

III.3.2.4. a. Effet de pH

Les résultats illustrés dans la figure III.33 montrent qu'une augmentation de la valeur du pH initial de 3 à 6 (pH du milieu) implique une diminution du rendement de la dégradation de 60% à 57%. Par la suite, il augmente pour atteindre un taux d'élimination de 64% obtenu

après 240 mn d'irradiation. Ils indiquent qu'un meilleur rendement de la photodégradation, en utilisant ces entités catalytiques, est obtenu dans un milieu alcalin.

Ils sont en désaccord avec ceux publiés par H. Li et al qui ont montrés qu'un bon taux de la photo-élimination du dibutyl phthalate est obtenu en présence de Co-BTC (A) sous un pH acide et que l'alcalinité du milieu réactionnel endommage la structure du photocatalyseur. [129]

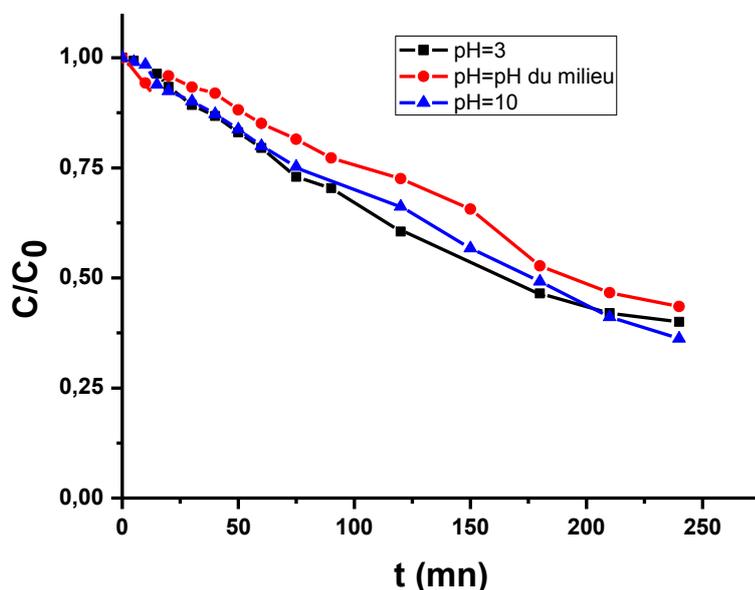


Figure III.33: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol en présence de MOF-Ni, [4-NP]=20mg/L, [MOF-Ni]=0,025g/L, V=300mL.

III.3.2.4. b. Effet de [MOF-Ni]

Un des paramètres qui influe directement sur l'efficacité de la dégradation d'un polluant organique traité par la photocatalyse est la concentration du photocatalyseur utilisé.

Pour vérifier cette influence, une série d'essais a été effectuée en variant la teneur en MOF-Ni de 0,025g/L à 0,5g/L, sous les mêmes conditions opératoires; [4-NP]=20mg/L, pH=10, V=300mL. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.34.

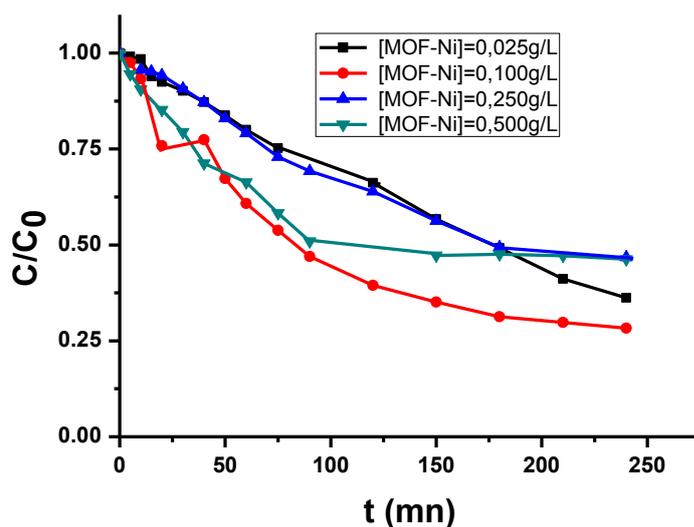


Figure III.34: Effet de [MOF-Ni] sur la dégradation du 4-nitrophénol en présence de MOF-Ni, pH=10, [4-NP]=20mg/L, V=300mL.

La meilleure photodégradation a été réalisée en présence de 0,1g/L de MOF-Ni pour la quelle un rendement de 74% est obtenu. En présence d'une quantité inférieure ou supérieure à cette valeur limite, l'efficacité de l'élimination du 4-NP diminue.

Un excès de la concentration du photocatalyseur dans le milieu réactionnel peut provoquer une agglomération des particules de MOF-Ni et par conséquent elles empêchent leur activation sous l'irradiation ultraviolette.

III.3.2.4. c. Effet de [4-NP]

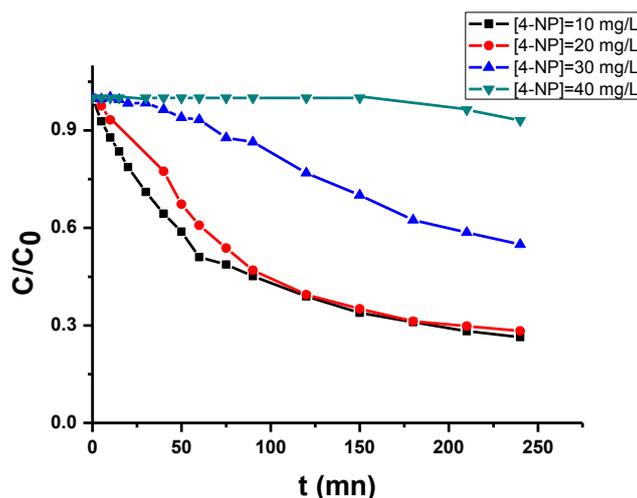


Figure III.35: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-nitrophénol en présence de MOF-Ni, pH=10, [MOF-Ni]=0,1g/L, V=300mL.

Les résultats illustrés dans la figure III.35 montrent qu'un meilleur rendement de la photodégradation du 4-nitrophénol est obtenu en traitant 10 ou 20mg/L de 4-NP et en présence de 0,1 g/L de MOF-Ni. Au-delà de cette dernière quantité (20mg/L) une augmentation de [4-NP] implique une diminution du taux d'élimination. Ceci peut être dû à l'insuffisance du temps d'irradiation ou bien à l'accumulation des particules de 4-nitrophénol et la saturation des sites actifs du photocatalyseur en 4-NP; ce qui empêche l'activité du MOF-Ni et réduit l'efficacité de ce processus photocatalytique.

Pour vérifier si on est bien arrivé à notre objectif désiré (la minéralisation de la matière organique), un suivi du taux d'abattement du 4-nitrophénol traité par un procédé photocatalytique en présence de MOF-Ni et sous les conditions opératoires optimales citées dans la légende de la figure III.36 a été effectué.

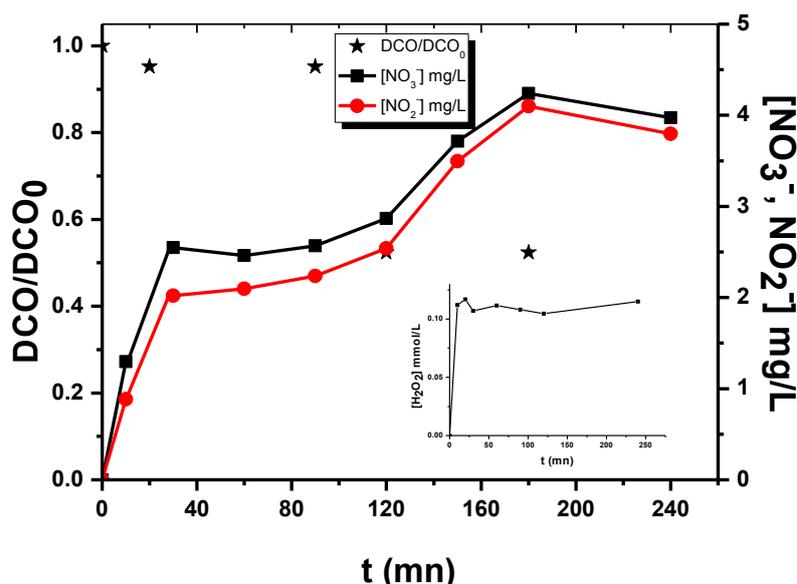


Figure III.36: Taux d'abattement de la DCO, Suivi des concentrations de H₂O₂, NO₃⁻ et NO₂⁻ ; pH=10, [4-NP]=20mg/L, [MOF-Ni]=0,1g/L, V=300mL.

L'étude cinétique de la demande chimique en oxygène montre qu'une bonne photodégradation du 4-nitrophénol, en utilisant ce nouveau photocatalyseur (MOF-Ni), conduit à la minéralisation progressive de la matière organique jusqu'à 48% dans un temps de traitement de 120mn. Cette valeur de la DCO reste constante dans un intervalle de temps d'irradiation de 120mn à 180mn.

De même les concentrations de peroxyde d'hydrogène, des nitrates et des nitrites ont été suivies durant les 240mn d'illumination ultraviolette et les résultats trouvés sont présentés ci-dessus. Il révèle qu'un accroissement des quantités de H₂O₂, NO₃⁻, NO₂⁻ est le résultat évident de la photo-élimination du 4-NP au bout de 20mn à 180 mn, respectivement. En prolongeant le temps du traitement, [H₂O₂] reste pratiquement constant. D'autre part, à partir de 180 mn, [NO₃⁻] et [NO₂⁻] décroissent.

III.3.2.4.d. Identification des produits intermédiaires

L'attaque radicalaire des molécules de 4-nitrophénol par les différents espèces oxydantes formées après la photoactivation des particules de photocatalyseur, notamment les [•]OH conduit à la formation des sous produits qui sont principalement le 4-nitrocatechol, le

catéchol, l'hydroquinone, le benzoquinone et les acides organiques tels que l'acide acétique. Ils sont présentés avec leurs temps de rétention dans le tableau suivant.

Tableau III.8: Identification des produits intermédiaires

R_t (mn)	Produits intermédiaires
3,691	4-Nitrophénol
2,460	4-nitrocatéchol
2,164	Catéchol
1,874	Hydroquinone
1,713	Benzoquinone
1,067	acide acétique

III.3.2.4. e. Mode d'action du MOF-Ni

Les MOFs sont souvent utilisés comme photocatalyseurs dans les procédés d'oxydation avancée, ils agissent de la même manière qu'eux, mais avec quelques particularités. Lorsqu'ils sont exposés à une source lumineuse, dont l'énergie $h\nu$ est supérieure ou égale à leur énergie de gap, ces matériaux passent à un état d'excitation en générant des paires électrons /trous. [130]

Ceci est bien expliqué dans la figure III.37; sous l'irradiation ultraviolette, les électrons de la bande de valence (BV) ou plus exactement de l'orbitale moléculaire HOMO (Highest Occupied molecular Orbital) du MOF-Ni sont excités à la bande de conduction de l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) en réduisant les cations métalliques Ni^{2+} en Ni^+ et l'oxygène dissous dans le milieu aquatique en radicaux superoxydes ($O_2^{\cdot-}$). Le résultat de cette migration (des e^-) est la formation des trous positifs (h^+) dans la bande de valence de ce matériau, qui vont oxyder les molécules d'eau en radicaux hydroxyles et par conséquent, la dégradation du 4-nitrophénol en produisant des produits intermédiaires et par la suite du CO_2 et H_2O (dans le cas d'une minéralisation totale du polluant organique). [131, 132]

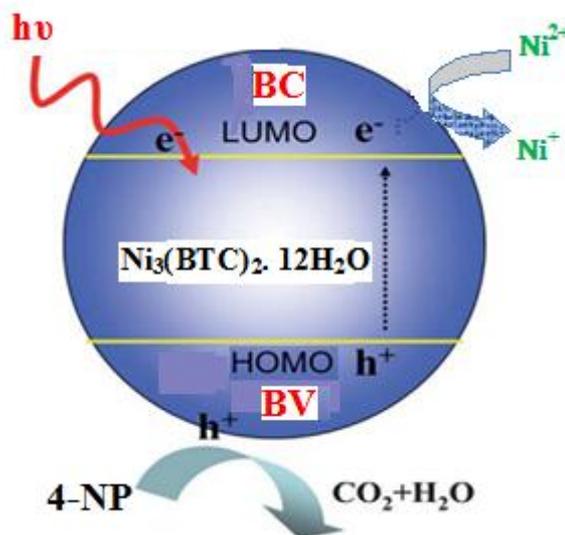


Figure III.37: Schéma simplifié de la photo-excitation du MOF-Ni. [130, 132]

III.4. Dégradation du 4-nitrophénol par sonolyse

III.4.1. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US seul

Lorsqu'on parle de la sonochimie, il veut mieux approfondir et parler beaucoup plus de l'effondrement de la bulle de cavitation qui est responsable de la génération des réactions chimiques (équations 19, 21, 23-25 et 67-74) qui commencent par le bombardement électronique des molécules présentes dans la phase gazeuse ce qui provoque leur excitation. Les étapes successives de la sonolyse sont : échauffement, pyrolyse, dissociation et ionisation des molécules localisées à l'intérieur de la bulle. [133-135]





Dans cette série d'équations, on voit clairement la sonolyse de l'eau qui conduit à la libération des radicaux hydroxyles ($E^\circ=2,80\text{V}$). Ces radicaux vont se recombinaison par la suite pour former le peroxyde d'hydrogène.

Les US agissent sur une matière organique selon trois voies;

- ✓ pyrolyse à haute température à l'intérieur de la bulle de cavitation pour les composés volatiles.
- ✓ Action des $\cdot\text{OH}$ produits par pyrolyse de l'eau à pression et température élevées à l'interface bulle de cavitation-eau pour les substances hydrophobes. [136]
- ✓ Substances hydrophiles dans la solution, à l'extérieure de la bulle.

III.4.1.1.Effet de la puissance P

Afin d'étudier l'influence de la puissance P sur le rendement de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé sonochimique à haute fréquence (500 kHz), une série d'essais a été effectuée en variant la valeur de P de 20 à 80W. Les autres paramètres sont maintenus constants.

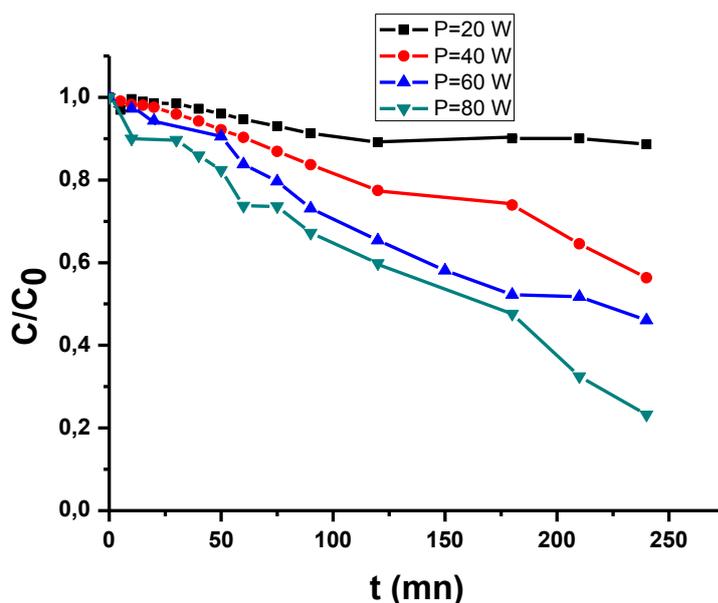


Figure III.38: Effet de la puissance P sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US_{seul} , $[4-NP]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,21$, $f=500\text{kHz}$, $V=300\text{mL}$.

Les résultats illustrés dans la figure III.38 révèlent qu'une augmentation de la puissance P de 20 à 80 W implique une augmentation du rendement de la dégradation de 11% à 77%.

En présence de l'irradiation ultrasonore seule, l'augmentation de la puissance P accélère la vitesse de formation des bulles de cavitation et augmente leur nombre. Par la suite les bulles de cavitation passent aux autres étapes successives d'expansion et d'implosion. La dernière étape de ce processus est la production des entités oxydantes puissantes particulièrement les $\cdot\text{OH}$ capables d'oxyder les molécules de 4-NP en sous produits. [137, 138]

III.4.1.2.Effet de pH

Le pH initial du milieu réactionnel est un facteur très important dans les procédés d'oxydation avancée. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le procédé sonochimique des essais sont effectués en variant la valeur de pH de 4 à 10. Les autres paramètres sont maintenus constants.

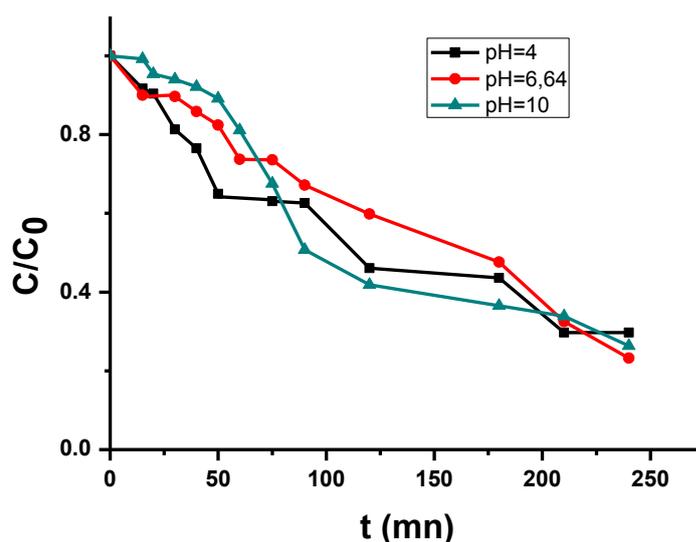


Figure III.39: Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé US_{seul}; [4-NP]=20mg/L, P=80W, f=500kHz, V=300mL.

Cette approche, de l'impact de la valeur initiale du pH du milieu réactionnel sur l'efficacité du procédé US_{seul} à dégrader le 4-NP, nous a permis de déduire que les ondes ultrasonores agissent efficacement sur les molécules de 4-nitrophénol à pH du milieu; c'est le pH optimum dans cette étude. En augmentant ou en diminuant l'acidité ou l'alcalinité du milieu, le taux d'élimination diminue.

D'après ces résultats on conclut que pour avoir une bonne activité sonochimique on doit travailler dans un milieu de pH correspondant à sa valeur de pKa. Il faut savoir que les ions phénates de la forme basique du 4-NP restent aux interfaces gaz-eau des bulles. Ils demeurent à l'extérieur de la bulle de cavitation où ils peuvent réagir avec les $\cdot\text{OH}$ formés de la dissociation d'eau. De même, sous sa forme moléculaire, le 4-nitrophénol peut facilement réagir avec les radicaux hydroxyles à l'extérieur de la bulle de cavitation. [139]

III.4.1.3.Effet de [4-NP]

L'influence de ce paramètre a été étudiée en variant [4-NP] de 10 à 40mg/L sous les mêmes conditions de travail.

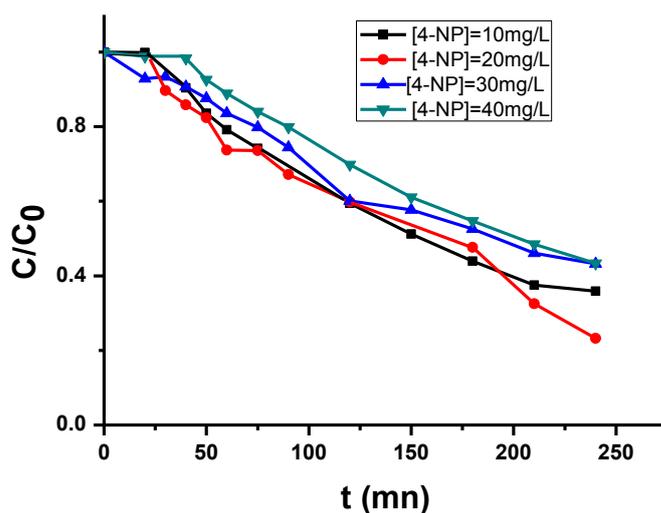


Figure III.40: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-NP par le procédé US_{seul} ; pH= pH du milieu, P=80W, f=500kHz, V=300mL.

Une augmentation de la quantité du 4-nitrophénol traité par les US implique une augmentation du rendement de la dégradation jusqu'à atteindre une concentration limite de 20 mg/L (77%). Ce taux d'élimination diminue par la suite avec l'accroissement de cette teneur en 4-NP ; ce qui provoque la saturation du milieu réactionnel en molécules de ce polluant et nécessite un prolongement du temps de traitement.

III.4.1.4. Analyse par HPLC

La cinétique de la dégradation aux meilleures conditions de travail a été suivie par HPLC afin de bien déterminer le rendement de la dégradation et d'identifier quelques sous produits qui se forment lors de la dégradation du 4-NP par le procédé US (figure III.41).

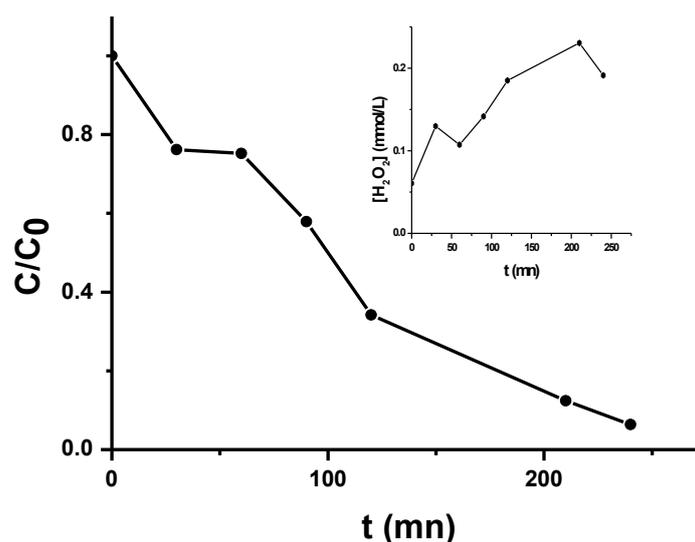


Figure III.41: Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US seul sous les conditions optimales (suivie par HPLC); [4-NP]=20mg/L, fréquence $f=500\text{kHz}$, $P=80\text{W}$, $\text{pH} = \text{pH du milieu} = 6,6$, $V=300\text{mL}$.

Les résultats de la dégradation du 4-nitrophénol suivie par HPLC, montre un accroissement du rendement d'élimination du 4-NP avec l'augmentation du temps de traitement pour atteindre un taux de 94% après 4 h de sonolyse. La dégradation du 4-nitrophénol par le procédé sonochimique conduit à l'apparition de quelques produits intermédiaires déterminés par HPLC et présentés dans le tableau III.9.

Tableau III.9: Sous produits de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US seul.

Le temps de rétention (t_R) (mn)	Produits
3,819	4-nitrophénol
3,577	phénol
1,148	acide acétique

Comme le 4-nitrophénol est un produit non-volatil et à haute solubilité dans l'eau, les réactions de décomposition ont lieu à l'extérieur de la bulle de cavitation.

Selon Lesko T. M. (2004) qui a travaillé sur la sonodégradation du phénol, les propriétés physicochimiques du phénol (non volatil, hydrophile) amènent des quantités de ce produit bien déterminées à se diffuser dans la phase vapeur des bulles de cavitation, donc il reste dans le bain durant la cavitation. La majorité des $\cdot\text{OH}$ qui sont générés par sonification peuvent être couplés avant d'attaquer les molécules de polluant dans la solution. [140, 141]

III.4.2. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂

Le procédé sonochimique a attiré l'attention de plusieurs chercheurs dans tous les secteurs industriels, environnementaux et particulièrement le traitement des eaux. L'application de ces ondes ultrasonores crée des cycles d'expansion et de compression. La première opération provoque une détente de pression dans le bain liquide et si l'amplitude de la pression ultrasonore est suffisamment importante, des bulles de cavitation remplies de vapeur ou de gaz se forment, s'agrandissent puis elles s'effondrent. Lors de l'implosion de ces bulles formées, la pression et la température peuvent atteindre des centaines d'atmosphères et des milliers de Kelvin, respectivement. Sous ces conditions, la matière organique se décompose directement par ce qu'on appelle la pyrolyse. [47]

Afin d'améliorer l'efficacité de ce procédé en minimisant le temps du traitement et en éliminant totalement la matière polluante du milieu traité, on ajoute un agent oxydant (H₂O₂) à la solution du 4-nitrophénol.

III.4.2.1. Effet de pH

L'efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂ peut être affectée par la valeur du pH du milieu étudié. Pour vérifier ce point de vue, nous avons traité sonochimiquement et en présence de peroxyde d'hydrogène 300mL d'une solution de 4-NP de concentration 20mg/L mais aux valeurs de pH différentes.

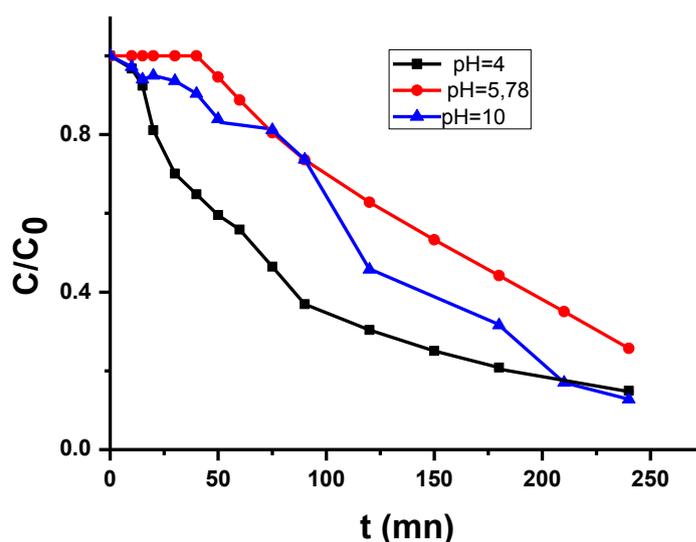


Figure III.42: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂; [4-NP]=20mg/L, P=80W, fréquence f=500kHz, R=12, V=300mL.

Vue les résultats illustrés dans la figure III.42 et l'étude précédente on peut dire que la présence d'un agent oxydant dans le milieu réactionnel à pH du milieu (pH=6) est facultatif. Cependant, en travaillant sous un pH alcalin (pH=10), cette addition provoque une amélioration de l'efficacité de la dégradation (87%) en produisant plus de radicaux hydroxyles par photolyse de cet agent oxydant ou d'oxygène et d'eau par auto-décomposition de H₂O₂. [142, 143] D'autre part la meilleure dégradation est obtenue en travaillant sous un pH=4.

Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés par Chung-Hsin Wu (2007), [143] où il a montré que cet agent oxydant influe différemment sur la matière organique. Le H₂O₂ avec sa grande solubilité dans l'eau et sa non-polarité reste en grande quantité à l'extérieur de bulle de cavitation et il se décompose lentement par sonochimie. [143]

III.4.2.2.Effet de la puissance P

La puissance P est l'un des paramètres qui influent sur la cavitation acoustique et par conséquence sur l'activité sonochimique. Afin de vérifier cette influence expérimentalement, nous avons suivi les rendements de la dégradation en travaillant sous les mêmes conditions

opératoires ($[4\text{-NP}] = 20\text{mg/L}$, $f = 500\text{kHz}$, $R = 12$, $\text{pH} = 10$, $V = 300\text{mL}$), pour différentes valeurs de la puissance P . les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.43.

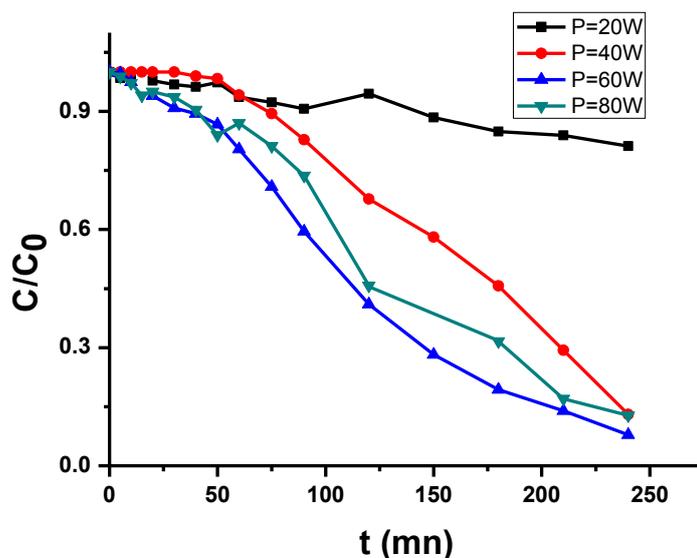


Figure III.43: Effet de la puissance P sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂; $[4\text{-NP}] = 20\text{mg/L}$, fréquence $f = 500\text{kHz}$, $R = 12$, $\text{pH} = 10$, $V = 300\text{mL}$.

La figure III.43 montre que pour une puissance inférieure ou égale à 60W, une augmentation de la P implique une augmentation du rendement de la dégradation. En revanche, pour des puissances supérieures à cette valeur, le décroissement de l'efficacité du procédé US/H₂O₂ est le résultat de cet accroissement.

L'obtention de ces résultats peut être expliqué comme suit ;

-l'accroissement de la puissance P favorise l'augmentation des conditions convenables à la bonne activité sonochimique tels que la température et la pression qui sont responsables de la pyrolyse dans la bulle de cavitation. En couplant ces US avec un agent oxydant, l'efficacité de la sonolyse augmente mais à des températures et pH convenables car leurs augmentation provoque une forte décomposition de H₂O₂ en O₂ et H₂O et une consommation des radicaux hydroxyles en formant des radicaux moins efficaces que les $\cdot\text{OH}$. [20]

III.4.2.3. Effet du rapport R

Dans les procédés qui se basent sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène, on connait sa quantité dans le milieu réactionnel exprimé soit en concentration molaire, massique ou sous forme d'un rapport molaire $R = [H_2O_2]/[4-NP]$.

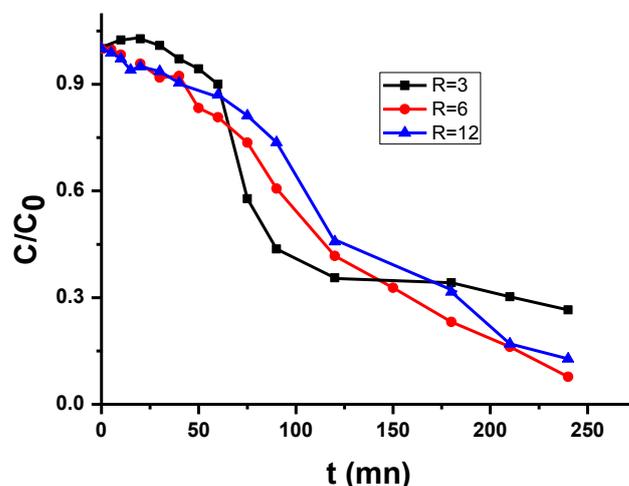


Figure III.44: Effet du rapport R sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂; [4-NP]=20mg/L, fréquence f=500kHz, P=80W, pH=10, V=300mL.

Selon les résultats présentés dans la figure III.44, on peut dire qu'un excès de H₂O₂ dans un procédé sonochimique à haute fréquence et sous une puissance importante de 80 W est défavorable. Il n'a pas répondu à notre objectif estimé de minimiser le temps de traitement en favorisant plusieurs sources de la sono-décomposition. Cet impact défavorable peut être dû à plusieurs raisons parmi eux : la consommation des radicaux $\cdot OH$, générés dans le milieu réactionnel (par sonolyse de l'eau), par les molécules de peroxyde d'hydrogène, l'auto décomposition de ce réactif en donnant de l'oxygène et de l'eau ainsi que la forme phénate de 4-NP dans ce milieu alcalin.

Donc, Sous ces conditions de travail, il est préférable d'utiliser un rapport convenable R=6 pour obtenir de bons résultats et éviter les réactions secondaires citées précédemment.

III.4.2.4. Effet de [4-NP]

La concentration du polluant traité influe sur le rendement de la dégradation. Pour voir si c'est correct ou non, nous avons étudié l'effet de ce paramètre sous les conditions opératoires citées en légende de la figure III.45 en variant [4-NP] de 10 à 40 mg/L.

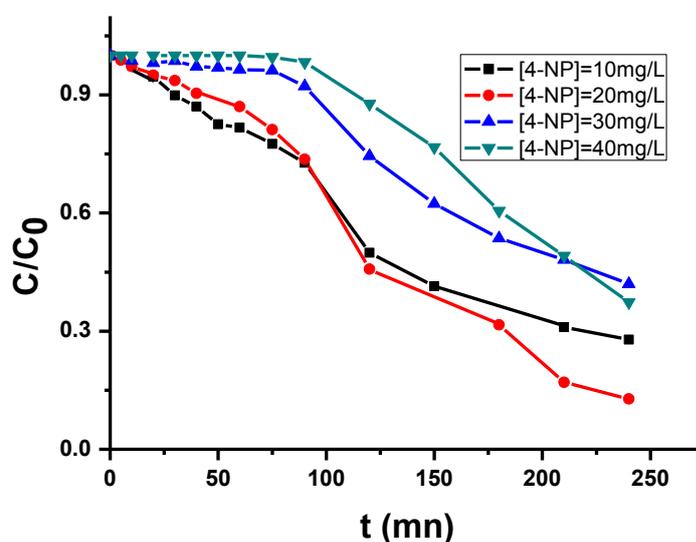


Figure III.45: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂; R=12, f=500kHz, P=80W, pH=10, V=300mL.

Les résultats illustrés dans la figure III.45 montre qu'une augmentation de la concentration du 4-nitrophénol de 10 à 20mg/L implique une augmentation du rendement de la dégradation. En augmentant cette teneur à 20mg/L, un décroissement du taux d'élimination est obtenu. Donc, la valeur maximale dans cette étude est de 20mg/L. Au-delà de cette teneur, un excès de 4-NP est défavorable car il crée une agglomération des molécules de ce polluant organique et une saturation de la solution ceux qui empêchent la production des radicaux hydroxyles et par conséquence l'efficacité de ce procédé.

L'étude cinétique de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂ a prouvé que la vitesse d'élimination est liée directement à la concentration du produit traité et qu'une augmentation de ce facteur implique une diminution de la constante de dégradation ceci est bien présenté dans la figure III.46 avec des constantes de vitesses $k=0,0039, 0,0031, 5,5340 \times 10^{-4}, 9,7476 \times 10^{-6} \text{ mn}^{-1}$ et des coefficients de corrélation $R^2=0,98, 0,90, 0,81$ à [4-NP]=10, 20, 30 et 40mg/L, respectivement.

On ajoute que la cinétique de la dégradation (figure III.46) était lente au début de la sonification par la suite elle s'accélère. Ces résultats trouvés sont en contradiction avec ceux trouvés par (Mahamuni and Pandit, 2005). [139, 144]

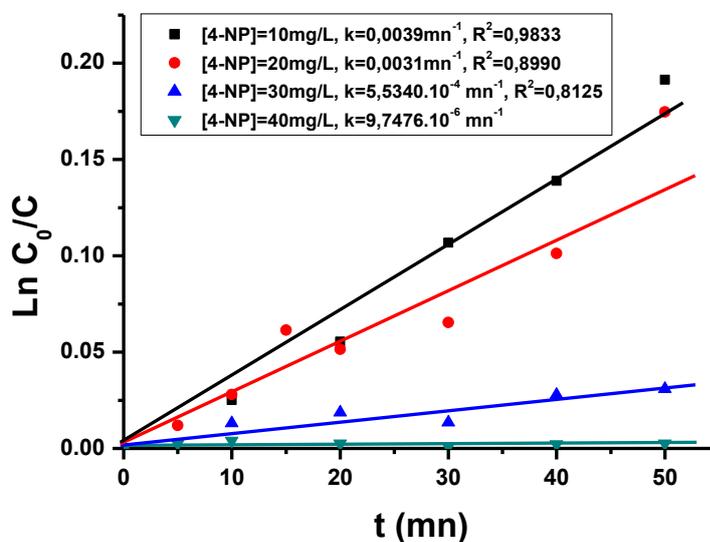


Figure III.46: Cinétique de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂; R=12, f=500kHz, P=80W, pH=10, V=300mL.

III.4.2.5. Identification des produits intermédiaires

La dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂ conduit à l'apparition de quelques produits intermédiaires déterminés par HPLC.

Les principaux sous produits qui se forment lors de l'élimination du 4-nitrophénol sont le phénol et 4-nitrocatechol, le phénol se dégrade sous l'action radicalaire des ·OH en formant le catéchol, l'hydroquinone, [139, 141] et le benzoquinone.

Tableau III.10: Les produits intermédiaires de dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂ ainsi que leurs temps de rétention.

Le temps de rétention (t _R) (mn)	Produits
3,963	4-nitrophénol
3,639	phénol
3,204	4-nitrocatéchol
2,902	catéchol
1,043	hydroquinone
1,091	benzoquinone

III.4.3. Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé sono-Fenton (US/Fe²⁺/H₂O₂)

La combinaison des procédés d'oxydations avancée est apparue pour être développée par la suite afin d'améliorer l'efficacité de ces procédés à détruire et dégrader un polluant organique et atteindre l'objectif destiné à traiter les eaux usées.

Un des types de cette amélioration scientifique est le couplage entre les deux procédés sonochimique et Fenton. Dans cette partie de ce travail nous allons voir l'efficacité de ce procédé à dégrader le 4-nitrophénol et étudier l'influence des paramètres qui influent sur le rendement de la dégradation.

III.4.3.1. Effet de pH

La valeur de pH a une grande importance dans les procédés à base de réactif de Fenton, c'est presque un facteur déterminant qui exige le travail dans un milieu acide, dans l'intervalle de pH compris entre 2,8 et 4,5.

Pour mieux comprendre son influence sur le procédé sono-Fenton, une série d'expériences a été effectuée en variant l'acidité du milieu de pH=2 à 4.

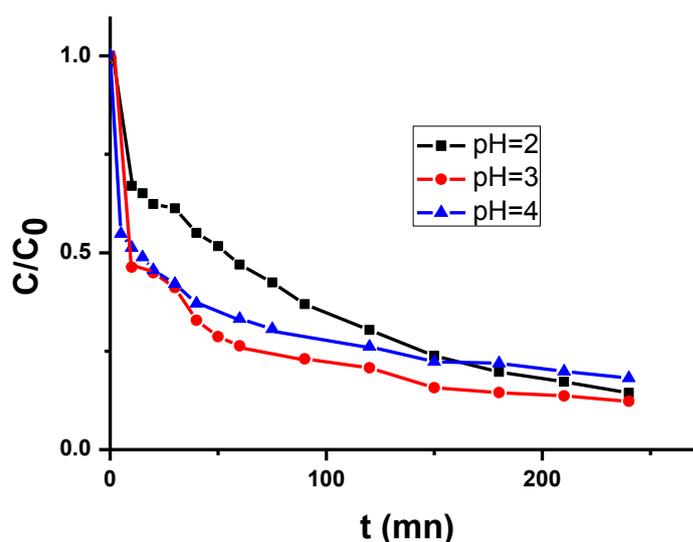


Figure III.47: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/Fe²⁺/H₂O₂ ; [4-NP]=20mg/L, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, P=80W, f=500kHz, R=12, V=300mL.

Les résultats présentés dans la figure III.47 montrent qu'une augmentation de la valeur de pH de 2 à 3 implique une augmentation progressive du rendement de la dégradation de 86 à 88%. Par la suite il diminue avec l'accroissement de la valeur de ce facteur au-delà de 3. En général, le milieu acide est favorable pour la dégradation sonochimique des produits phénolés. [139, 145] La valeur de pH=3 représente le domaine de la prédominance de [Fe(OH)]²⁺. La diminution des taux de dégradation du 4-NP pour des valeurs de pH supérieures à 3 est dû principalement à la précipitation du fer ferrique Fe(OH)₃.

III.4.3.2. Effet de [Fe²⁺]

Les ions ferreux ont une grande importance dans la catalyse homogène et leur concentration influe directement sur l'efficacité de la dégradation du polluant organique. L'objectif est de montrer cette influence sur le procédé sono-Fenton, pour cela nous avons étudié la variation du rendement de la dégradation du 4-nitrophénol en variant les concentrations de Fe²⁺ de 5×10⁻⁵ M à 2×10⁻⁴ M.

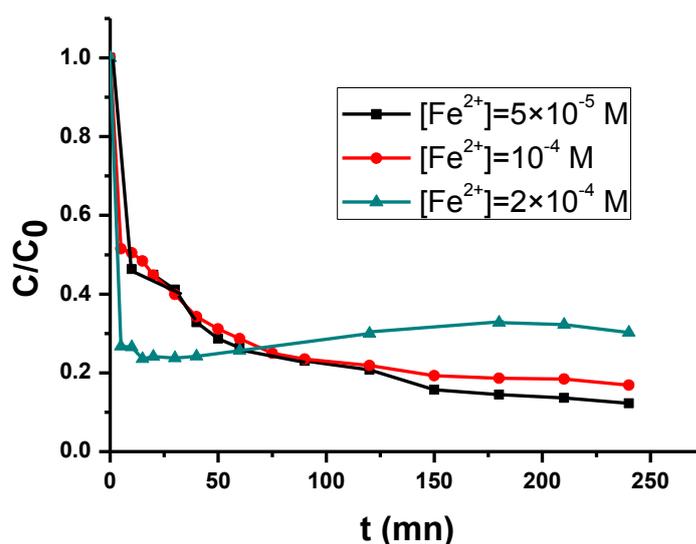


Figure III.48: Effet de $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/ Fe^{2+} / H_2O_2 ; $R=12$, $[4-NP]=20\text{mg/L}$, fréquence= 500kHz , $\text{pH}=3$, $P=80\text{W}$, $V=300\text{mL}$.

Les résultats illustrés dans la figure III.48, permettent de dire que l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} influe négativement sur le rendement de la dégradation, elle provoque sa diminution. Ils peuvent être expliqués par la saturation du milieu en ions ferreux qui peuvent piéger les $\cdot\text{OH}$ en formant des hydroxydes de fer, réduire leur activité oxydante et ralentir la décomposition de la matière polluante.

III.4.3.3. Effet du rapport R

L'effet du rapport R sur l'efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé sono-Fenton a été étudié en variant le rapport molaire $[4-NP]/[H_2O_2]$ de 3 à 12. Le suivi du rendement de la dégradation des différents cas a été effectué sous les mêmes conditions opératoires : $[4-NP]=20\text{mg/L}$, $[Fe^{2+}]=5\times 10^{-5}\text{M}$, $f=500\text{kHz}$, $P=80\text{W}$, $\text{pH}=3$, $V=300\text{mL}$.

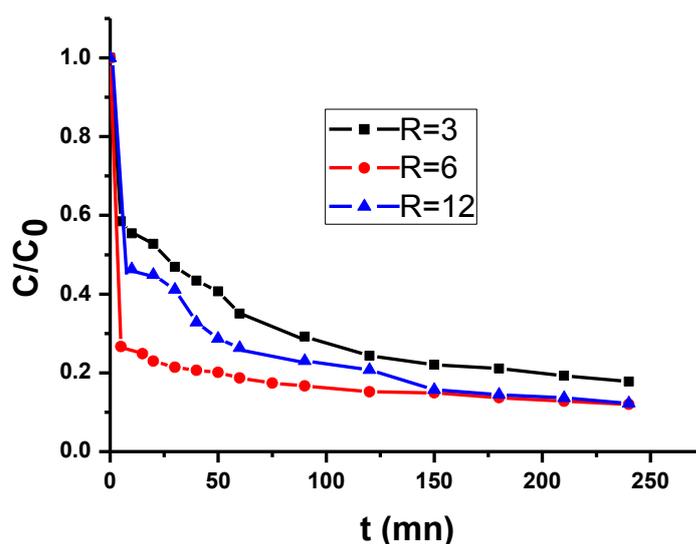


Figure III.49: Effet du rapport R sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/ Fe^{2+} / H_2O_2 ; $[\text{4-NP}] = 20\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}\text{M}$, $f = 500\text{kHz}$, $P = 80\text{W}$, $\text{pH} = 3$, $V = 300\text{mL}$.

La figure III.49 indique une augmentation du rendement de la dégradation de 82 à 88% en augmentant le rapport R du 3 à 6. Par la suite un excès de H_2O_2 n'a aucune influence car le taux d'élimination qui reste constant. Ceci nous a permis de dire que le peroxyde d'hydrogène agit positivement sur le rendement de la dégradation du 4-NP à une quantité bien déterminée (R=6). A cette valeur limite le peroxyde d'hydrogène réagit avec le Fe^{2+} (réaction de Fenton) en produisant des $\cdot\text{OH}$ hors les $\cdot\text{OH}$ produits par sonodissociation de H_2O . Ces radicaux hydroxyles vont oxyder les molécules de 4-nitrophénol qui restent à l'extérieur de la bulle.

III.4.3.4. Effet de la puissance P

L'étude de l'influence de la puissance P sur le rendement de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé sono-Fenton a été effectuée sous les conditions opératoires constantes de $[\text{4-NP}] = 20\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}\text{M}$, $f = 500\text{kHz}$, $R = 6$, $\text{pH} = 3$, $V = 300\text{mL}$ pour différentes valeurs de la puissance P (20-80W).

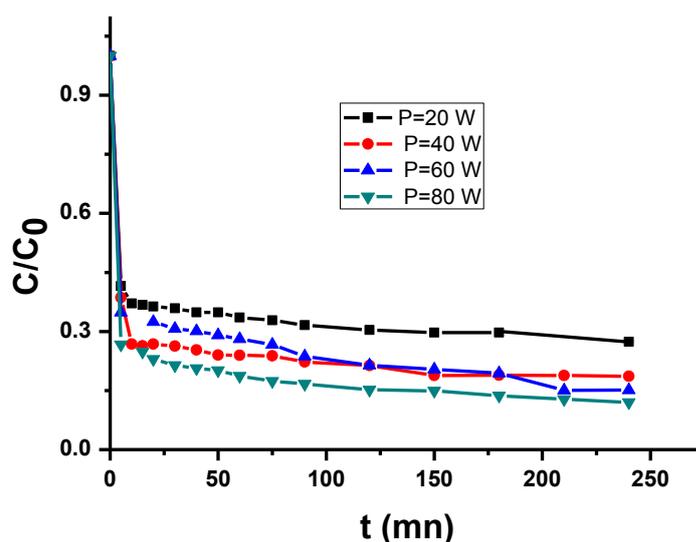


Figure III.50: Effet de la puissance P sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$; $[\text{4-NP}] = 20 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $f = 500 \text{ kHz}$, $R = 6$, $\text{pH} = 3$, $V = 300 \text{ mL}$.

Les résultats obtenus révèlent que l'augmentation de la puissance implique une augmentation du rendement de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé sono-Fenton et sous les conditions opératoires citées précédemment. Cet accroissement est expliqué comme suit ; une augmentation de la puissance P provoque une augmentation de la température et par conséquent il améliore l'activité thermique à l'intérieur de la bulle c.à.d la pyrolyse de la matière organique.

Dans ce procédé nous avons la combinaison entre les processus de traitement suivants; le Fenton et l'action des $\cdot\text{OH}$ produites par photodissociation de H_2O à l'extérieur de la bulle de cavitation ainsi que la pyrolyse à l'intérieur de la bulle.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Bien que les techniques d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que les pesticides, les colorants et autres résidus industriels ou agricoles. Les POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques et sonochimiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels.

Cette étude avait pour objectifs principaux suivants ;

-D'étudier l'élimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée à savoir le photo-Fenton en utilisant l'irradiation solaire, la photocatalyse hétérogène (UV_{254nm}/semiconducteur), la sonochimie qui peut être seul ou couplée.

-De déterminer les conditions optimales affectant la dégradation du 4-NP par ces POA.

-De synthétiser, caractériser des nouveaux catalyseurs et de les appliquer à la photodégradation du 4-NP comme un des exemples des polluants organiques.

* Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée photochimiques sont efficaces pour la minéralisation du 4-nitrophénol. La dégradation du 4-NP est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu réactionnel. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

* La photodégradation homogène en utilisant l'irradiation solaire (UV_{solaire}/Fe²⁺/H₂O₂) sert à dégrader le 4-NP avec un rendement de 85% après 120mn de traitement sous les conditions optimales suivantes; [4-NP]=20mg/L, R=12, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, V=300mL.

* Le traitement du 4-NP par le procédé photo-Fenton (UV_{solaire}/Fe²⁺/H₂O₂) montre que le rendement de la dégradation augmente avec l'augmentation du rapport R et du temps de traitement. Un excès de Fe²⁺ forme des complexes de Fe²⁺ et Fe³⁺ particulièrement le Fe(OH)₃. Il sert à dégrader le 4-NP avec un rendement de 85% après 120mn de traitement sous les conditions optimales suivantes; [4-NP]=20mg/L, R=12, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, V=300mL.

* Une voie d'amélioration de l'efficacité de l'élimination est l'utilisation d'un photocatalyseur hétérogène facile à séparer du mélange traité, en fin du travail.

* L'application du procédé UV_{254nm}/TiO₂ au traitement de 300 mL de ce polluant organique (20mg/L) implique l'obtention d'un taux d'élimination de 93% sous un pH=4 et en présence de 0,025g/L d'anatase. 92% du rendement de la dégradation peut être obtenue en traitant la même quantité du 4-NP sous un pH du milieu et en utilisant 0,025g/L de P25.

Conclusion générale

*L'irradiation solaire inépuisable et gratuite peut servir comme une source alternative de l'irradiation ultraviolette et de la photoexcitation des nanoparticules de dioxyde de titane.

* Le dioxyde de titane peut être activé par les radiations solaires mais dans ce cas là en présence d'une quantité importante de TiO_2 (1 g/L) sous sa forme anatase, un rendement de la dégradation du 4-nitrophénol (20mg/L) de 92% est obtenu en travaillant sous un pH du milieu.

* Les résultats trouvés montrent l'efficacité du procédé hétérogène $\text{UV}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ à éliminer le 4-NP avec un large intervalle de pH meilleur que le procédé homogène (Fenton) qui nécessite le travail sous un pH compris entre 2,8 et 4,5. La photoexcitation d'hématite sert à l'élimination de cette matière organique avec un pourcentage de 95% sous un pH =3, $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=0,025\text{g/L}$.

*L'ajout des ions ferreux au procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2$ n'a aucune influence sur l'amélioration de ce procédé.

*La présence des deux photocatalyseurs dans le milieu réactionnel implique l'amélioration de l'efficacité de la dégradation d'un polluant organique. L'application du procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2$ (anatase)/ Fe_2O_3 implique l'obtention d'un rendement de 98%.

*L'hématite naturelle est bien extraite du minerai de Beni-Saf. Ce semi-conducteur gratuit peut être utilisé tout seul ou couplé avec d'autres espèces photocatalytiques pour former des photocatalyseurs couplés ou hybrides.

*la caractérisation (IR, DRX, BET) des différents produits obtenus, après leur extraction ou leurs synthèses, montre que ces produits ont presque les mêmes caractéristiques que ceux rapportés dans la littérature.

L'utilisation de la bentonite dans ce travail comme un support des deux semi-conducteurs (TiO_2 , Fe_2O_3) sert à améliorer sa surface spécifique de $26,934 \text{ m}^2/\text{g}$.

*Les propriétés photocatalytiques ainsi que le suivi de la dégradation du 4-nitrophénol indiquent que les nanoparticules de TiNHB présentent les mêmes résultats que ceux trouvés dans le cas des deux photocatalyseurs séparés (TiO_2 , Fe_2O_3). Ils peuvent être appliqués aux traitements des eaux.

*Une nouvelle forme des photocatalyseurs synthétisés est utilisée dans le domaine de la photocatalyse; il s'agit des complexes organométalliques (MOFs). L'application d'une MOF-Ni dans la photodégradation du 4-NP a permis d'éliminer 74% de la quantité totale de ce polluant après un temps d'illumination de 240mn et de minéraliser 48% de cette matière organique au bout de 120mn.

* La cinétique de la dégradation du 4-nitrophénol par les différents procédés d'oxydation présentés dans ce manuscrit est de pseudo-premier-ordre.

Conclusion générale

*La dégradation du 4-NP par la photocatalyse ou la sonolyse conduit à la formation des sous produits, identifiés par HPLC, qui sont principalement ; le phénol, le 4-nitrocatéchol, le catéchol, l'hydroquinone, la benzoquinone et les acides organiques (acétiques, maléiques, oxaliques, etc...).

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. USEPA (1997). Special report on environmental endocrine disruption: An effect assessment and analysis. U. S. Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C.
- [2]. M. Auriol, Y. Filali-Meknassi et R. D. Tyagi, Présence et devenir des hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées. *Rev. Sci. Eau*, 20 (2007) 89-108.
- [3]. F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 22 (4) (2009) 535-564.
- [4]. H. Zhang, C. Fei, D. Zhang, F. Tang, Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 227–232.
- [5]. S. -Z. Kang, Y.-K. Yang, W. Bu C, J. Mu, TiO₂ nanoparticles incorporated with CuInS₂ clusters: preparation and photocatalytic activity for degradation of 4-nitrophenol, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2972–2976.
- [6]. S. Madadi, R. Biriaei, M. Sohrabi, S. J. Royaeab, Photodegradation of 4-nitrophenol using an impinging streams photoreactor coupled with a membrane, *Chemical Engineering and Processing* 99 (2016) 1-9.
- [7]. F. A. Gorla, E. H. Duarte, E. R. Sartori, C. R. T. Tarley, Electrochemical study for the simultaneous determination of phenolic compounds and emerging pollutant using an electroanalytical sensing system based on carbon nanotubes/surfactant and multivariate approach in the optimization, *Microchemical Journal* 124 (2016) 65-75.
- [8]. L. Li, Y. Feng, Y. Liu, B. Wei, J. Guo, W. Jiao, Z. Zhang, Q. Zhang, Titanium dioxide nanoparticles modified by salicylic acid and arginine: Structure, surface properties and photocatalytic decomposition of p-nitrophenol, *Applied Surface Science* 363 (2016) 627–635.
- [9]. Le bulletin du prospecteur, Mensuel d'informations de l'Office National de Recherche Géologique et Minière (ORGM)-Septembre 2003 (Troisième année)-N°27.
- [10]. H. Zhou, D.W. Smith, Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Can. J. Civ. Eng.*, 28 (2001) 49-66.
- [11]. O. Legrini, E. Oliveros, & A. M. Braun, Photochemical process for water treatment, *Chemical Reviews*, 93(1993a) 671-698. ISSN 1520-6890.
- [12]. D. Chebli, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, thèse de Doctorat en Génie chimique, Soutenue publiquement le 18/02/2012, Université de Ferhat Abbas-Sétif 1.

- [13]. G. Crini et P .M. Badot, traitement et épuration des eaux industrielles polluées – Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, presses universitaires de Franche-comté (2007), ISBN 978-2-84867-197-0.
- [14]. S. Parsons, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA publishing; 1st edition (March 1, 2004).
- [15]. E. Z. Guivarch, traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique avancée « électro-Fenton », Thèse de Doctorat soutenue le 24 septembre 2004, Université de Marne-la-Vallée.
- [16]. N. Daneshvar, M. A. Behnajady, Y. Zorriyeh Asghar, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: influence of operational parameters and reaction mechanism, Journal of Hazardous Materials B139 (2007) 275-279.
- [17]. B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapollo, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 569-574.
- [18]. S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β-naphtol en présence de TiO₂, C. R. Chimie 10 (2007) 1187-1194.
- [19]. F. Mazille, T. Schoettl, A. Lopez, C. Pulgarin, Physico-chemical properties and photo-reactivity relationship for para-substituted phenols in photo-assisted Fenton system, Journal of Photochemistry and Photobiology A: , Chemistry 210 (2010) 193-199.
- [20]. H. Iboukhoulouf, Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu), Thèse de Doctorat en Chimie des matériaux, soutenue le 29-01-2014, Université de Mouloud Mammeri- Tizi-Ouzou.
- [21]. F. Guenfoud, Elimination du Vert Malachite par des procédés d'oxydation avancée, Thèse de Doctorat en Chimie, Soutenue le 11/12/2015, Université de Tlemcen.
- [22]. T. Oppenländer, Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, Wiley-VCH (March 24, 2003).
- [23]. W. H. Glaze, , J. W. Kang, & D. H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. Ozone: Sci. Eng. 9 (1987) 335–352.
- [24]. A. L. N. Mota, L. F. Albuquerque, L. T. C. Beltrame, O. Chiavone-Filho, Machulek AJR, Nascimento CAO, Advanced Oxidation Processes and their application in the petroleum industry : a review. Braz J Pet Gas 2 (3) (2008)122-142.

- [25]. S. Atalay, G. Ersöz, Novel catalysts in advanced oxidation of organic pollutants, Springer Briefs in Green Chemistry for sustainability, DOI; 10.1007/978-3-319-28950-2 (2015).
- [26]. C. Guillard, B. kartheuser, S. Lacombe, la photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants article de référence j1270, date de publication :10 nov. 2011.
- [27]. N. Navarro, Dégradation Sonocatalytique de composés organiques, Thèse de Doctorat en Chimie, Soutenue le 20 novembre 2012, Université de Besançon.
- [28]. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33–177.
- [29]. C. Garcia-Gòmez, M. Babin, A. Obrador, J. M. Òlvare, M. D. Fernàndez, Toxicity of ZnO Nanoparticles, ZnO Bulk, and ZnCl₂ on Earthworms in a Spiked Natural Soil and Toxicological Effects of Leachates on Aquatic Organisms, Arch Environ Contam Toxicol 67 (2014) 465–473.
- [30]. H. Pouraboulghasem, M. Ghorbanpour, R. Shayegh, S. Lotfiman, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of alkaline ion-exchanged ZnO/bentonite nanocomposites, J. Cent. South Univ. 23 (2016) 787–792.
- [31]. H. Kaur, A. Rathore, S. Raju, A study on ZnO nanoparticles catalyzed ring opening Polymerization of L-lactide, J Polym Res J Polym Res (2014) 21:537, DOI 10.1007/s10965-014-0537-x.
- [32]. Q. Kong, C. Guo, Y. Sun, H. Wang, Q. Ji, and Y. Xia, Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO made by thermal degradation of Zn-alginate fibers, RARE METALS, Vol. 30, Spec. Issue, Mar 2011, p. 213, DOI: 10.1007/s12598-011-0271-z.
- [33]. B. Swagata, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne and D. D. Dionysiou, New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis, J.Phys.Chem.Lett. 5 (2014) 2543–2554.
- [34]. G. Tong, J. Guan, Q. Zhang, Goethite hierarchical nanostructures: Glucose-assisted synthesis, chemical conversion into hematite with excellent photocatalytic properties, Materials Chemistry and physics 127 (2011) 371-378.
- [35]. 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 (2014) 90–98.

- [36]. R. D. Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par les procédés d'oxydation avancée (POA), thèse de Doctorat soutenue le 03/11/2011 ; En cotutelle entre l'Université de Lille et l'Université de Abdelhamid ibn Badis-Mostaganem.
- [37]. F. Laugier, les ultrasons en procédés polyphasiques: transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide, Thèse de Doctorat en Génie des procédés et de l'environnement soutenue le 30 octobre 2007, Institut national polytechnique de Toulouse.
- [38]. J. Lee, Importance of Sonochemistry and Solution Conditions on the Acoustic Cavitation Activity, Springer Science+ Business Media Singapore 2015, M. Ashokkumar (ed.), Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, DOI 10.1007/978-981-287-470-2_10-1.
- [39]. J. Theerthagiri, R. A. Senthil, D. Thirumalai, and J. Madhavan, Sonophotocatalytic Degradation of Organic Pollutants Using Nanomaterials Springer Science + Business Media Singapore 2015 M. Ashokkumar (ed.), Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, DOI10.1007/978-981-287-278-4_50.
- [40] A. A. Pradhan, P. R. Gogate, Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry, Journal of Hazardous Materials 173 (2010) 517-522.
- [41]. J. J. Bignatello, E. Oliveros, A. Mackay, Crit. Rev, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, Environ. Sci. Technol. 36 (2006) 1-84.
- [42]. M. Taghi Taghizadeh, R. Abdollahi, N. Sadeghpour Orang, Sonophotocatalytic Degradation of Chitosan in the Presence of Fe(III)/H₂O₂ System, J. Polym. Environ. 20 (2012) 208–216, DOI10.1007/s10924-011-0409-y.
- [43]. Z. Salehi, H. Yoshikawa, R. Mineta, Y. Kawase, Aerobic biodegradation of p-nitrophenol by acclimated waste activated sludge in a slurry bubble column, Process Biochemistry 46 (2011) 284-289.
- [44]. D. Hermosilla, M. Cortijo, C. P. Huang, The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes, Chemical Engineering Journal 155 (2009) 637-646.
- [45]. F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse chimique, 6^{ème} édition, Dunod, Paris, 2004.
- [46]. S. Durand, contribution à l'étude de la biodégradation et de la biodisponibilité Dans les sols de la mesotryone et du glyphosate, Thèse de Doctorat soutenue publiquement le 20 Juillet 2007, Université de Blaise Pascal.
- [47]. N. J. Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat soutenue le 12 Mars 2010, Université de Toulouse.

- [48]. F. Z. Choumane, Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, Thèse de Doctorat soutenue le 19 mars 2015, Université de Tlemcen.
- [49]. S. Kouloughli, Etude expérimentale des mélanges sable bentonite- Leurs Performances comme Barrières de Confinement dans les CET, Thèse de Doctorat en Géotechnique Environnementale soutenue le 08 /12/ 2007, Université Mentouri Constantine.
- [50]. S. Kadouche, Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat soutenue le 21 janvier 2013, Université de Mouloud Mammeri- Tizi-Ouzou.
- [51]. R. E. Grim, (1968) Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York.
- [52]. T. L. H. Doan, H. L. Nguyen, H. Q. Pham, N.-N. Pham-Tran, T. N. Le and K. E. Cordova, Tailoring the Optical Absorption of Water-Stable Zr IV-and Hf IV-Based Metal–Organic Framework Photocatalysts, *Chem. Asian J.*, 10 (2015) 2660 –2668.
- [53]. R. Su, F. Besenbacher, and G. Hutchings, Chapter 4 Alternative Materials to TiO₂, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016 J. C. Colmenares, Y.-J. Xu(eds.), Heterogeneous Photocatalysis, Green Chemistry and Sustainable Technology, DOI10.1007/978-3-662-48719-8_4.
- [54]. A. Chouhan, A. Pandey, Metal Organic Framework [Cd₃(OH)₂Cl₂(4-PTZ)₂] for the decolorization of methylene blue dye from aqueous solution. *Discovery*, 2015, 40(183), 144-150.
- [55]. B. M. Rajbongshi, S. K. Samdarshi, (2014), Cobalt-doped zinc blende-wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum. *Appl. Catal. B: Environ.* 144: 435-441.
- [56]. G. G. Jayson, T.A. Lawless and D. Fairhurst, The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent, *J. Colloid Interface Sci.* (1982) 397-410.
- [57]. E. Utrera-Hidalgo, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-Garcia and F. Carrasco-Marin, Activated carbon columns as adsorbents of gallic acid from aqueous solutions: Effect of the presence of different electrolytes, *Carbon* 30 (1992) 107-111.
- [58]. M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, thèse de doctorat 05 février 2010, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [59]. N. Gherbi, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, thèse de doctorat, 17/12/2008, Université de Constantine.
- [60]. K. K. Aligizaki, Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements, Taylor & Francis, Abingdon, 2006.

- [61] T.-H. Vu, Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés. Etude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires, Thèse de Doctorat en Génie Civil, Soutenance le 05 octobre 2009, Université de Toulouse.
- [62]. E. Steiner, Relaxométrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieux poreux, thèse de doctorat en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires, Soutenue publiquement le 18 novembre 2011, Université Henri Poincaré-Nancy I.
- [63]. T. Sreethawong, S. Chavadej, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 296 (2007) 222–229.
- [64]. A. Saugey, études des systèmes matériaux nanoporeux-liquides non mouillants. Applications aux contrôles des structures, thèse de Doctorat soutenue le 16 décembre 2004, Ecole centrale de Lyon.
- [65]. D. Bamba1, B. Dongui, A. Trokourey, G. E. Zoro, G. P. Athéba, D. Robert, J. V. Wéber, Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron, J. Soc. Ouest-Afr. Chim. 028 (2009) 41 – 52.
- [66]. E. P. Barrett , L. G. Joyner, P. P. Halenda , J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373–380.
- [67]. E. Gaudichet- Maurin, Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris (France) (2005).
- [68]. M. V. Altinier, Etude de la composition isotopique des eaux porales de l'argilite de Tournemire : inter-comparaison des méthodes de mesure et relations avec les paramètres pétrophysiques, Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Paris XI Orsay, Juin 2006.
- [69]. S. Rijo Gomes, production d'hydrogène par reformage dans la boucle EGR, Thèse de Doctorat Soutenue le 8 octobre 2010, Université de Poitiers.
- [70]. B. Rondeau, Matériaux Gemmes de Référence du Muséum National D'Histoire Naturelle: exemples de valorisation scientifique d'une collection de minérologie et gemmologie, Thèse de Doctorat soutenue le 15 décembre 2003, Ecole de gemmologie à Nantes.
- [71]. 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.
- [72]. O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, Analysis 14 (6) (1986) 300-302.

- [73]. C. Kormann, D. Bahnemann, & M. R. Hoffman (1988). Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO and Desert sand. *Environ Sci Technol.* 22 (1988) 798-806.
- [74]. J. Zhang, L. Zhang, X. Li, S. -Z. Kang, J. Mu, Visible light photocatalytic activity of porphyrin (IV) sensitized TiO₂ nanoparticles for the degradation of 4-nitrophenol and methyloange. *J. Dis-persion Sci. Technol.* 32 (2011) 943–947.
- [75]. L. G. Devi, S. G. Kumar, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2779-2790.
- [76]. N. M. Khalil, M. M. S. Wahsh, E. E. Saad, Hydrothermal extraction of α -Fe₂O₃ nanocrystallite from hematite ore, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21(2015) 1214-1218.
- [77]. D. T. Sponza, R. Oztekin, Ciproxin removal from a raw wastewater by nanobentonite ZnO: comparison of adsorption and photooxidation processes. *Recent Adv. Environ. Biol. Eng.* ISBN: 978-1-61804-259-0, 2014.
- [78]. A. Flilissa, A. Ourari, M. Boutahala and H. Ilikti, Investigations on the removal of cetylpyridinium bromide from aqueous solutions by adsorption onto Algerian Maghnite and the reuse of resulting material for deinking of newspaper solutions *JI 3C Alger* 2-3 mai 2015.
- [79]. B. Benguella, Valorisation des argiles algériennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de Doctorat soutenue en juin 2009, Université de Tlemcen.
- [80]. N. Belas Belaribi, M. Semcha, L. Laoufi, Influence de la pouzzolane de beni-saf sur les caractéristiques mécaniques des bétons, *revue canadienne de génie civil* 30(3) (2003) 580-584, 10.1139/103-029.
- [81]. M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: operational conditions, kinetics, and costs. *J. Water Process Eng.* 8 (2015) 55–63.
- [82]. Y. Gao, Y. Wang, H. Zhang, Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. *Appl. Catal. B:Environ.* 178 (2015) 29–36.
- [83]. S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou, New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2543–2554.
- [84]. C.-Y. Kuo, H.-Y. Lin, Effect of coupled semiconductor system treating aqueous 4-nitrophenol. *J. Environ. Sci. Heal. A* 39 (8) (2004) 2113–2127.

- [85]. T. -W. Sun, Y. -J. Zhu, C. Qi, G. -J. Ding, F. Chen, J. Wu, α -Fe₂O₃ nanosheet-assembled hierarchical hollow mesoporous microspheres: microwave-assisted solvothermal synthesis and application in photocatalysis. *J. Colloid Interf. Sci.* 463 (2016) 107–117.
- [86]. B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite. *Desalination* 235 (2009) 276–292.
- [87]. B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *C.R.Chim.* 12 (2009) 762–771.
- [88]. E. S. Elmolla, M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination* 252 (2010) 46–52.
- [89]. S. Kacha, Z. Derriche, S. Elmaleh, Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide. *Water Environ. Res.* 75(1) (2003) 15–20.
- [90]. O. B. Ayodele, B. H. Hameed, Synthesis of copper pillared bentonite ferric oxalate catalyst for degradation of 4-nitrophenol invisible light assisted Fenton process. *J. Ind. Eng. Chem.* 19(3) (2012) 966–974.
- [91]. J. P. Dhal, B. G. Mishra, G. Hota, Hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of ternary Fe₂O₃/ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposite through cascade electron transfer. *RSC Adv.* 5 (2015) 58072–58083.
- [92]. J. Sundaramurthy, P. S. Kumar, M. Kalaivani, V. Thavasi, S. G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, Superior photocatalytic behavior of novel 1 D nanobraid and nanoporous α -Fe₂O₃ structures. *RSC Adv.* 2 (2012) 8201–8208.
- [93]. Z. Wu, H. Yu, L. Kuai, H. Wang, T. Pei, B. Geng, Cd Surchin-like microspheres / α -Fe₂O₃ and CdS/ Fe₃O₄ nano particles heterostructures with improved photocatalytic recycled activities. *J. Colloid Interf. Sci.* 426 (2014) 83–89.
- [94]. S. Zhang, F. Ren, W. Wu, J. Zhou, L. Sun, X. Xiao, C. Jiang, Size effects of agnanoparticles on plasmon-induced enhancement of photocatalysis of Ag- α -Fe₂O₃ nanocomposites. *J. Colloid. Interf. Sci.* 427 (2014) 29–34.
- [95]. H. Gaffour, Elimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée, Mémoire de Magister soutenu le 14 décembre 2011, Université de Tlemcen.
- [96]. H. Gallard, J. De Laat and B. Legube, Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by FeII/H₂O. Mechanisms and simulation. *New J. Chem.* (1998) 263-268.

- [97]. H. Gallard. Modélisation cinétique de la décomposition de H_2O_2 et de composés organiques en milieux aqueux dilué par des procédés d'oxydation $H_2O_2/Fe(II)$ et $H_2O_2/Fe(III)$. Doctorat de l'Université de Poitiers, Université de Poitiers, 16 septembre 1998.
- [98]. V. Kavitha, K. Palanivelu, The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton Processes for the degradation of phenol, *Chemosphere* 55 (2004) 1235–1243.
- [99]. A. Nezamzadeh-Ejhi, Z. Ghanbari Mobarakeh, Heterogeneous photodegradation of 2,4-dichlorophenol using FeO doped onto nano-particles of zeolite P. *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 668–676.
- [100]. C. Colombo, G. Palumbo, A. Ceglie, R. Angelico, Characterization of synthetic hematite ($\alpha-Fe_2O_3$) nanoparticles using a multi-technique approach, *J. Col. and Interf. Sci.* 374 (2012) 118–126.
- [101]. 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. Col. Interf. Sci.* 133 (1989) 105–117.
- [102]. J. C. Simon, B. Dauby, S. Nonet, Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/ TiO_2 sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique des ISILF* n°22, 2008.
- [103]. A. Shokri, K. Mahanpoor, D. Soodbar, Evaluation of a modified TiO_2 (GO-B- TiO_2) photo catalyst for degradation of 4-nitrophenol in petrochemical wastewater by response surface methodology based on the central composite design, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 585–598.
- [104]. N. Assi, A. Mohammadi, Q. S. Manuchehri, & R. B. Walker, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticle synthesized by a microwave-assisted combustion method and catalytic activity for the removal of ortho-nitrophenol, *Desal. and Wat. Treat.* 54 (2015) 1939-1948.
- [105]. N. San, A. Hatipoğlu, G. Koçtürk, Z. Çinar, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO_2 suspensions: Theoretical prediction of the intermediates J. *Photochem. and Photobio. A: Chem.* 146 (2002) 189–197.
- [106]. M. E. Azenha, A. Romeiro and M. Sarakha, Chapter 6, Photodegradation of pesticides and photocatalysis in the treatment of water and waste, R.C. Evans et al. (eds.), *Applied Photochemistry* (2013) 247-266, DOI: 10.1007/978-90-481-3830-2_6.
- [107]. R. Rahimi, S. Safalou Moghaddam, M. Rabban, Comparison of photocatalysis degradation of 4-nitrophenol using N, S-doped TiO_2 nanoparticles synthesized by two different Routes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 64(2012) 17–26, DOI: 10.1007/s10971-012-2823-6.

- [108]. C. G. Silva, L. F. Joaquim, Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003) 133-143.
- [109]. O. B. Ayodele, B. H. Hameed, Development of kaolinite supported ferric oxalate heterogeneous Catalyst for degradation of 4-nitrophenol in photo-Fenton process, *Appl. Clay Sci.* 83–84 (2013) 171–181.
- [110]. J. Li, H. He, C. Hu, J. Zhao, The abatement of major pollutants in air and water by Environmental Catalysis, *Front. Environ. Sci. Eng.* 7 (3) (2013) 302–325.
- [111]. M. Mishra, D. -M. Chun, α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review, *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 126–141.
- [112]. X. Li, Y. Huang, C. Li, J. Shen, Y. Deng, Degradation of pCNB by Fenton like process using α -FeOOH, *Chemical Engineering Journal* 260 (2015) 28–36.
- [113]. S.- P. Sun, X. Zeng ,C. Li, A. T. Lemley, Enhanced heterogeneous and homogeneous Fenton-like degradation of carbamazepine by nano-Fe₃O₄/H₂O₂ with nitrilotriacetic acid, *Chemical Engineering Journal* 244 (2014) 44–49.
- [114]. D. Wan, W. Li, G. Wang, K. Chen, L. Lu, Q. Hu, Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material, *Applied Surface Science* 349 (2015) 988–996.
- [115]. X. Li, Z. Huanga, Z.Liua, K. Diaoa, G. Fana, Z. Huanga, X. Tana, In situ photocalorimetry: an alternative approach to study photocatalysis by tracing heat changes and kinetics. *Appl. Catal. B* 181 (2016) 79-87.
- [116]. A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 557–572.
- [117]. Y.-Q. Ji, L. Black, R. Koster, M. Janek, Hydrophobic coagulation and aggregation of hematite particles with sodium dodecylsulfate. *Col. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 298 (2007) 235–244.
- [118]. H. R. Pouretedal, H. Motamedi, A. Amiri, Aromatic compounds photodegradation catalyzed by ZnS and CdS nanoparticles. *Desalin. Wat. Treat.* 44 (2012) 92–99.
- [119]. X. Huang, X. Hou, J. Zhao, L. Zhang, Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H₂O₂ decomposition energetic span. *Appl. Catal. B* 181 (2016) 127–137.
- [120]. A. N. Ejhieh, E. Shahriari, Photocatalytic decolorization of methyl green using Fe (II)-o-phenanthroline as supported onto zeolite Y. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2719–2726.

- [121]. M. Bahrami, A. Nezamzadeh-Ejehieh, Effect of supporting and hybridizing of FeO and ZnO semi-conductors onto an Iranian clinoptilolite nano-particles and the effect of ZnO/FeO ratio in the solar photodegradation of fish ponds wastewater. *Mater. Sci. Semicond. Process* 27, 833–840 (2014).
- [122]. M. Amiri, A. Nezamzadeh-Ejehieh, Improvement of the photocatalytic activity of cupric oxide by deposition onto a natural clinoptilolite substrate. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31 (2015) 501–508.
- [123]. A. N.-Ejehieh, M. Amiri, CuO supported clinoptilolite towards solar photocatalytic degradation of p-aminophenol. *Powder Technol.* 235 (2013) 279–288.
- [124]. H. Z.-Mobarakeh, A. Nezamzadeh-Ejehieh, Application of supported TiO₂ onto Iranian clinop-tilolite nanoparticles in the photodegradation of mixture of aniline and 2,4-dinitroaniline aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 315–321.
- [125]. C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, P. Gomathisankar, G. Manikandan, Enhanced phenol-photo-degradation by particulate semiconductor mixtures: interparticle electron-jump. *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 799–806.
- [126]. H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 125(2003) 3082–3089.
- [127]. Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, Y.-J. Xu, Engineering the unique 2D Mat of graphene to achieve graphene-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic selective transformation: what Advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube? *A C S Nano* 5 (2011) 7426–7435.
- [128]. J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *J. Sci.* 347 (2015) 970–974.
- [129]. H. Li, J. Wan, Y. Ma, Y. Wang, X. Chen, Z. Guan, Degradation of refractory dibutyl phthalate by peroxy monosulfate activated with novel catalysts cobalt metal-organic frameworks: Mechanism, performance, and stability, *Journal of Hazardous Materials* 318 (2016) 154–163.
- [130]. C.-C. Wang, X.-D. Du, J. Li, X.-X. Guo, P. Wang, J. Zhang, Photocatalytic Cr(VI) reduction in metal-organic frameworks: A, mini-review, *Applied Catalysis B: Environmental* 193 (2016) 198–216.
- [131]. E. A. Kozlova, V. N. Panchenko, Z. Hasan, N. A. Khan, M. N. Timofeeva, S. H. Jung, Photoreactivity of metal-organic frameworks in the decolorization of methylene blue in aqueous solution, *J. Catal. Tod.* 266 (2016) 136–143.

- [132]. F. Wang, C. Wang, Z. Yu, K. Xu, X. Li, Y. Fu, Two multifunctional Mn(II) metal–organic frameworks: Synthesis, structures and applications as photocatalysis and luminescent sensor, *Polyhedron* 105 (2016) 49–55.
- [133]. M. Gasgnier, *Sonochemistry. Reactivity of Solids* 7(2) (1989) 188-189.
- [134]. P. Riesz, T. Kondo and C. M. Krishna, Sonochemistry of volatile and non-volatile solutes in aqueous solutions: e.p.r. and spin trapping studies. *Ultrasonics* 28(5) (1990) 295-303.
- [135]. R. Miethchen, Selected applications of sonochemistry in organic chemistry. *Ultrasonics* 30(3) (1992) 173-179.
- [136]. A. Maleki, A. H. Mahvi, A. Mesdaghinia and K. Naddafi, Degradation and toxicity reduction of phenol by ultrasound waves, *Bull.Chem. Soc. Ethiop.* 21 (2007) 33.
- [137]. J. Wang, Z. Pan, Z. Zhang, X. Zhang, F. Wen, T. Ma, Y. Jiang, L. Wang, L. Xu, P. Kang, Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 493–500.
- [138]. J. -J. Yao, N. -Y. Gao, Y. D., Y. Ma, H.-J. Li, B. Xu, L. Li, Sonolytic degradation of parathion and the formation of byproducts, *Ultrasonics Sonochemistry* 17(2010) 802–809.
- [139]. A. Maleki, A. H. Mahvi, F. Vaezi And R. Nabizadeh, ultrasonic degradation of phenol and determination of the oxidation by-products toxicity, *iranian journal of environmental health science & engineering*, vol. 2, no. 3, 2005, pp. 201-206.
- [140]. A. Maleki, A. H. Mahvi, R. Ebrahimi, and Y. Zandsalimi, Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution, *Korean J. Chem. Eng.* 27(6) (2010) 1805-1810, DOI: 10.1007/s11814-010-0261-0.
- [141]. Lesko, T. M., (2004). *Chemical Effects of Acoustic Cavitation*, Ph.D. thesis reported in California Institute of Technology, Pasadena, California, USA.
- [142]. F. J. Beltran, Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies. In: Tarr, M.A. (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, USA (2003).
- [143]. C. -H. Wu, Sonocatalytic degradation of c.i. reactive red 198 IN, *React. Kinet. Catal. Lett.* 92 (2) (2007) 377–384.
- [144]. N. N. Mahamuni and A. B. Pandit, Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol. *Ultrason. Sonochem.* 13 (2) (2005) 165-174.
- [145]. C. Wu, X. Liu, D. Wei, L. Wang, Photosonochemical Degradation of Phenol in Water, *Water Research* 35 (16) (2001) 3927-3933.

ANNEXES

• **Spéciation du Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction du pH**

Le tableau ci-dessous représente les espèces prédominantes en fonction du pH du milieu réactionnel.

Tableau 1: Spéciation du Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction du pH.

pH	Espèces prédominantes de Fe^{2+} et Fe^{3+}
pH<2	Fe^{3+}
pH>2,3	$[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$
pH>5	$Fe(OH)_3$
pH<6	$[Fe(H_2O)_6]^{2+} \leftrightarrow [Fe(H_2O)_5(OH)]^+$ (K=9,5)
pH>7	$[Fe(H_2O)_5(OH)]^+$, $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]$
pH≥8	$[Fe(H_2O)_4(OH)_2]$ (s)

• **Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé Fenton**

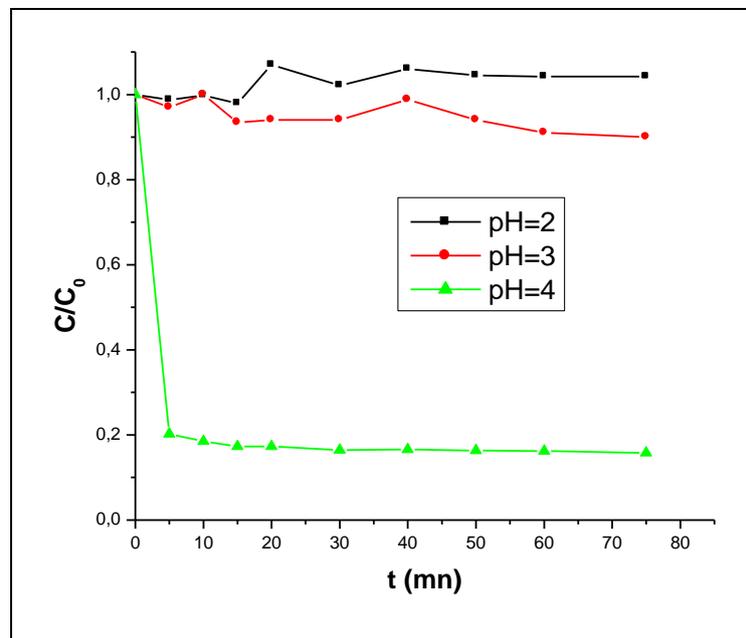


Figure 1: Effet de pH sur la dégradation of 4-NP par le procédé Fenton; ajusté par H_2SO_4 , $[Fe^{2+}] = 10^{-4} M$, $R=12$, $[4-NP]=20mg/L$, $V=300ml$, $T=18,7^\circ C$.

- Effet de l'acide utilisé pour l'ajustement de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé Fenton

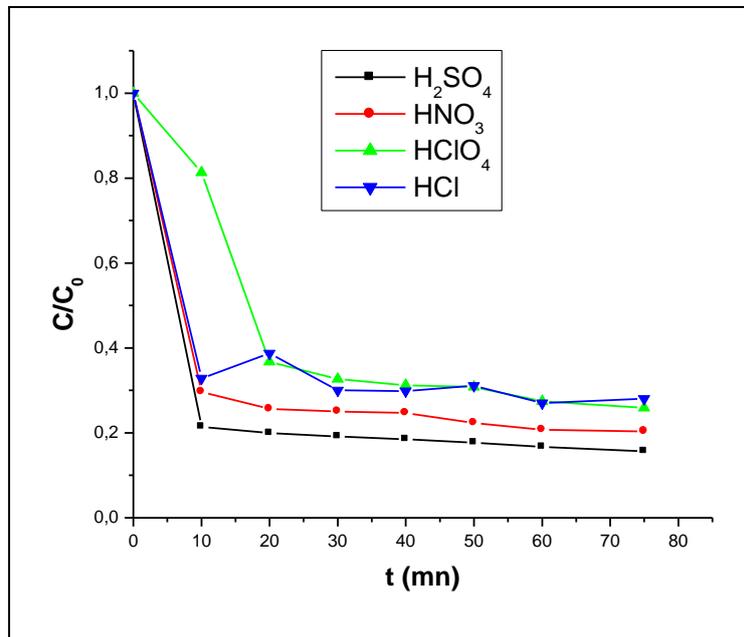


Figure 2: Effet de l'acide utilisé pour l'ajustement de pH sur la dégradation of 4-NP par le procédé Fenton; pH=4, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, R=12, [4-NP]=20mg/L, V=300ml, T=18,7°C

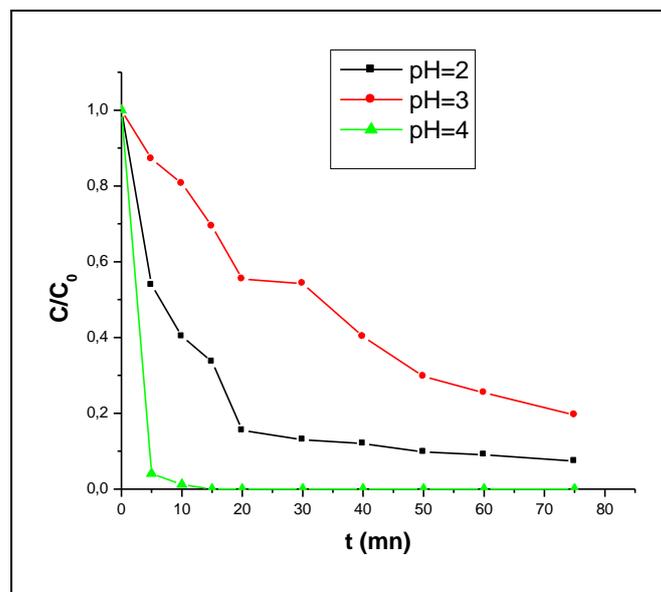


Figure 3 : Effet de pH sur la dégradation of 4-NP par le procédé photo-Fenton (UV_{254nm}); ajusté par l'H₂SO₄, [Fe²⁺]=5*10⁻⁵M, R=12, [4-NP]=20mg/L, V=300ml, T=19,9°C.

• Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{solaire}/ZnO

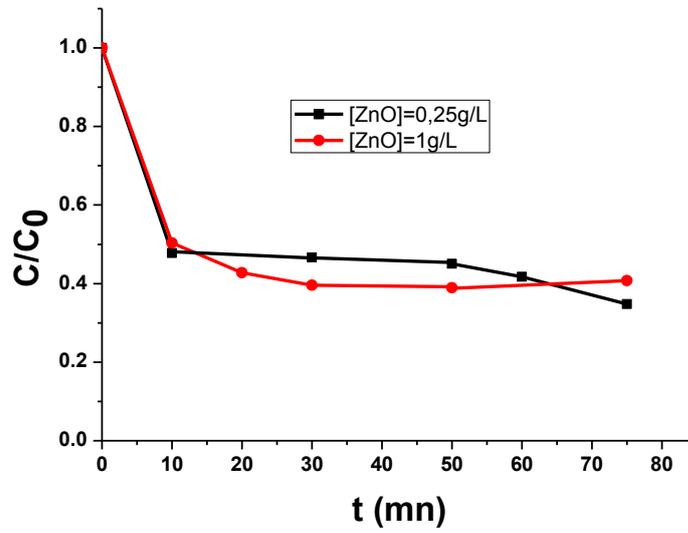


Figure 4: Dégradation du 4-NP par le procédé UV_{solaire}/ZnO ; pH=pH du milieu=6,07, [4-NP]=20mg/l, V=300mL, T=21°C.

• Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{solaire}/ZnO

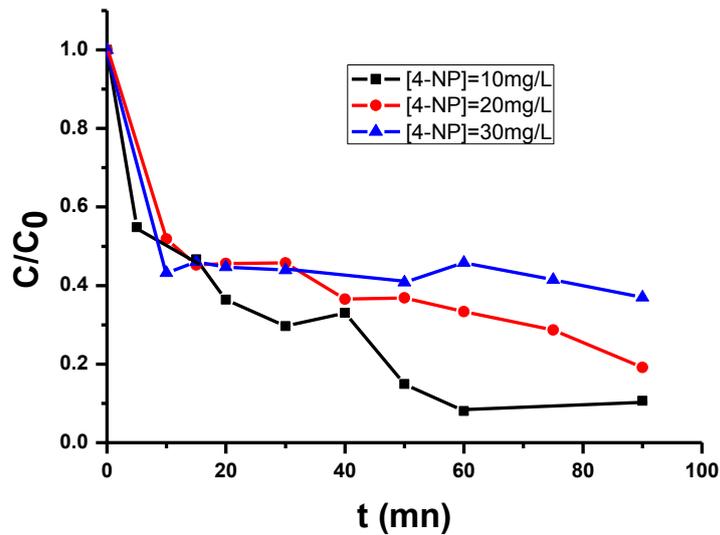


Figure 5: Dégradation of 4-NP par le procédé UV_{254nm}/ZnO ; pH=pH du milieu= 5,58, [ZnO]=0,25g/l, V=300mL.

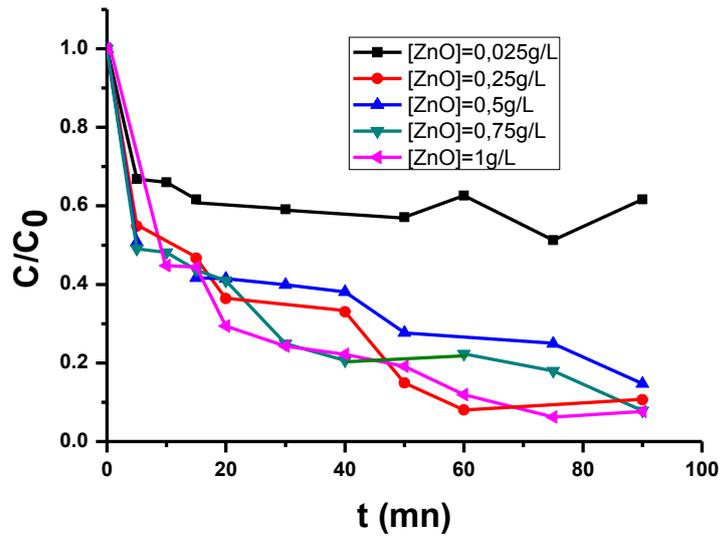


Figure 6: Dégradation of 4-NP par le procédé UV 254nm/ZnO; pH=pH du milieu= 5,58, [4-NP]=10mg/L, V=300mL.

- **Adsorption du 4-nitrophénol par les nanoparticules de TiNHB**

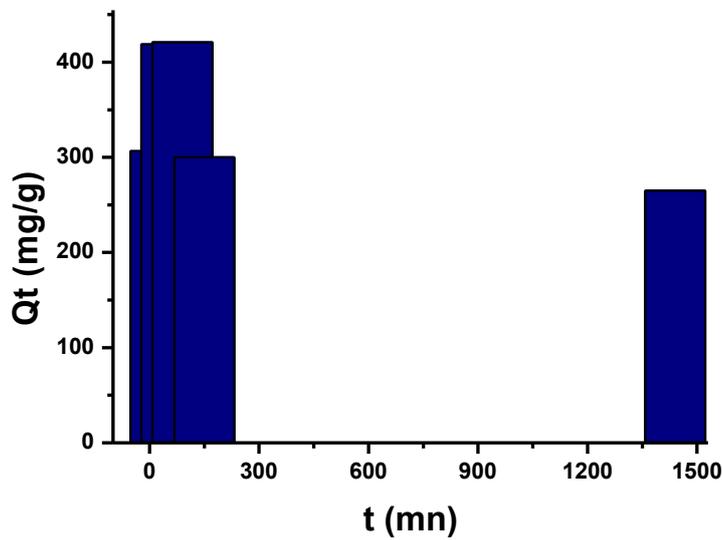


Figure 7: Adsorption du 4-nitrophénol par les nanoparticules de TiNHB; $m_{TiNHB}=0.1g$, pH=3, [4-NP]=20mg/L, V=50mL.

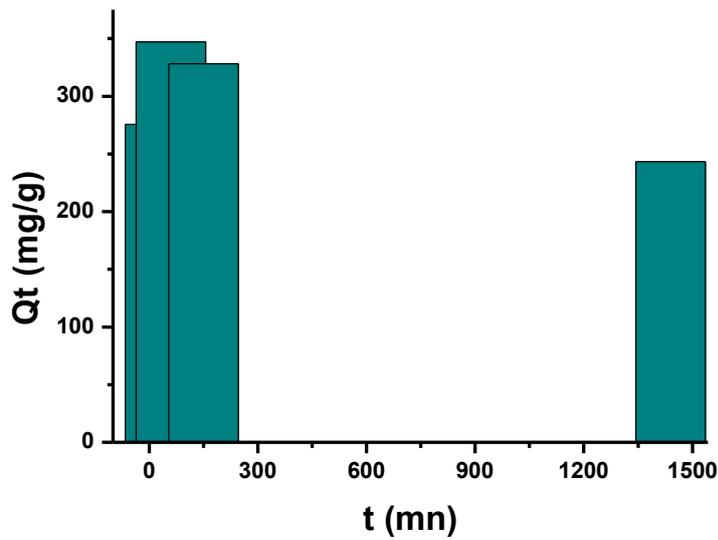


Figure 8: L'adsorption du 4-nitrophénol par les nanoparticules de TiNHB: $m_{TiNHB}=0.1g$, $pH=3$, $[4-NP]=30mg/L$, $V=50mL$.

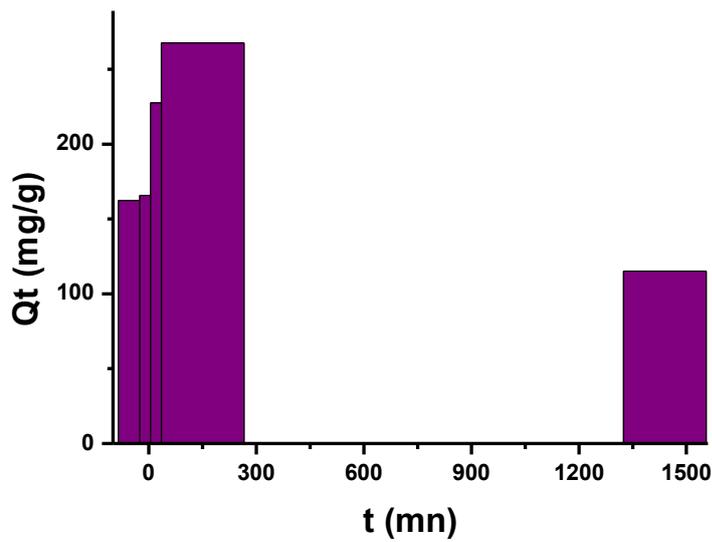


Figure 9: L'adsorption du 4-nitrophénol par les nanoparticules de TiNHB: $m_{TiNHB}=0.1g$, $pH=3$, $[4-NP]=40mg/L$, $50mL$.

• Dégénération du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/ZrOCl₂

1-Effet de pH

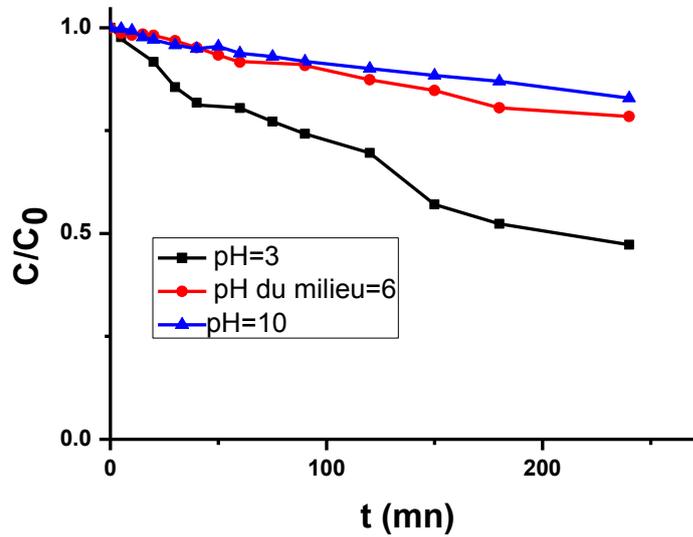


Figure 10: Effet de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/ZrOCl₂; [4-NP]=20mg/L, [ZrOCl₂]=0,025 g/L, V=300mL

Tableau 2: Effet de pH sur le rendement de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/ZrOCl₂.

pH du milieu réactionnel	Rendement de dégradation (%)
3	53
pH du milieu=6	22
10	17

2-Effet de $[ZrOCl_2]$

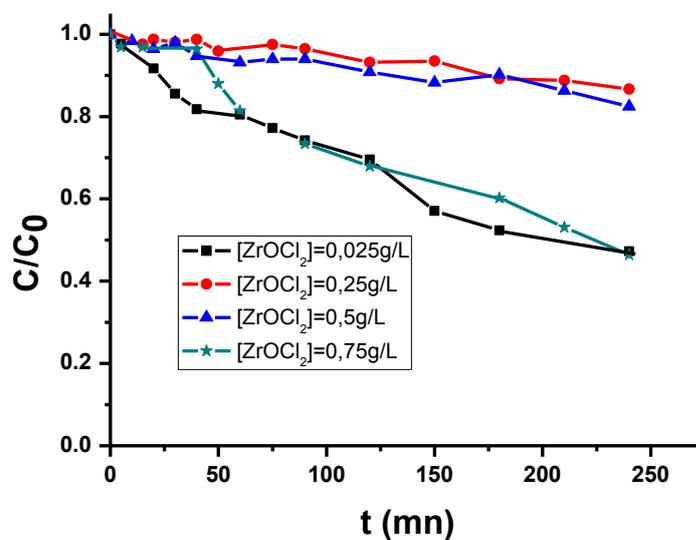


Figure 11: Effet de $ZrOCl_2$ sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé $UV_{254nm}/ZrOCl_2$; $[4-NP]=20mg/L$, $pH=3$, $V=300mL$.

Tableau 3: Effet de $[ZrOCl_2]$ sur le rendement de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé $UV_{254nm}/ZrOCl_2$.

$[ZrOCl_2]$ (g/L)	Rendement de la dégradation (%)
0,025	53
0,250	13
0,500	18
0,750	54

- Les spectres d'analyse par DRX des échantillons

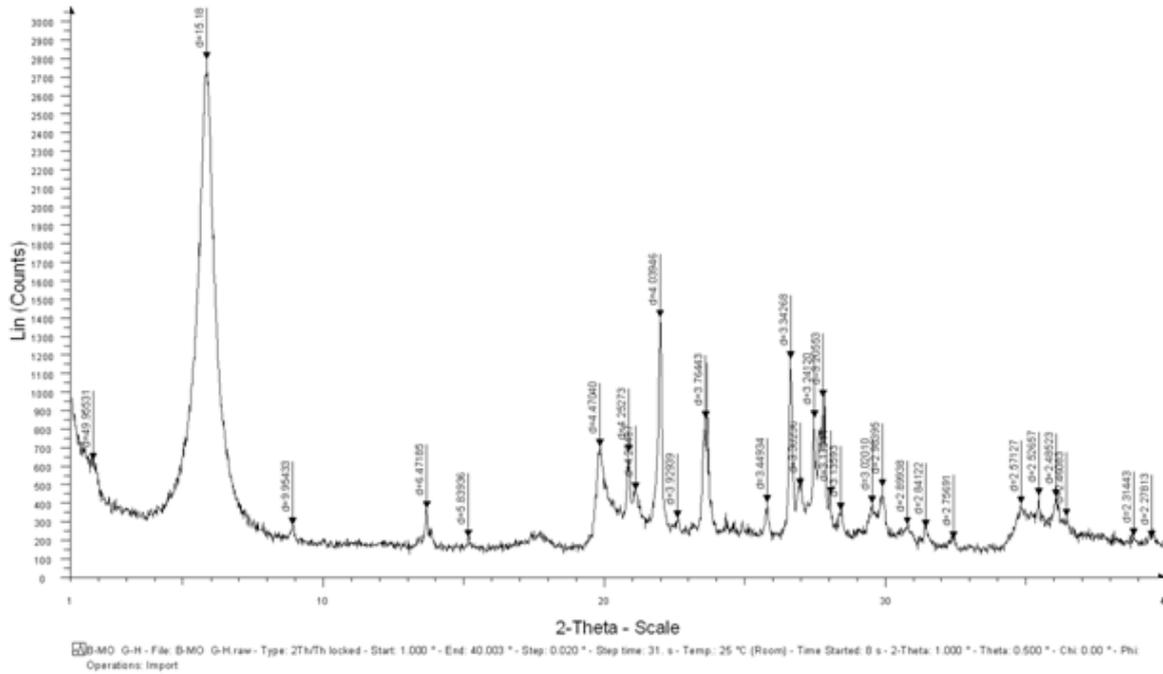


Figure 12 : Le spectre d'analyse par DRX de la bentonite de Maghnia- Tlemcen

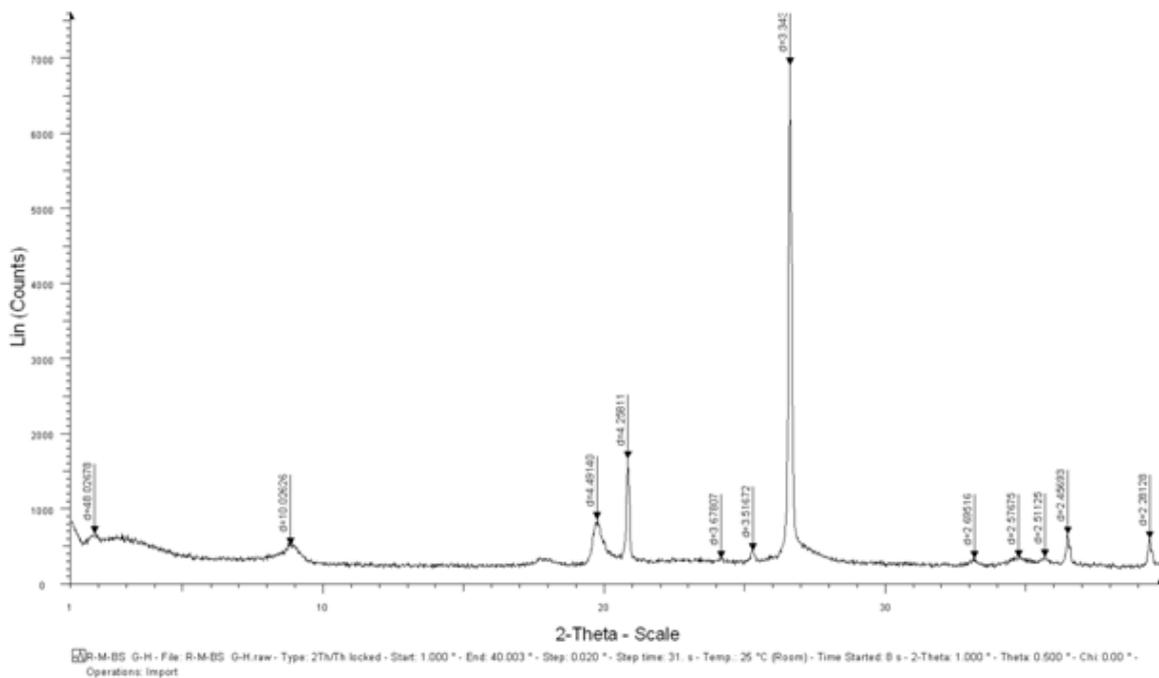


Figure 13 : Le spectre d'analyse par DRX de l'hématite naturelle de Beni- Saf (Ain Temouchent).

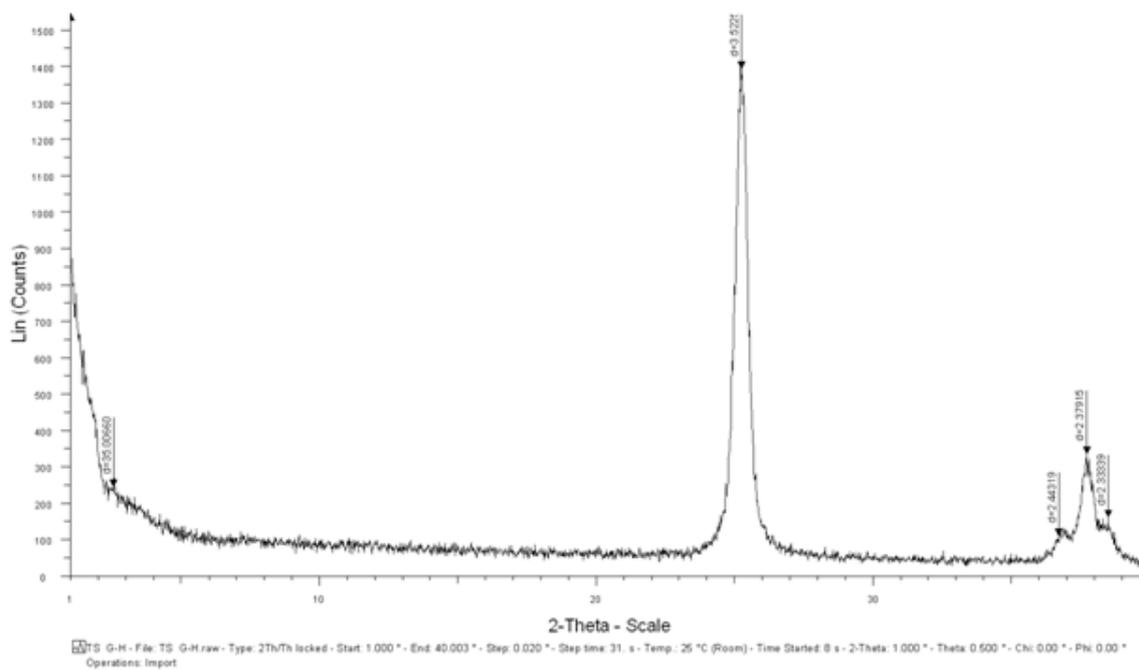


Figure 13 : Le spectre d'analyse par DRX de l'anatase synthétisé par la méthode Sol-Gel.

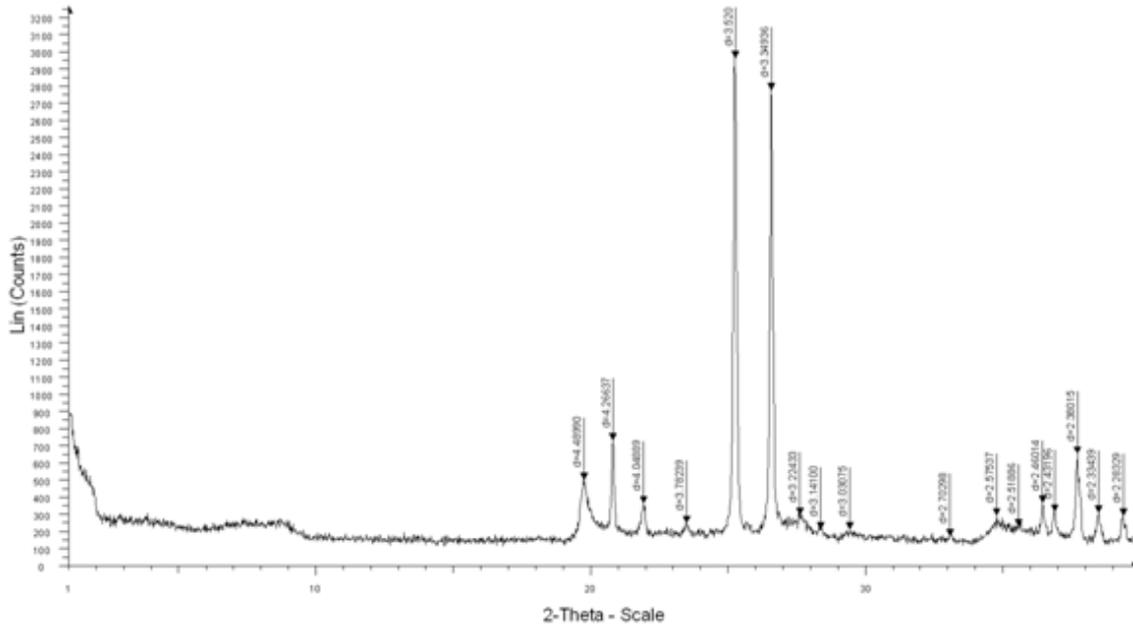


Figure 14 : Le spectre d'analyse par DRX de TiNHB.

- Les spectres d'analyse par IR des échantillons

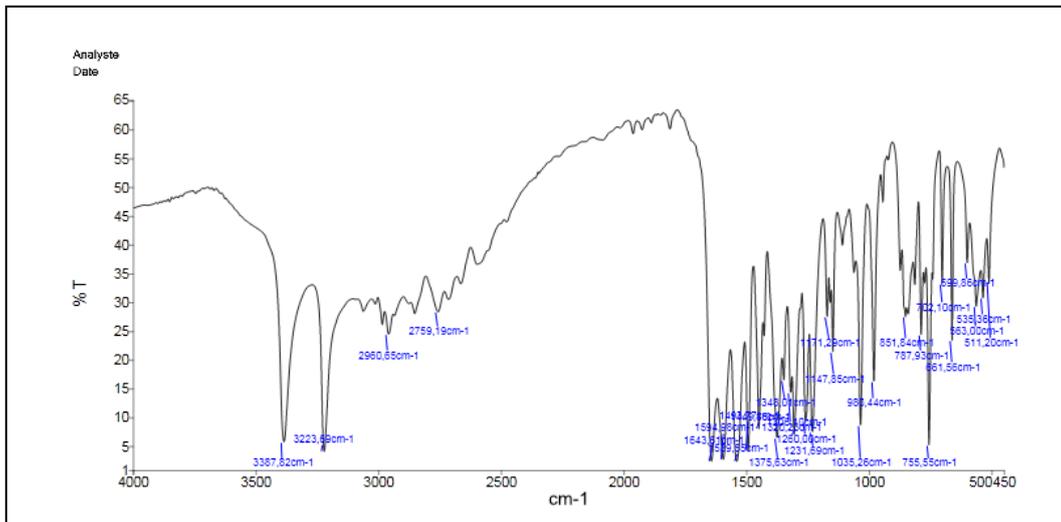


Figure 15 : Le spectre d'analyse par IR de la bentonite de Maghnia- Tlemcen

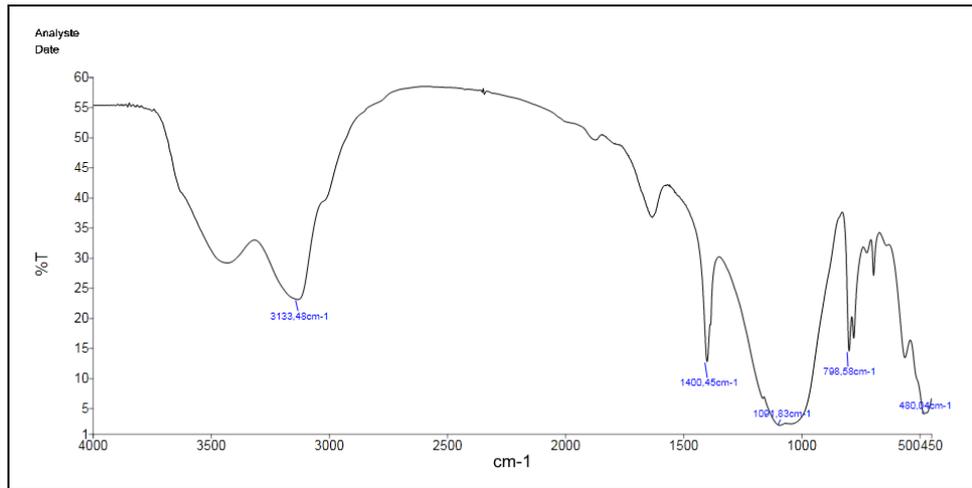


Figure 16 : Le spectre d'analyse par IR de la bentonite de L'hématite naturelle de Beni-Saf (Ain Temouchent)

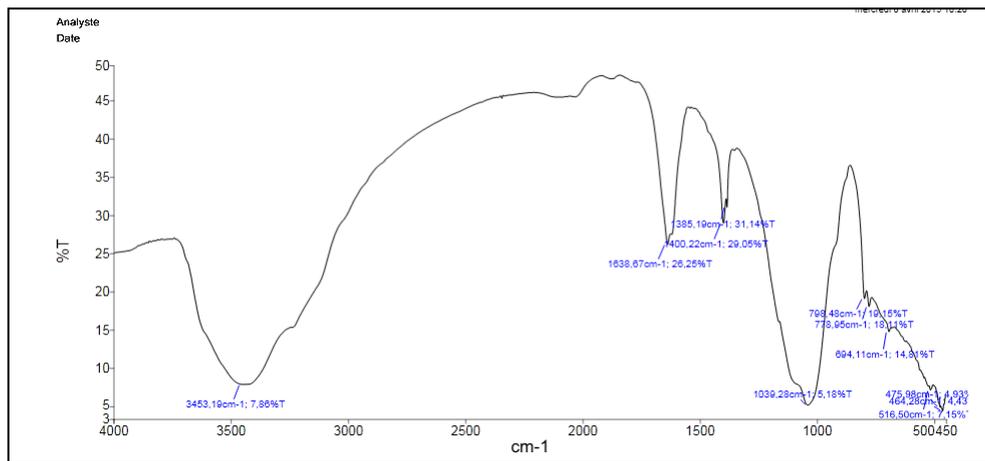


Figure 17 : Le spectre d'analyse par IR de la bentonite de TiNHB

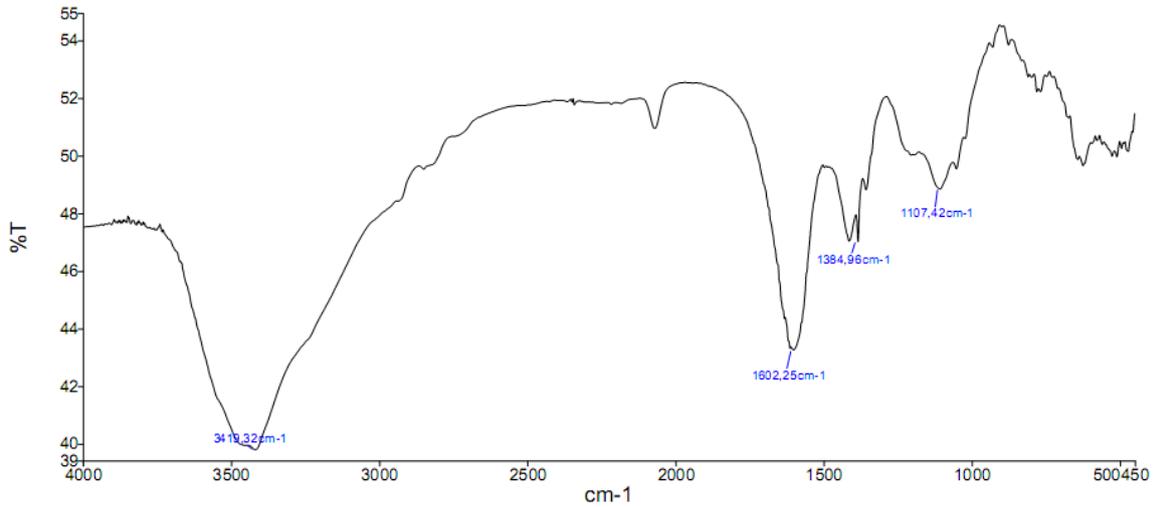
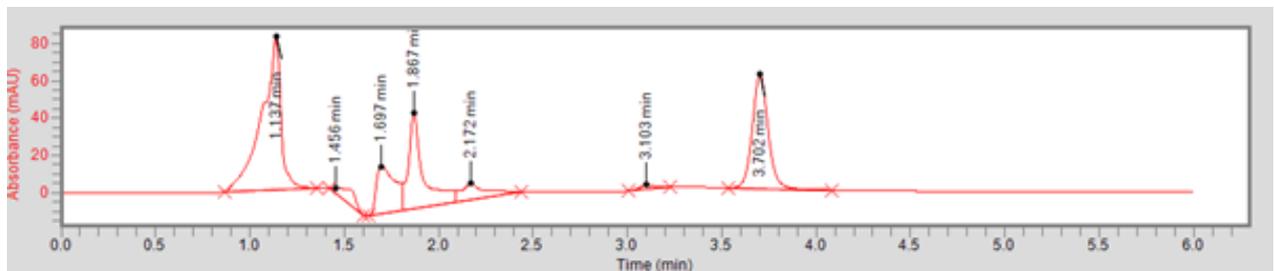


Figure 18 : Le spectre d'analyse par IR de TiNHB après son utilisation dans la dégradation de 10 mg/L de 4-NP.

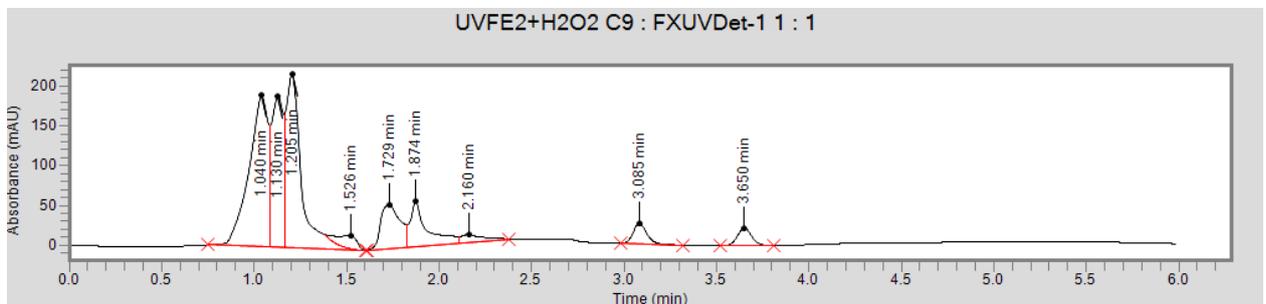
- **Les Résultats d'analyses des échantillons par HPLC**

1-Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé photo-Fenton

à t=0

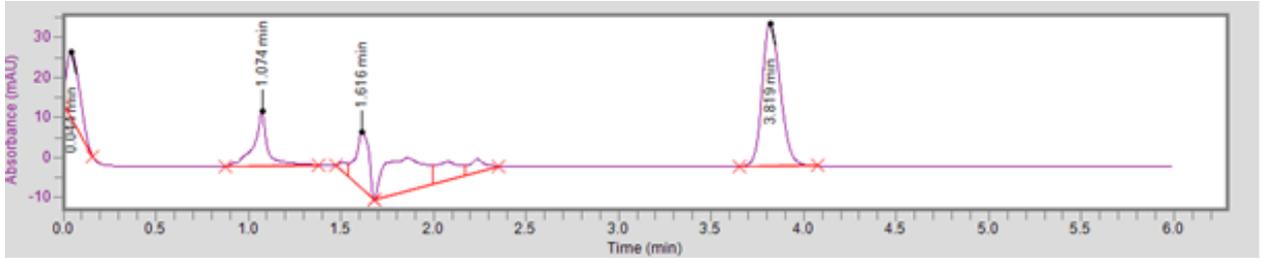


Après 4h

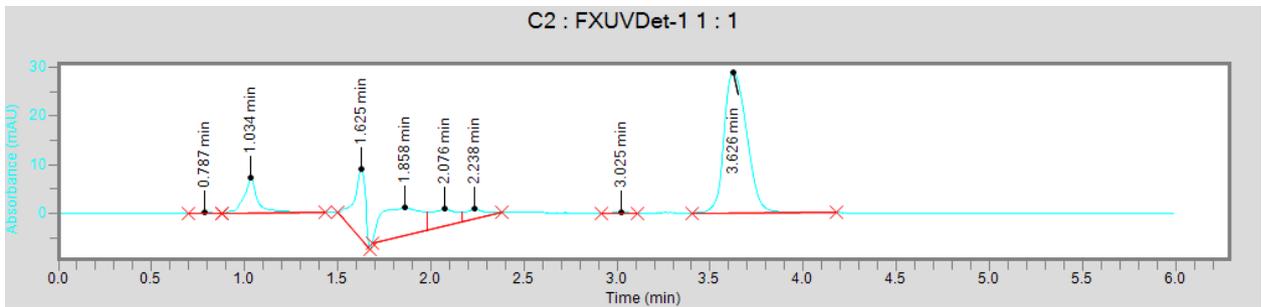


2-Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US

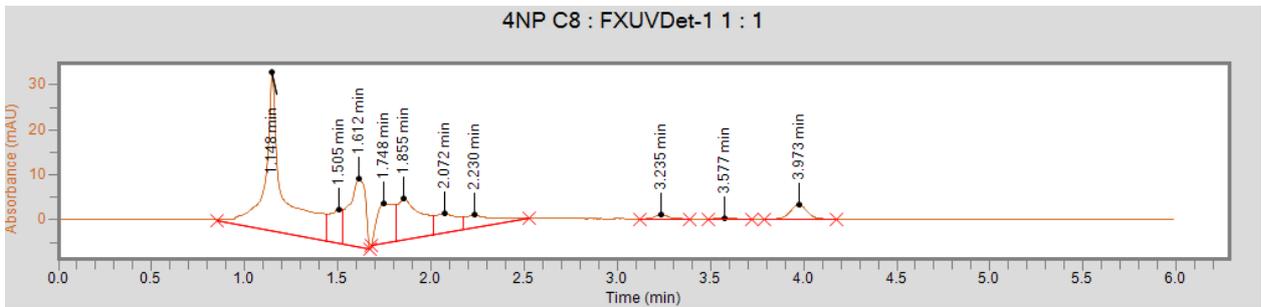
à t=0



Après 20mn

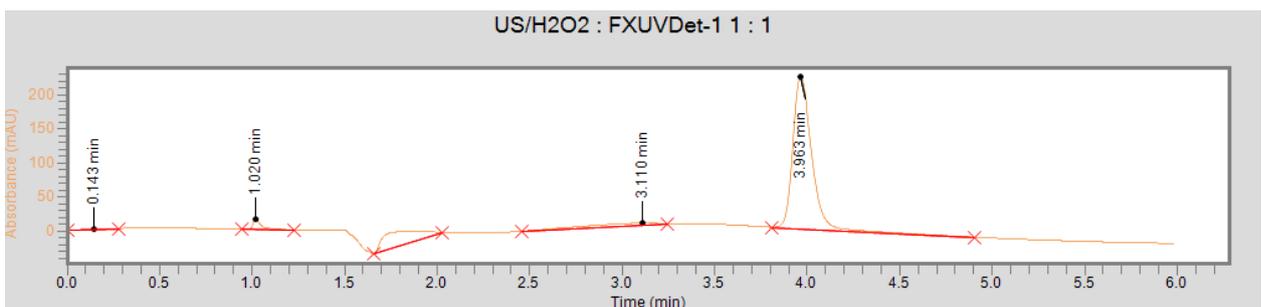


Après 4h

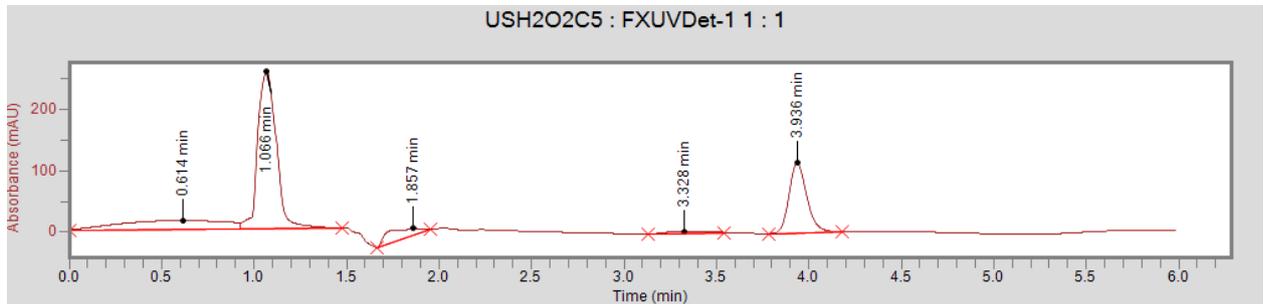


3-Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé US/H₂O₂

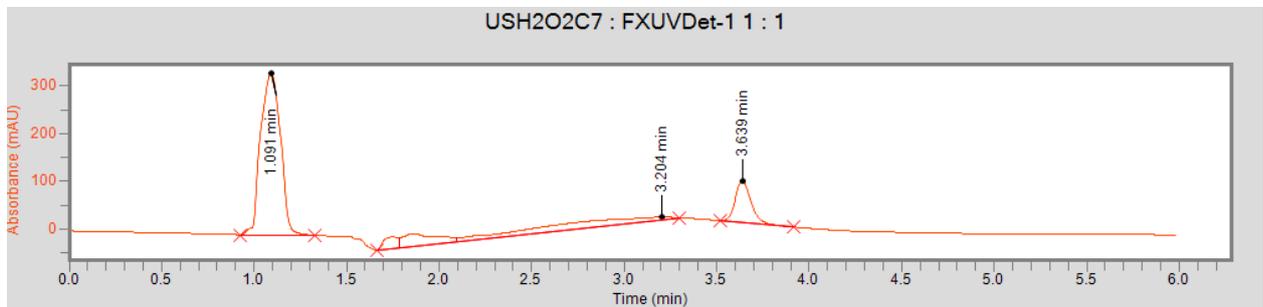
à t=0



Après 2h 30mn

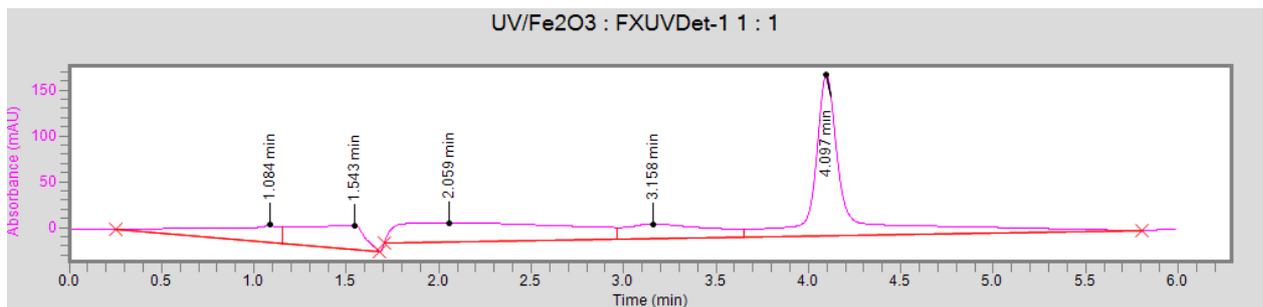


Après 4h

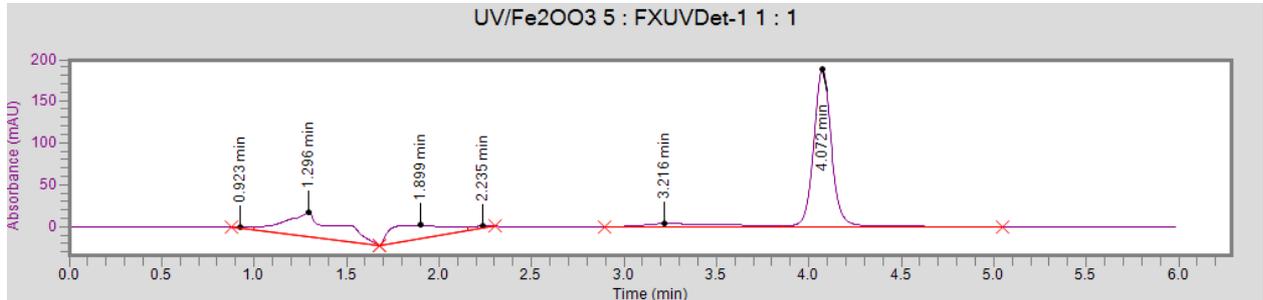


4-Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV/Fe₂O₃

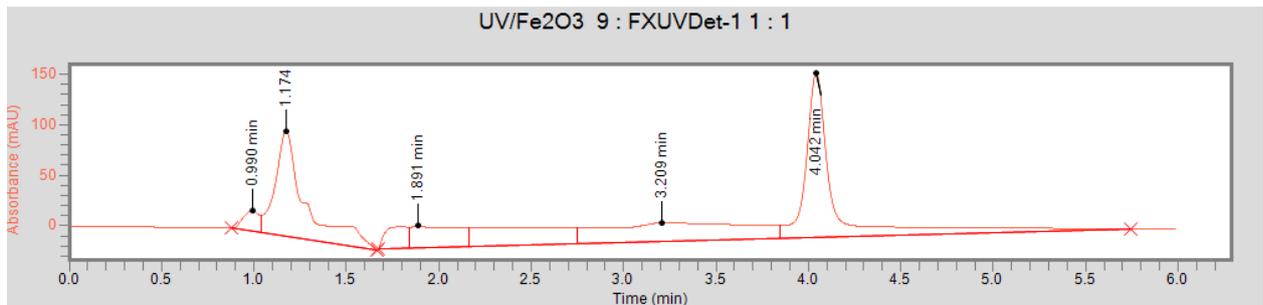
à t=0



Après 90mn

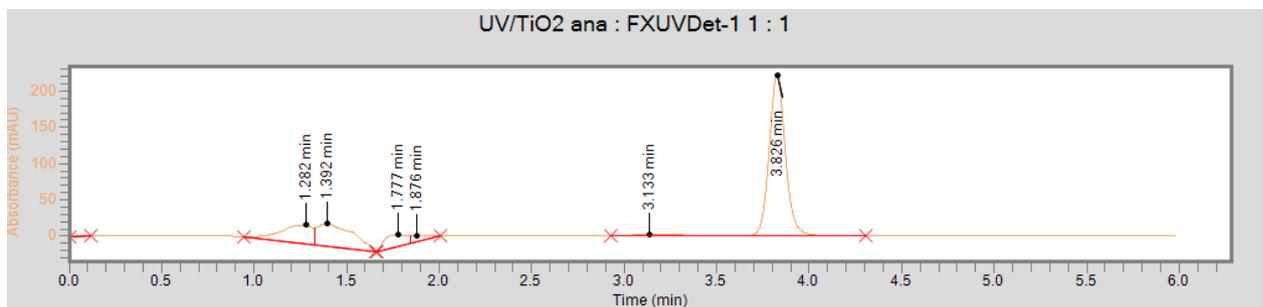


Après 4h

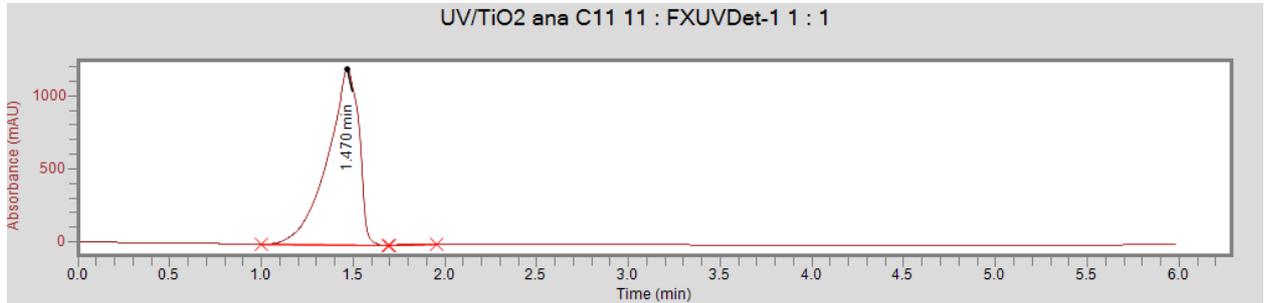


5-Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO₂ (anatase)

à t=0

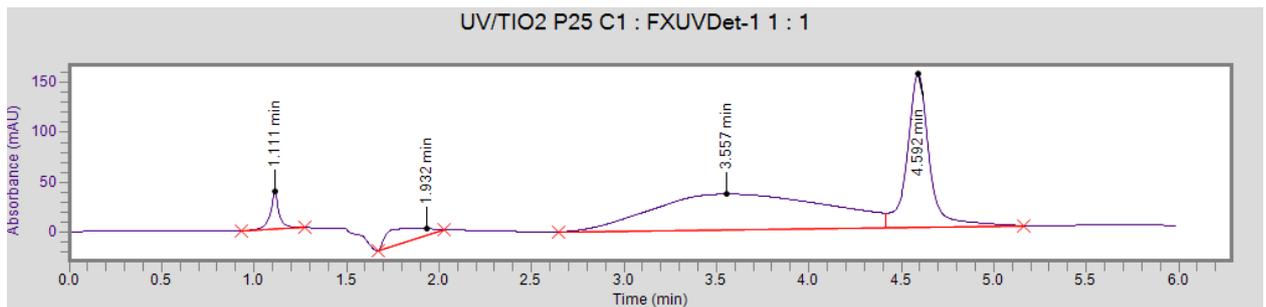


Après 4h

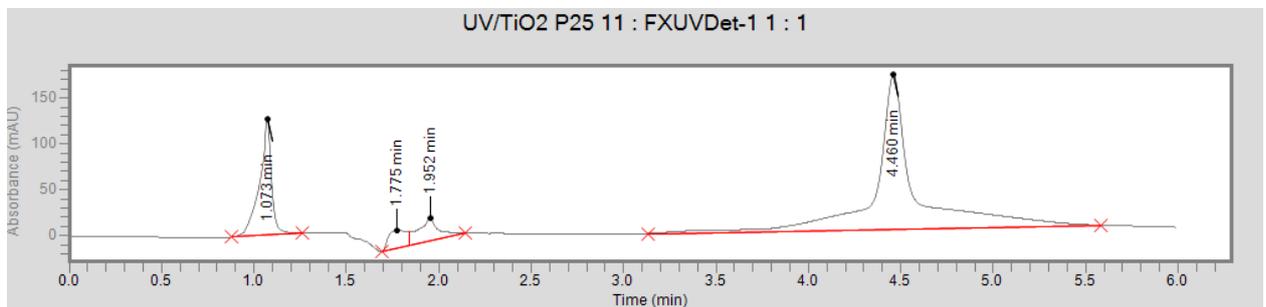


6-Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO₂ (P25)

à t=0

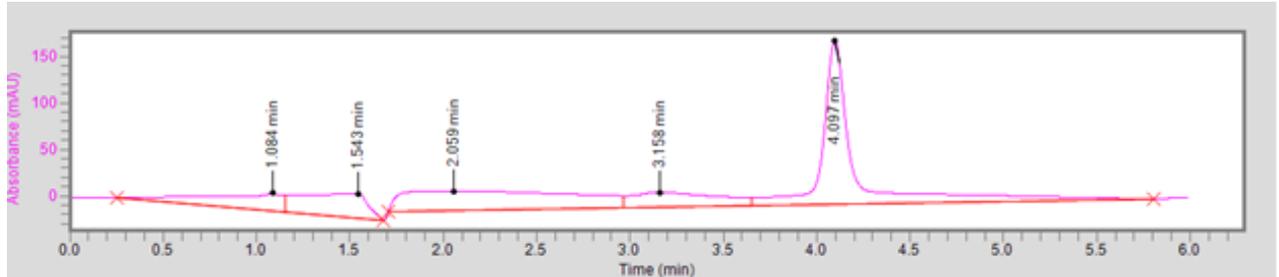


Après 4h

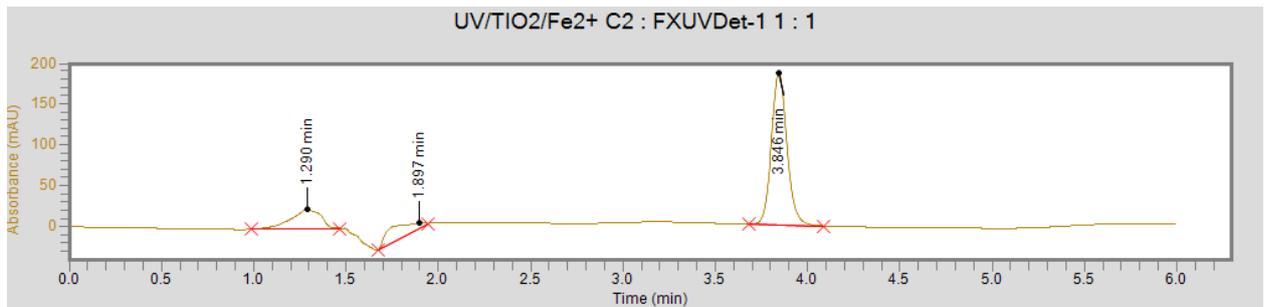


7-Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO₂/Fe²⁺

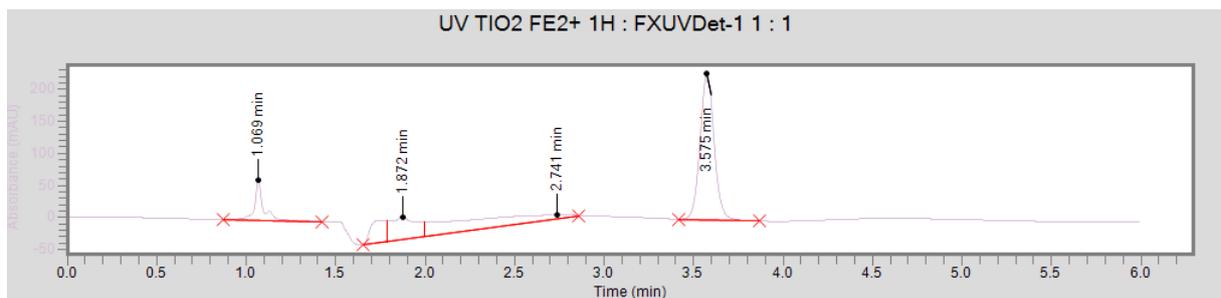
à t=0



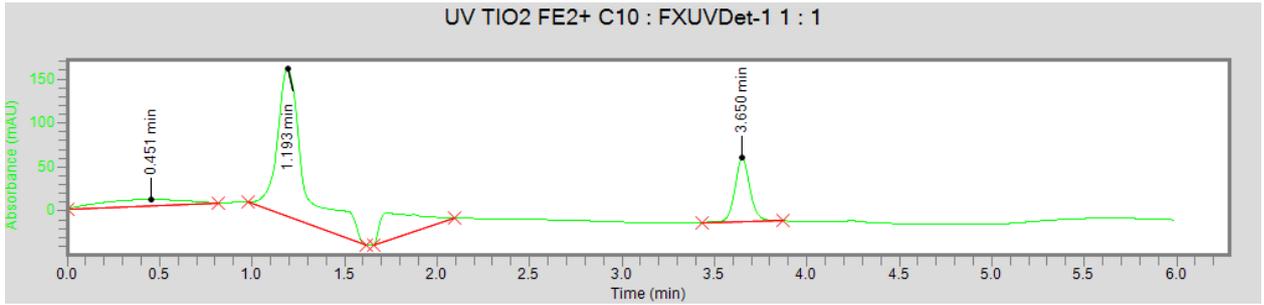
Après 10mn



Après 1h

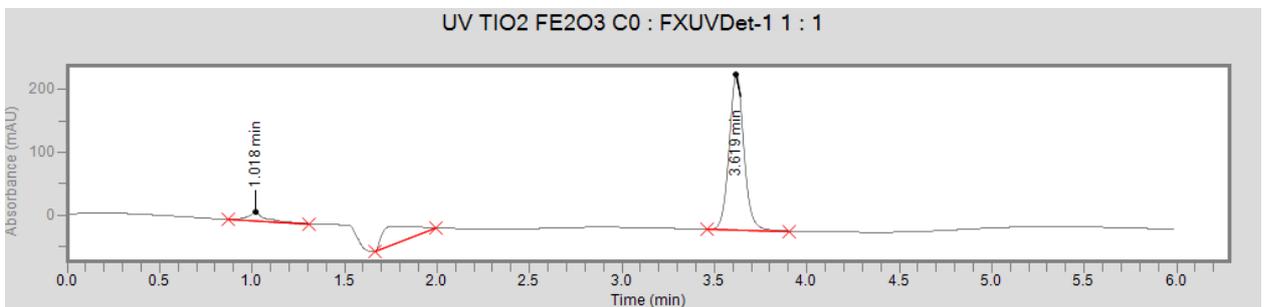


Après 4h

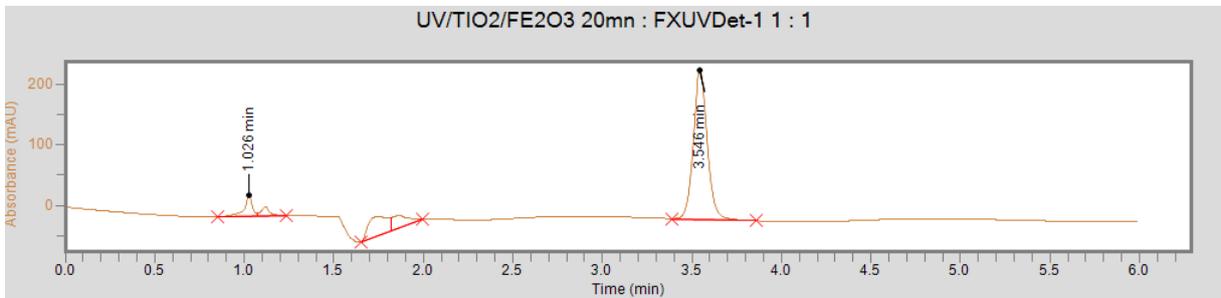


8-Dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV/TiO₂/Fe₂O₃

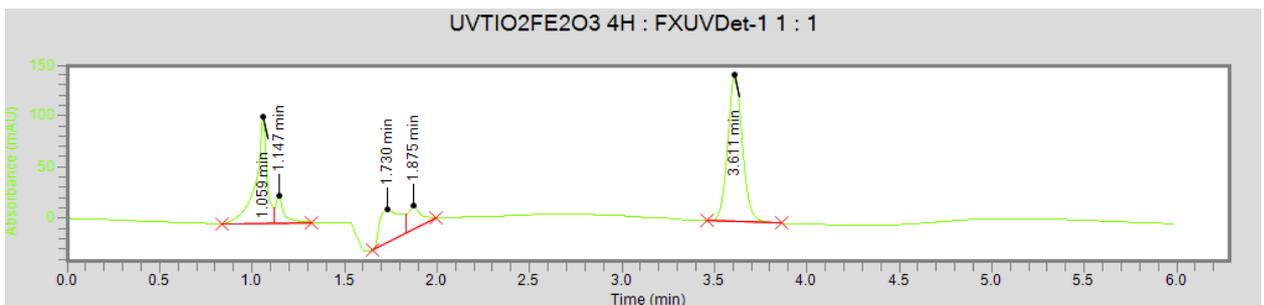
à t= 0



à t= 20mn

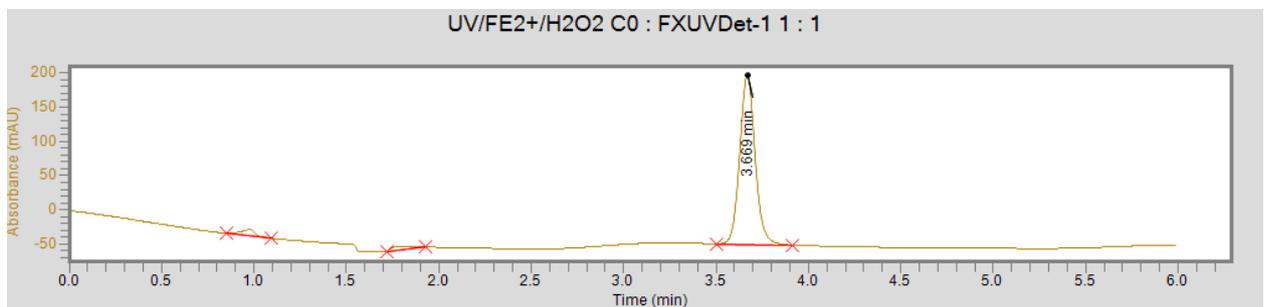


Après 4h

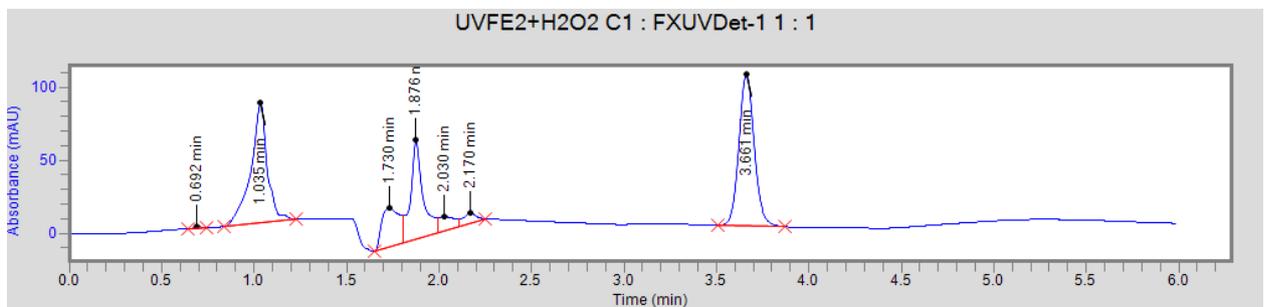


9-Dégradation du 4-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂

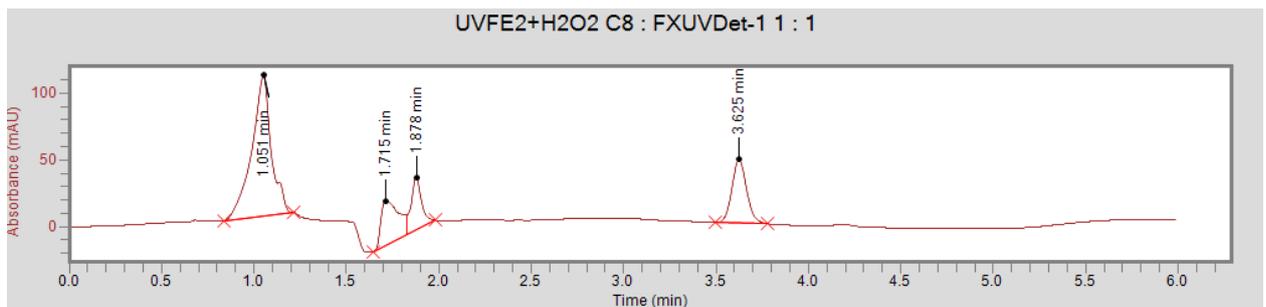
à t=0



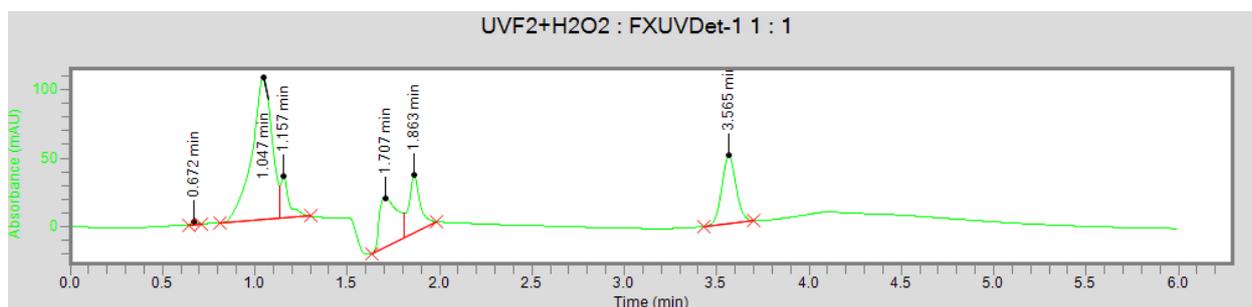
Après 10mn



Après 2h 30mn

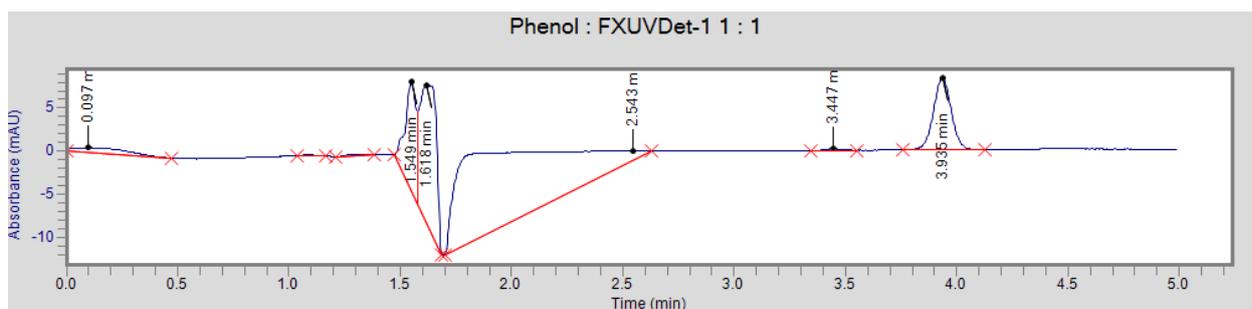


Après 4h

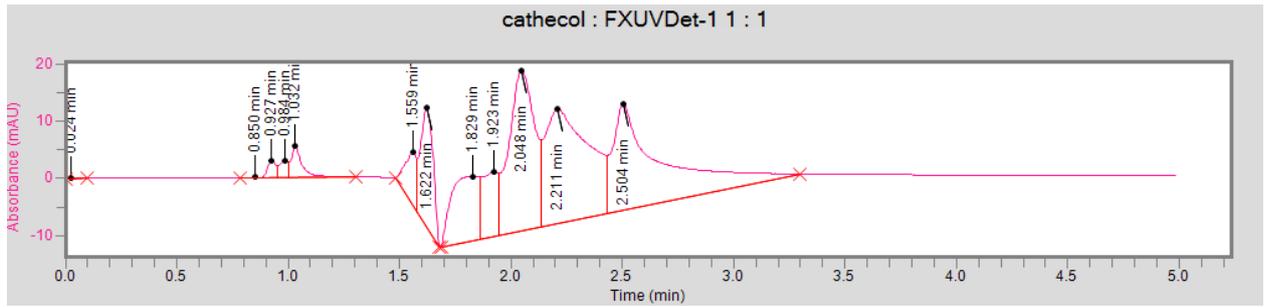


10-Les produits intermédiaires

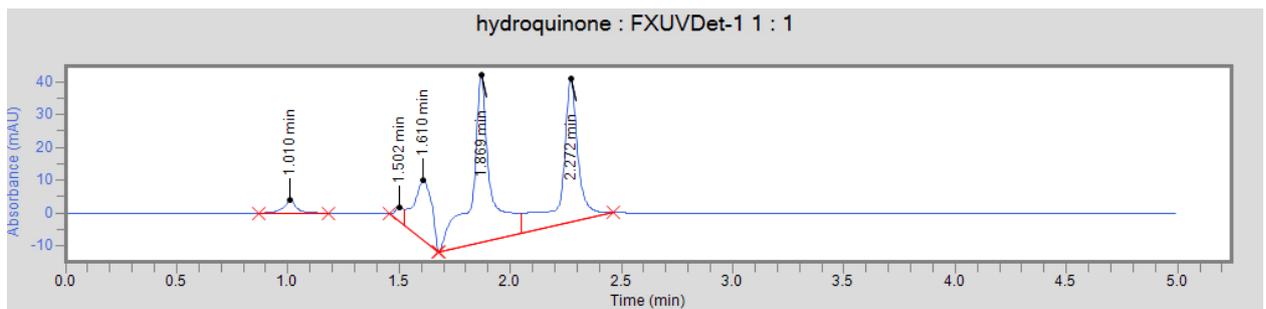
○ Phénol



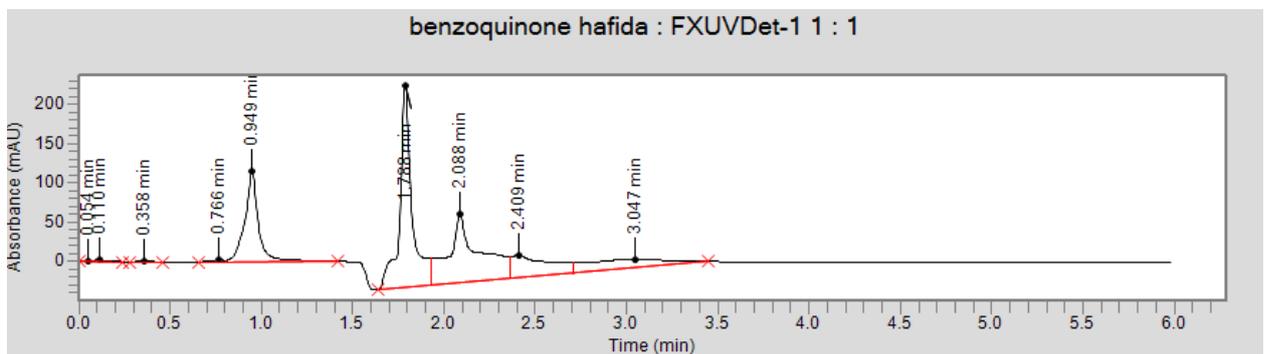
○ Catéchol



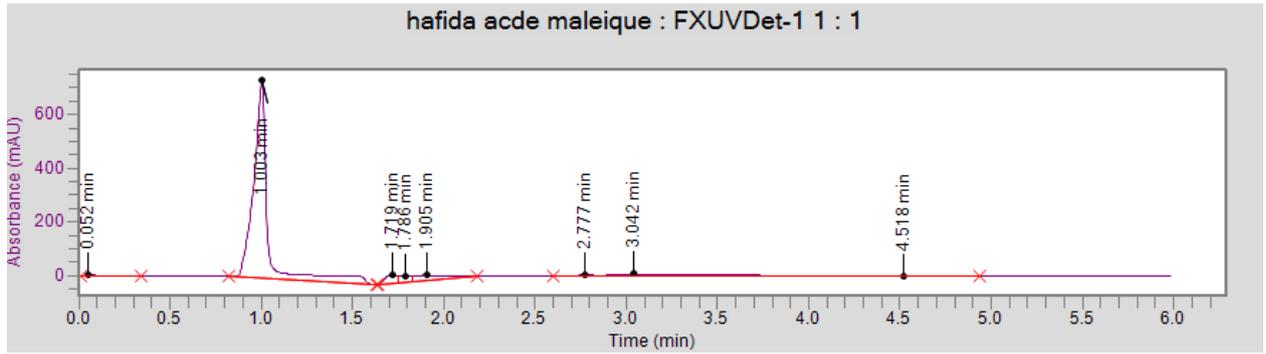
○ Hydroquinone



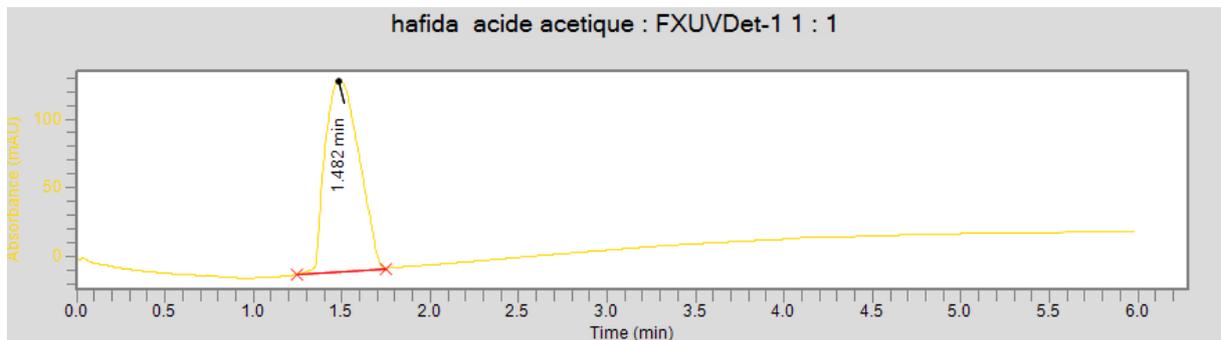
○ Benzoquinone



○ Acide maléique



- Acide acétique



Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using $TiO_2 + Fe_2O_3$ and TiO_2/Fe_2O_3 -supported bentonite as heterogeneous catalysts

Hafida Gaffour & Malika Mokhtari

Research on Chemical Intermediates

ISSN 0922-6168

Volume 42

Number 6

Res Chem Intermed (2016)

42:6025-6038

DOI 10.1007/s11164-016-2436-8

VOLUME 42

NUMBER 6

2016

ISSN 0922-6168

Research on
CHEMICAL
INTERMEDIATES

An International Journal

Editor-in-Chief: M. Anpo

Editor: J. Zhang

now available online - see link.springer.com/11164

 Springer

 Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media Dordrecht. 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".

Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -supported bentonite as heterogeneous catalysts

Hafida Gaffour^{1,2} · Malika Mokhtari¹

Received: 9 November 2015 / Accepted: 11 January 2016 / Published online: 25 January 2016
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

Abstract TiO_2 /natural hematite-supported bentonite (TiNHB) was successfully synthesized as a heterogeneous catalyst for photodegradation of 4-nitrophenol (4-NP) in aqueous solution. Supporting on TiO_2 /hematite rendered a significant increase in specific surface area of bentonite. X-ray diffraction and Fourier-transform infrared spectroscopy analyses confirmed the presence of both TiO_2 and Fe_2O_3 nanoparticles in the TiNHB catalyst. The photocatalytic performance of TiNHB was investigated using reduction of 4-nitrophenol (4-NP) as model reaction. The results showed that TiNHB converted nearly 98 % of 4-NP under $\text{UV}_{254\text{nm}}$ irradiation with optimum operating conditions of 0.025 g/L TiNHB, pH 3, and 20 mg/L 4-NP. The reaction kinetics of the photocatalytic reduction of 4-NP were studied by UV–Vis spectrophotometry, and the apparent rate constant was determined for comparison with $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. This work is expected to shed new light on the development of new photocatalysts for removal of environmental pollutants.

Keywords Bentonite · Iron ore · Heterogeneous photocatalysis · TiO_2 · 4-Nitrophenol

Introduction

Nitrophenols (NPs) are widely distributed in soil and aquatic environments, especially in surface water, even existing at very low concentrations in natural environment [1, 2]. Among NPs, 4-nitrophenol is used as an indicator, as a chemical intermediate for the insecticide methyl parathion, for azo and sulfur dyes, rubber

✉ Malika Mokhtari
mokhtarimalika@yahoo.fr

¹ Inorganic Chemistry and Environment, University of Tlemcen, P.O. Box 119, 13000 Tlemcen, Algeria

² Research Unit in Renewable Energies in the Saharan Medium, Adrar, Algeria

chemicals, lumber preservatives, and others [3]. 4-Nitrophenol is considered a hazardous pollutant and is considered a priority toxic pollutant by the US Environmental Protection Agency; its maximum allowed concentration in water is in the range of 1–20 ppb [4]. To eliminate the negative environmental impact of 4-NP, advanced oxidation processes (AOPs) have been proposed as an alternative approach, since conventional biological treatment processes are not efficient for 4-NP removal [5]. Photocatalytic oxidation is a commonly used, advanced oxidation technology. It can produce strongly oxidative hydroxyl radicals under light radiation [6].

During heterogeneous photocatalysis, a semiconductor metal oxide (catalyst) is irradiated with light, causing excitation of valence-band (VB) electrons to the conduction band, leaving positive holes (h^+) in the valence band. The photogenerated electrons and positive holes initiate a series of redox reactions to produce hydroxyl and peroxy radicals as powerful oxidants that can decompose as well as mineralize organic pollutants [7–12]. However, photocatalysis using such a single photocatalyst only results in incomplete mineralization, following prolonged irradiation. Numerous methods, such as modification of the surface of TiO_2 by coupling two semiconductor particles with different energy levels, have thus been developed to enhance the photoactivity [13].

Hematite ($\alpha-Fe_2O_3$) has great importance in several research fields because of the use of this material in different applications such as catalysis, photooxidation, purification, solar energy conversion, etc. [14, 15].

Algeria possesses bentonite reserves estimated at millions of tons that need to be valorized through diversification of industrial prospects. Using bentonite clays as a natural adsorbent and support in heterogeneous photocatalysts deserves a great deal of attention because of their low cost, efficiency, and ease of storage [16].

In the present work, hematite ($\alpha-Fe_2O_3$) nanocrystallites were extracted from one raw material from Beni-Saf (Algeria) using a simple chemical method. This photocatalyst was coupled with TiO_2 nanoparticles and supported bentonite.

Experimental

Materials

4-Nitrophenol (4-NP, 99.5 % purity) was purchased from Fluka. Sodium hydroxide (NaOH, 95–97 %), hydrochloric acid (HCl, 36.5–38 %), and sulfuric acid (H_2SO_4 , 99 %) were obtained from Fluka, Sigma-Aldrich, and Aldrich, respectively. Anatase titanium dioxide (TiO_2 , 99–100 %) and hematite (Fe_2O_3) were purchased from Riedel–de Haën. Natural bentonite (B) and hematite (NH) were provided by ENOF company, Maghnia and Beni-Saf City (west of Algeria), respectively [17]. In the experiments, the solutions were prepared using deionized water.

Extraction of α -Fe₂O₃ nanocrystallites

Extraction of natural hematite (NH) from raw iron ore of Beni-Saf City was carried out by following an extraction process described in literature: 10 g of representative hematite ore sample was dispersed in 100 mL dilute HCl solution with constant stirring and gently heated at 80 °C for 30 min. The solution was filtered, then the insoluble residue sample was separated and washed with distilled water several times. The residue sample was dried at 80 °C for 24 h and calcined at 700 °C for 1 h. After crushing in a mortar, very fine particles were obtained [14].

Preparation of TiNHB

In a typical procedure, 2 g anatase TiO₂ (Ti) was dispersed in 250 mL *N,N*-dimethylformamide and added to 10 g purified bentonite (B) and natural hematite (NH), then ultrasonically exfoliated in a bath sonicator for 3 h to achieve a light-brown solution, namely TiNHB dispersion. NaOH solution (100 mL, 0.1 M) was added slowly into the TiNHB water solution and stirred for 1 h at 20 °C. Nanocomposite powder was obtained after successive decantation for 16 h and dispersions in alcohol. It was then dried for three nights at a given temperature (typically 75 °C) and calcined for 3 h at 200 °C. Finally, TiNHB catalyst was obtained [18].

Characterization

The structure and crystallinity of the as-synthesized samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) analysis using a D8 Advance diffractometer (Bruker, Germany). The chemical bonds on the surface of bentonite and catalysts were detected by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy (Spectrum Two IR spectrometers). The 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 (S_{BET}) of TiNHB was determined by the N₂ Brunauer–Emmett–Teller (BET) method at 77 K (ASAP2020, USA), and the pore size was measured by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) adsorption method.

Analytical procedures

The pH value of solutions was determined using a pH meter (HANNA, pH 301). Chemical oxygen demand (COD) was measured using a Loviband MD200 COD VARIO photometer and COD WTW CR 2200 V1.04 heating block. Hydrogen peroxide was monitored by measuring the absorbance at $\lambda = 350$ nm using a Lambda 25 UV–Vis spectrometer.

Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-NP

The photocatalytic activity of TiO₂/Fe₂O₃ and TiNHB catalysts was evaluated by photodegradation of 4-nitrophenol in aqueous solution under UV irradiation (25 W,

18 mA). All photocatalytic experiments were conducted in a 500-mL Pyrex glass photoreactor with constant magnetic stirring at room temperature. For degradation of 4-NP, a calculated quantum (0.025 g/L) of catalyst ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ or TiNHB) was suspended in 300 mL 4-NP aqueous solution. Before illumination, the suspension was sufficiently stirred in the dark for 15 min to disperse the catalyst. At regular times of UV irradiation, 3 mL 4-NP solution was taken and centrifuged to remove the catalysts. Photodegradation of 4-NP was monitored by measuring the maximum absorption peak at 317 nm using a Lambda 25 UV-Vis spectrometer.

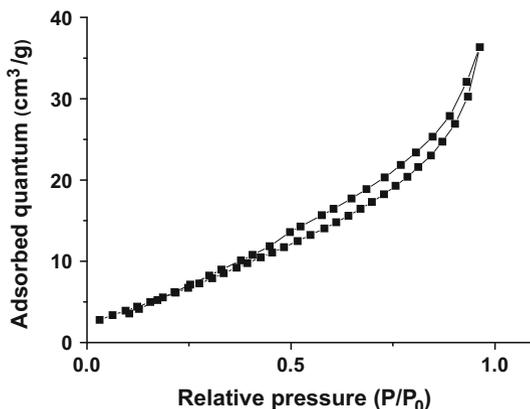
Results and discussion

Catalyst characterization

The nitrogen adsorption/desorption isotherm of TiNHB shown in Fig. 1 presents a typical type IV pattern with a bend in the volume adsorption of nitrogen at P/P_0 of about 0.9627 and a H-type hysteresis loop, indicating presence of mesoporous structure. The BET specific surface area, pore volume, and average pore diameter were $26.934 \text{ m}^2/\text{g}$, 0.056 mL/g , and 26.8 nm , respectively. However, the specific surface area of natural bentonite is $23.76 \text{ m}^2/\text{g}$ [19]. This increase might be attributed to intercalation of iron and/or titanium into TiNHB, increasing the specific surface area of TiNHB. These results are in agreement with literature [5, 20].

XRD patterns were obtained to investigate the phase and structure of bentonite (B), anatase TiO_2 (Ti), natural hematite (NH), and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -supported bentonite (TiNHB). The pattern of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fig. 2b) contains characteristic peaks at $2\theta = 24.1^\circ$, 33.2° , 35.6° , and 39.5° that can be indexed to (012), (104), (110), and (112) reflections, respectively, of the rhombohedral crystal structure of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [21–25].

Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherm of TiNHB at 77 K



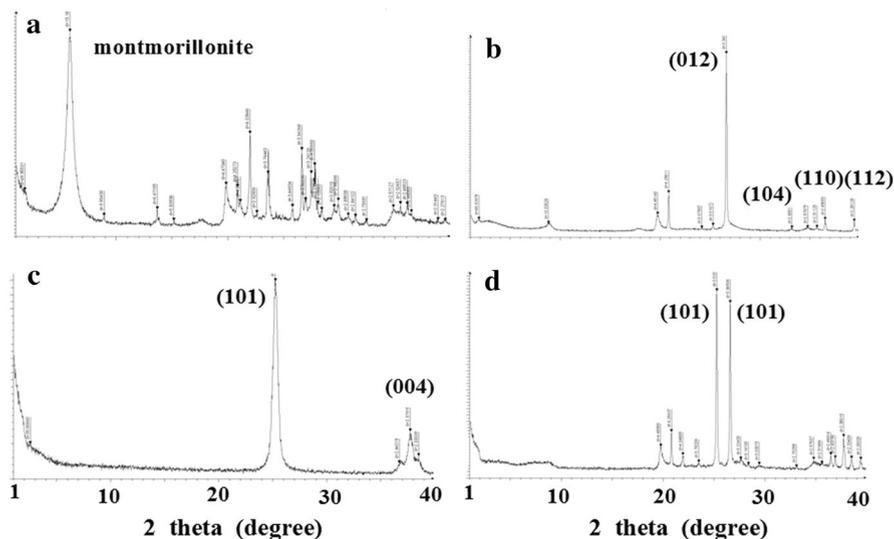


Fig. 2 XRD patterns of *a* bentonite (B), *b* anatase TiO_2 (Ti), *c* natural hematite (NH), and *d* $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -supported bentonite (TiNHB)

The main diffraction peaks in Fig. 2c are at 2θ values of approximately 25.24° and 37.62° , corresponding to the (101) and (004) planes of anatase phase of TiO_2 [26]. After purification, natural bentonite displays a characteristic peak at $2\theta = 15.18^\circ$, indicating an interplanar distance d_{001} . With support of iron and titanium, the characteristic montmorillonite peak disappeared and was replaced by two peaks (Fig. 2d) at $2\theta = 25.38^\circ$ and 26.62° that can be indexed to (101) and (101), which could be attributed to intercalation of both TiO_2 and Fe_2O_3 nanoparticles, opening the layered structure, and formation of a composite system [5, 16, 26, 27].

Figure 3 shows the FTIR spectra obtained for bentonite (B), natural hematite (NH), anatase TiO_2 (Ti), and TiNHB. The peaks at 3388 and 3416 cm^{-1} in the bentonite and TiNHB samples, respectively, are due to stretching vibration of H_2O molecules [28]. The absorption band at 1638 cm^{-1} in bentonite and TiNHB is assigned to bending vibration of $-\text{OH}$ groups attached to the adsorbed water interlayer [29]. Also, bands located in the spectral range from 1200 to 400 cm^{-1} are related to vibrations of Si-O-Si and Si-O-Al [30, 31]. The band at 695 cm^{-1} corresponding to Fe-O was weaker than that of natural hematite (NH) due to formation of ferric ion in TiNHB [32–34]. Moreover, the absorbance band at 1400 cm^{-1} in the spectra for all four samples corresponds to bending vibration of O-H bound with ferric ion present on the surface of TiNHB [5, 33]. In addition, some changes are observed for the OH vibration bands in the region between 3700 and 3400 cm^{-1} . According to Nezamzadeh-Ejehieh et al. [31], these changes may be due to complete coverage between TiO_2 and/or Fe_2O_3 and OH groups present on the surface of bentonite [35].

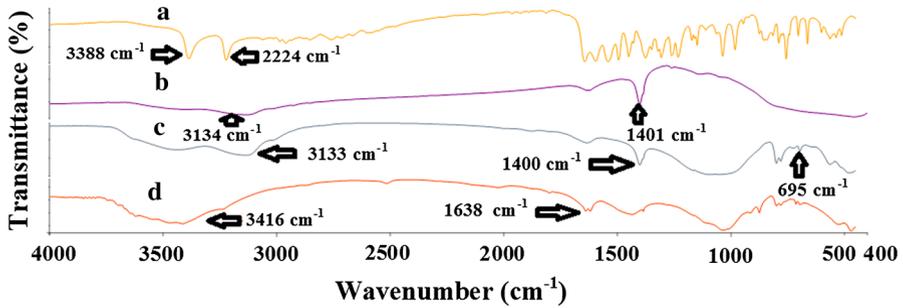


Fig. 3 FTIR spectra analysis of *a* bentonite (B), *b* anatase TiO₂ (Ti), *c* natural hematite (NH), and *d* TiO₂/Fe₂O₃-supported bentonite (TiNHB)

Photodegradation of 4-NP in presence of pure TiO₂ and pure Fe₂O₃ (TiO₂ + Fe₂O₃)

To evaluate the photocatalytic activity of the product, destruction of 4-NP aqueous solution in presence of both commercial TiO₂ and Fe₂O₃ powders under UV irradiation for constant time was monitored. As shown in Fig. 4, 98 % of 4-NP was destroyed after 180 min. This result shows that the coupled TiO₂/Fe₂O₃ catalysts have high efficiency for photocatalytic decomposition of 4-NP.

To investigate the mineralization degree of 4-NP during the heterogeneous photocatalytic process, the removal of COD was also monitored and is illustrated in Fig. 4. Under UV irradiation, the COD removal efficiency was observed to increase to 75 % after 180 min of reaction.

It can be seen that the concentration of generated H₂O₂ increased from 0 to 224.59 μmol/L with increasing 4-NP degradation from 0 to 98 % (Eqs. 1–9) [36]. However, after 150 min of irradiation, the dose of H₂O₂ decreased. This could be

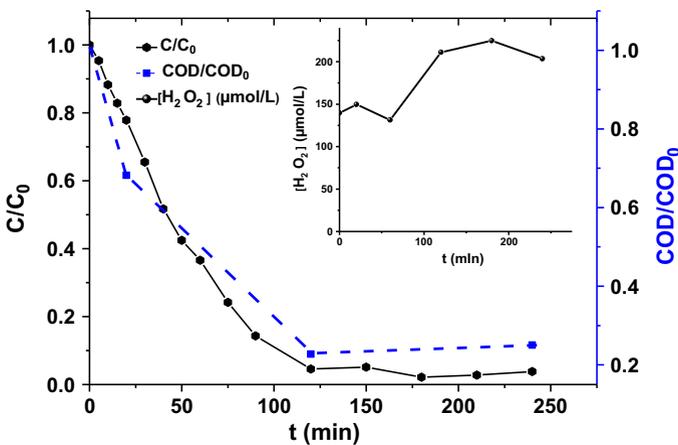
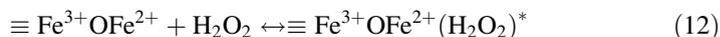
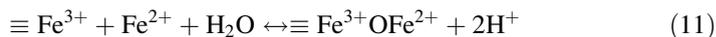
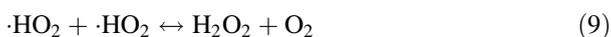
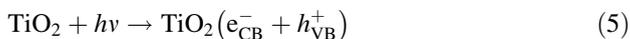
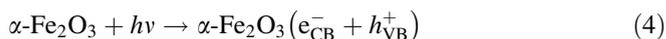
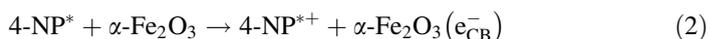


Fig. 4 Removal of 4-NP and variation of COD and H₂O₂ ([4-NP] = 20 mg/L; [TiO₂] = 0.025 g/L; [Fe₂O₃] = 0.025 g/L; pH: 3, V: 300 mL)

explained by the photodissociation reaction (Eq. 10) and/or the good affinity of H_2O_2 to surface-confined ferrous ions, which would be attacked by this oxidant to form Fe^{3+} and Fe^{2+} complex state, then surface ferric ions and HO^\cdot (Eqs. 11–14) [37]. So, hydroxyl radicals would oxidize 4-NP (Eq. 15) [22, 33].

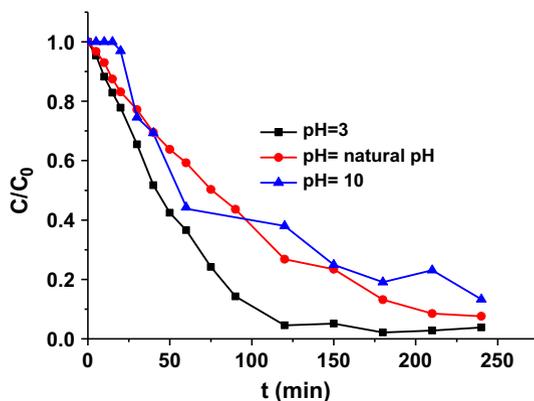


Effects of parameters on the degradation of 4-NP

Effect of initial pH pH plays an important role in photocatalytic oxidation processes because it affects the production of hydroxyl radical, a powerful oxidizing agent, the flat-band potential, dissociation of compounds in the solution, and also the charge of the catalyst surface. Hence, the effect of solution pH on the efficiency of the photodegradation process was investigated in the pH range of 3–10. Maximum photodestruction of 4-nitrophenol was observed at pH 3 (Fig. 5) [7]. According to literature, the point of zero charge (pH_{pzc}) for the used TiO_2 and Fe_2O_3 was reported to be 6.3 and 7.0–9.0, respectively [38, 39].

In aqueous solution, at pH higher than pH_{pzc} , the repulsion between the negatively charged surface of both TiO_2 (TiO^-) and Fe_2O_3 catalysts and anions

Fig. 5 Effect of pH on degradation of 4-NP ([4-NP] = 20 mg/L; [TiO₂] = 0.025 g/L; [Fe₂O₃] = 0.025 g/L; V: 300 mL)



(phenolate ions) decreases the photodegradation efficiency. At pH lower than pH_{pzc} , the adsorbent surface is positively charged and thus adsorption of anions is favored, and as a consequence the interaction of 4-NP molecules and the catalyst surface is optimum, resulting in the best degradation efficiency [40, 41].

The decrease in the degradation efficiency under strong pH conditions may be due to the high concentration of $\cdot OH$. $\cdot OH$ reacts with $\cdot OH$ to yield H_2O_2 and HO_2 radicals or via radical–radical reactions. Our results are in accordance with literature [7].

In addition, in acidic conditions, $\{hk0\}$ surfaces of hematite can be reductively dissolved to produce Fe^{2+} adsorbed on the $\{001\}$ surfaces. These adsorbed Fe^{2+} ions (confined) would then reduce Fe^{3+} in the hematite, yielding an iron redox cycle where no net reduction occurs. These results can be considered as another reason for the formation of a confined ferrous ions Fenton system, increasing the photocatalytic activity [42].

Effect of Fe_2O_3 concentration The photodegradation efficiency of many pollutants is a function of the amount of photocatalyst used. The effect of this parameter on 4-NP removal was studied over the concentration range of 0.025–0.75 g/L, maintaining the other parameters constant. The destruction yield was highest at 0.025 g/L, decreasing thereafter (Fig. 6). This may be explained by agglomeration of nanoparticles (Fe_2O_3 and TiO_2) at high concentration of catalysts (>0.25 g/L), decreasing the accessible surface-active sites [43]. So, the overall number of photons that can reach catalyst particles and the production of $\cdot OH$ radicals are decreased with increasing catalyst loading [44–46].

These results confirm the efficiency of the heterogeneous process to eliminate pollutants over a wide pH range with much less iron loss than in the homogeneous Fenton process [47].

Effect of initial concentration of 4-NP The influence of the initial concentration of 4-NP on the photocatalytic degradation rate was investigated over the concentration range of 10–40 mg/L. The experimental results are illustrated in Figs. 7 and 8. The

Fig. 6 Effect of $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ on degradation of 4-NP ($[\text{4-NP}] = 20 \text{ mg/L}$; $[\text{TiO}_2] = 0.025 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3$; $V: 300 \text{ mL}$)

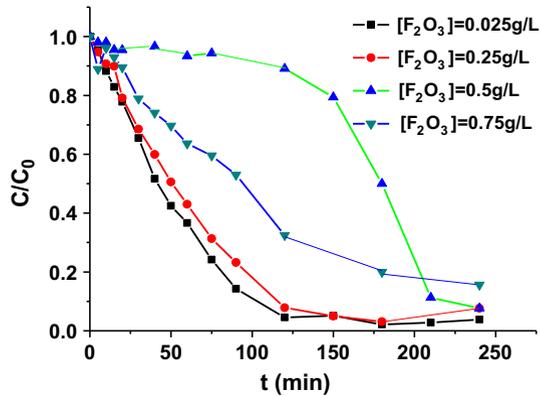
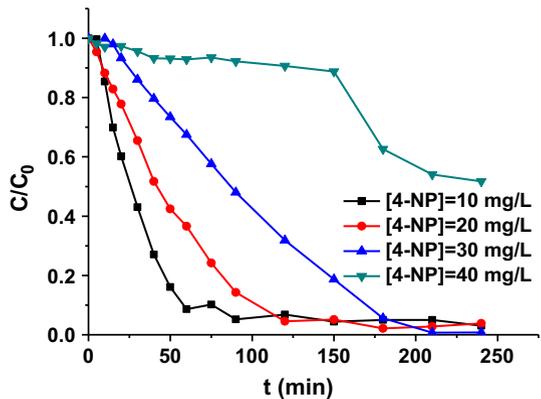


Fig. 7 Effect of [4-NP] on degradation of 4-NP ($[\text{TiO}_2] = 0.025 \text{ g/L}$; $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 0.025 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3$; $V: 300 \text{ mL}$)



dependence of the photodegradation yield of 4-NP on the initial concentration may be based on the fact that the degradation reaction occurs on TiO_2 and Fe_2O_3 particles as well as in solution. On the surface of catalyst particles, the reaction occurs between $\cdot\text{OH}$ radicals generated at active OH^- sites and 4-NP molecules from solution. When the initial 4-NP concentration is low, the transfer rate plays an important role [48, 49]. However, increase in the 4-NP concentration can saturate the catalyst active sites, leading to reduction in the catalyst activity to generate $\cdot\text{OH}$ and finally decreasing the degradation efficiency [50, 51]. Furthermore, at higher pollutant concentration, an important amount of UV light may be absorbed by 4-NP molecules rather than the catalyst [7, 52].

According to previous study, the kinetic behavior of the photocatalytic reaction obeys pseudo-first-order kinetics. To confirm this speculation, $\ln C_0/C$ should be plotted as a function of irradiation time [44]. To enable an exact comparison between k values as a function of different parameters, all curves were plotted for 60 min irradiation time. As can be seen from the values in Fig. 8, the rate constant k decreased from 0.030 to 0.001 min^{-1} with increasing 4-NP concentration. This finding indicates that the degradation kinetics of 4-NP is indeed pseudo-first order.

Fig. 8 Pseudo-first-order plots for photocatalytic degradation of 4-NP using different initial concentrations of the compound

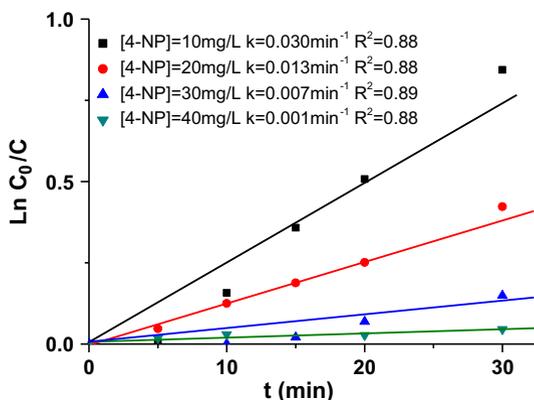
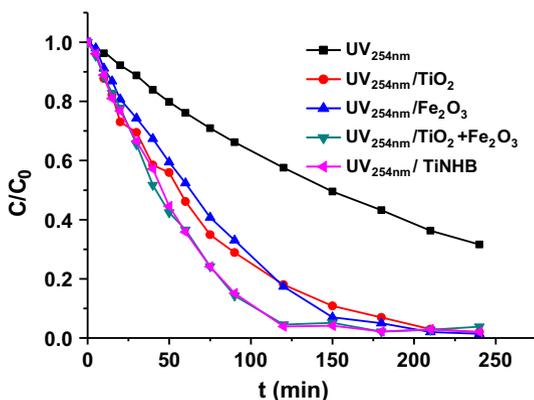


Fig. 9 Removal of 4-NP in various processes ([4-NP] = 20 mg/L; [TiO₂] = 0.025 g/L; [Fe₂O₃] = 0.025 g/L; [TiNHB] = 0.025 g/L; pH: 3, V: 300 mL)



Photocatalytic activity of TiNHB nano hybrid under UV irradiation

To further confirm the photocatalytic activity of the TiNHB catalyst, the degradation of 4-NP as a model persistent organic pollutant was investigated in the UV/TiNHB process in comparison with the UV irradiation, UV/TiO₂, UV/Fe₂O₃, and UV/TiO₂ + Fe₂O₃ processes. The photocatalytic results are displayed in Fig. 9. It can be seen that, after irradiation for 180 min, about 93–95 % of the 4-NP had been destroyed in presence of TiO₂ or Fe₂O₃, while photolysis alone achieved only 69 % removal. Thus, the maximum degradation (98 %) of 4-NP was observed in the case of mixed or coupled semiconductors (TiO₂ + Fe₂O₃, TiNHB) [53]. On the other hand, the results show that the two curves for UV/Fe₂O₃ + TiO₂ and UV/TiNHB were superimposable. Therefore, the catalytic efficiency of both commercial Fe₂O₃ and TiO₂ powders was similar to that of the TiO₂/natural hematite-supported bentonite (TiNHB) nanoparticles. The photocatalytic properties for 4-NP degradation suggest that the as-prepared TiNHB nanoparticles have potential applications in water treatment. The catalytic process is mainly related to adsorption and desorption of molecules on the catalyst surface [54].

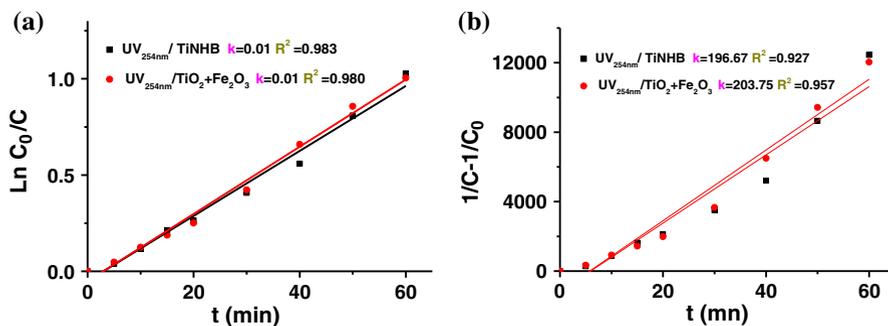


Fig. 10 Kinetic study of 4-NP photodegradation in various processes ([4-NP] = 20 mg/L; [TiO₂] = 0.025 g/L; [Fe₂O₃] = 0.025 g/L; [TiNHB] = 0.025 g/L; pH: 3, V: 300 mL): **a** pseudo-first-order model, **b** pseudo-second-order model

Table 1 Kinetic parameters of 4-NP photodegradation

	Pseudo-first order $\ln(C_0/C) = kt$		Pseudo-second order $(1/C - 1/C_0) = kt$	
	k_{app} (min ⁻¹)	R^2	k_{app} (min ⁻¹ L mol ⁻¹)	R^2
UV _{254nm} /TiNHB	0.01	0.983	196.67	0.927
UV _{254nm} /TiO ₂ + Fe ₂ O ₃	0.01	0.980	203.75	0.957

Based on the results reported by Gao et al. [5] and Li et al. [47], we propose the following mechanism for 4-NP photodegradation. The destruction process was initiated by adsorption of 4-NP onto the surface of the TiNHB catalyst in the dark. After irradiating the catalyst, valence-band (VB) electrons (e) of the catalyst are injected into the conduction band (CB), generating holes (h⁺) in the valence band and producing confined ferrous ions (Fe²⁺). Therefore, in this system, both homogeneous (confined Fe²⁺/H₂O₂) and heterogeneous catalysis occur to generate more ·OH available to attack 4-NP molecules [55].

The kinetics of 4-NP disappearance is presented in Fig. 10 and Table 1, with the correlation coefficients for each of the fit lines. As can be seen, the photocatalysis of 4-NP in both the UV/TiO₂ + Fe₂O₃ and UV/TiNHB processes was better fit by the pseudo-first-order model, with correlation coefficient of $R^2 = 0.98$. Thus, similar corresponding kinetic constants were obtained for 4-NP treated by the UV/TiO₂ + Fe₂O₃ or UV/TiNHB process (Table 1) [13].

Conclusions

Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) could be extracted from natural raw iron (NH) by a simple method and TiNHB catalyst successfully synthesized. Coupled TiO₂ + Fe₂O₃ was highly effective for photodegradation of 4-NP over a wide pH range with much less iron loss. Support on iron and titanium increased the specific surface area of TiNHB.

Photocatalytic degradation of 4-NP in aqueous $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ or TiNHB suspension followed pseudo-first-order kinetics.

The extracted Fe_2O_3 and synthesized TiNHB nanocrystallites are considered to be promising materials for use in the field of nanotechnological applications because of their simple separation, stable catalytic activity, and wide pH range.

References

1. X. Xu, Z. Liu, X. Zhang, S. Duan, S. Xu, C. Zhou, β -Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor: simultaneous determination of nitrophenol isomers. *Electrochim. Acta* **58**, 142–149 (2011)
2. J. Wu, X. Wang, H. Kang, J. Zhang, C. Yang, CuFe_2O_4 as heterogeneous catalyst in degradation of p-nitrophenol with photoelectron-Fenton-like process. *Int. J. Environ. Stud.* **71**, 534–545 (2014)
3. S. Peretz, O. Cinteza, Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **319**, 165–172 (2008)
4. K.P. Mishra, P.R. Gogate, Intensification of sonophotocatalytic degradation of p-nitrophenol at pilot scale capacity. *Ultrason. Sonochem.* **18**, 739–744 (2011)
5. Y. Gao, Y. Wang, H. Zhang, Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.* **178**, 29–36 (2015)
6. Z. Huang, P. Wu, Y. Lu, X. Wang, N. Zhu, Z. Dang, Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano- TiO_2 immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: a mechanism study. *J. Hazard. Mater.* **246–247**, 70–78 (2013)
7. A. Nezamzadeh-Ejehieh, M. Amiri, CuO supported clinoptilolite towards solar photocatalytic degradation of p-aminophenol. *Powder Technol.* **235**, 279–288 (2013)
8. M.V. Phanikrishna Sharma, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, TiO_2 supported over SBA-15: an efficient photocatalyst for the pesticide degradation using solar light. *Chemosphere* **73**, 1562–1569 (2008)
9. E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/ TiO_2 and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ photocatalysis. *Desalination* **252**, 46–52 (2010)
10. S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. *J. Environ. Manage.* **92**, 311–330 (2011)
11. M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, Comparison of solar TiO_2 photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: operational conditions, kinetics, and costs. *J. Water Process Eng.* **8**, 55–63 (2015)
12. S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2543–2554 (2014)
13. C.-Y. Kuo, H.-Y. Lin, Effect of coupled semiconductor system treating aqueous 4-nitrophenol. *J. Environ. Sci. Heal. A* **39**(8), 2113–2127 (2004)
14. N.M. Khalil, M.M.S. Wahsh, E.E. Saad, Hydrothermal extraction of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystallite from hematite ore. *J. Ind. Eng. Chem.* **21**, 1214–1218 (2015)
15. T.-W. Sun, Y.-J. Zhu, C. Qi, G.-J. Ding, F. Chen, J. Wu, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanosheet-assembled hierarchical hollow mesoporous microspheres: microwave-assisted solvothermal synthesis and application in photocatalysis. *J. Colloid Interf. Sci.* **463**, 107–117 (2016)
16. B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite. *Desalination* **235**, 276–292 (2009)
17. B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *C. R. Chim.* **12**, 762–771 (2009)
18. D. T. Sponza, R. Oztekin, 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

19. S. Kacha, Z. Derriche, S. Elmaleh, Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide. *Water Environ. Res.* **75**(1), 15–20 (2003)
20. O.B. Ayodele, B.H. Hameed, Synthesis of copper pillared bentonite ferric oxalate catalyst for degradation of 4-nitrophenol in visible light assisted Fenton process. *J. Ind. Eng. Chem.* **19**(3), 966–974 (2012)
21. J.P. Dhal, B.G. Mishra, G. Hota, Hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of ternary $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposite through cascade electron transfer. *RSC Adv.* **5**, 58072–58083 (2015)
22. J. Sundaramurthy, P. Suresh Kumar, M. Kalavani, V. Thavasi, S.G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, Superior photocatalytic behavior of novel 1D nanobraid and nanoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ structures. *RSC Adv.* **2**, 8201–8208 (2012)
23. S. Zhang, F. Ren, W. Wu, J. Zhou, L. Sun, X. Xiao, C. Jiang, Size effects of agnanoparticles on plasmon-induced enhancement of photocatalysis of $\text{Ag-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites. *J. Colloid Interf. Sci.* **427**, 29–34 (2014)
24. Z. Wu, H. Yu, L. Kuai, H. Wang, T. Pei, B. Geng, Cd Surchin-like microspheres/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CdS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles heterostructures with improved photocatalytic recycled activities. *J. Colloid Interf. Sci.* **426**, 83–89 (2014)
25. N.K. Chaudhari, M.S. Kim, T.S. Bae, J.S. Yu, Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles on vulcan carbon as an ultrahigh capacity anode material in lithium ion battery. *Electrochim. Acta* **114**, 60–67 (2013)
26. S. Dzwigaj, C. Arrouvel, M. Breyse, C. Geantet, S. Inoue, H. Toulhoat, P. Raybaud, DFT makes the morphologies of anatase- TiO_2 nanoparticles visible to IR spectroscopy. *J. Catal.* **236**, 245–250 (2005)
27. S. Guo, G. Zhang, Y. Guo, J.C. Yu, Graphene oxide- Fe_2O_3 hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants. *Carbon* **60**, 437–444 (2013)
28. J.A. Navio, C. Cerrillos, C. Real, Photoinduced transformation, upon UV illumination in air, of hyponitrite species $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ preadsorbed on TiO_2 surface. *Surf. Interf. Anal.* **24**(5), 355–359 (1996)
29. F.Z. Choumane, B. Benguella, Removal of acetamiprid from aqueous solutions with low-cost sorbents. *J. Desalin. Wat. Treat.* **57**(1), 419–430 (2016)
30. Z. Khodami, A. Nezamzadeh-Ejehieh, Investigation of photocatalytic effect of $\text{ZnO-SnO}_2/\text{nanoclinoptilolite}$ system in the photodegradation of aqueous mixture of 4-methylbenzoic acid/2-chloro-5-nitrobenzoic acid. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **409**, 59–68 (2015)
31. A. Nezamzadeh-Ejehieh, S. Khorsandi, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 937–946 (2014)
32. 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)
33. Y. Shen, Q. Zhao, X. Li, Y. Hou, G. Chen, Surface photovoltage property of magnesium ferrite/hematite heterostructured hollow nanospheres prepared with one-pot strategy. *Col. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **403**, 35–40 (2012)
34. Y. Gao, Y. Masuda, Z. Peng, T. Yonezawa, K. Koumoto, Room temperature deposition of a TiO_2 thin film from aqueous peroxotitanate solution. *J. Mater. Chem.* **13**, 608–613 (2003)
35. A. Nezamzadeh-Ejehieh, A. Shirzadi, Enhancement of the photocatalytic activity of ferrous oxide by doping onto the nano-clinoptilolite particles towards photodegradation of tetracycline. *Chemosphere* **107**, 136–144 (2014)
36. X. Li, Z. Huanga, Z. Liua, K. Diaoa, G. Fana, Z. Huanga, X. Tana, In situ photocalorimetry: an alternative approach to study photocatalysis by tracing heat changes and kinetics. *Appl. Catal. B* **181**, 79–87 (2016)
37. A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 557–572 (2014)
38. C. Colombo, G. Palumbo, A. Ceglie, R. Angelico, Characterization of synthetic hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles using a multi-technique approach. *J. Colloid Interf. Sci.* **374**, 118–126 (2012)
39. Y.-Q. Ji, L. Black, R. Koster, M. Janek, Hydrophobic coagulation and aggregation of hematite particles with sodium dodecylsulfate. *Col. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **298**, 235–244 (2007)
40. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **32**, 33–177 (2004)
41. H.R. Pouretedal, H. Motamedi, A. Amiri, Aromatic compounds photodegradation catalyzed by ZnS and CdS nanoparticles. *Desalin. Wat. Treat.* **44**, 92–99 (2012)

42. X. Huang, X. Hou, J. Zhao, L. Zhang, Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H_2O_2 decomposition energetic span. *Appl. Catal. B* **181**, 127–137 (2016)
43. S.-P. Sun, X. Zeng, C. Li, A.T. Lemley, Enhanced heterogeneous and homogeneous Fenton-like degradation of carbamazepine by nano- Fe_3O_4/H_2O_2 with nitrilotriacetic acid. *Chem. Eng. J.* **244**, 44–49 (2014)
44. A. Nezamzadeh-Ejehieh, E. Shahriari, Photocatalytic decolorization of methyl green using Fe(II)-o-phenanthroline as supported onto zeolite Y. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 2719–2726 (2014)
45. M. Bahrami, A. Nezamzadeh-Ejehieh, Effect of supporting and hybridizing of FeO and ZnO semiconductors onto an Iranian clinoptilolite nano-particles and the effect of ZnO/FeO ratio in the solar photodegradation of fish ponds waste water. *Mater. Sci. Semicond. Process* **27**, 833–840 (2014)
46. M. Amiri, A. Nezamzadeh-Ejehieh, Improvement of the photocatalytic activity of cupric oxide by deposition onto a natural clinoptilolite substrate. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **31**, 501–508 (2015)
47. X. Li, Y. Huang, C. Li, J. Shen, Y. Deng, Degradation of pCNB by Fenton like process using a-FeOOH. *Chem. Eng. J.* **260**, 28–36 (2015)
48. N. Assi, A. Mohammadi, Q.S. Manuchehri, R.B. Walker, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticle synthesized by a microwave-assisted combustion method and catalytic activity for the removal of ortho-nitrophenol. *Desalin. Wat. Treat.* **54**, 1939–1948 (2015)
49. N. San, A. Hatipoğlu, G. Koçtürk, Z. Çınar, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO_2 suspensions: theoretical prediction of the intermediates. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **146**, 189–197 (2002)
50. O.B. Ayodele, B.H. Hameed, Development of kaolinite supported ferric oxalate heterogeneous catalyst for degradation of 4-nitrophenol in photo-Fenton process. *Appl. Clay Sci.* **83–84**, 171–181 (2013)
51. A. Nezamzadeh-Ejehieh, Z. Ghanbari-Mobarakeh, Heterogeneous photodegradation of 2,4-dichlorophenol using FeO doped onto nano-particles of zeolite P. *J. Ind. Eng. Chem.* **21**, 668–676 (2015)
52. H. Zabihi-Mobarakeh, A. Nezamzadeh-Ejehieh, Application of supported TiO_2 onto Iranian clinoptilolite nanoparticles in the photodegradation of mixture of aniline and 2,4-dinitroaniline aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* **26**, 315–321 (2015)
53. C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, P. Gomathisankar, G. Manikandan, Enhanced phenol-photodegradation by particulate semiconductor mixtures: interparticle electron-jump. *J. Hazard. Mater.* **176**, 799–806 (2010)
54. X. Liu, K. Chen, J.-J. Shim, J. Huang, Facile synthesis of porous Fe_2O_3 nanorods and their photocatalytic properties. *J. Saudi Chem. Soc.* **19**, 479–484 (2015)
55. J. Zhang, L. Zhang, X. Li, S.-Z. Kang, J. Mu, Visible light photocatalytic activity of porphyrin tin (IV) sensitized TiO_2 nanoparticles for the degradation of 4-nitrophenol and methyl orange. *J. Dispersion Sci. Technol.* **32**, 943–947 (2011)

Résumé

Le 4-nitrophénol (4-NP) est largement utilisé dans l'industrie chimique; matière première pour les textiles et les teintures, précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, indicateur dans la synthèse des pesticides. Cette substance organique pénètre dans l'environnement par les eaux usées et agricoles ce qui entraîne des problèmes écologiques et sanitaires tels que: l'écotoxicité, méthémoglobinémie, carcinogénèse, immunotoxicité, etc....

Ce travail consiste en l'étude de l'élimination du 4-nitrophénol par des procédés photocatalytiques, sonochimiques et sonocatalytiques.

L'élimination du 4-NP, les concentrations de H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- ont été suivies par spectrophotométrie UV/Vis. L'identification des sous produits de la dégradation du 4-NP a été effectuée par HPLC. La minéralisation de ce polluant est valorisée par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). L'application du MOF-Ni en photocatalyse sert à éliminer 74% de ce polluant après 240mn de traitement. La synthèse d'un nouveau photocatalyseur à 75% de produits naturels, caractérisé par La DRX, l'IR, la B.E.T a permis l'obtention d'un rendement de la dégradation de 4-NP de 98% au bout de 180 mn d'irradiations UV_{254nm} .

Mots clés: 4-nitrophénol, élimination du 4-NP, sonochimie, photocatalyse.

Abstract

4-nitrophenol (4-NP) is widely used in chemical industry; raw material for textiles and dyes, precursor for the synthesis of phenetidine and acetophenetidine, indicator in the synthesis of pesticides. This species enters the environment by industrial and agricultural wastewater which causes ecological problems as: ecotoxicity, carcinogenetic...

This work consists in the study of the elimination of 4-nitrophenol by photocatalytic, sonochemical and sonocatalytic processes.

The elimination of 4-NP and H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- concentrations are followed by spectrophotometry and its mineralization (4-NP) by measure of the chemical oxygen demand (COD). The by-products identification of 4-NP degradation is carried out by HPLC. Application of Ni-MOF in the photocatalysis involves the remove of 74% of pollutant quantum after 240min of treatment. The synthesis of a new photocatalyst with 75% of natural products, characterized by XRD, IR and B.E.T can be destroy 98% of 4-NP after 180 minutes of UV_{254nm} irradiations.

Key words: 4-nitrophenol, elimination of 4-NP, sonolysis, photocatalysis.

4-nitrophénol(4-NP) كثير الاستعمال في الصناعة الكيميائي : مادة اولية في الدهون، منبه في صناعة الفينيتيدين والاسيطوفينيتيدين ومؤشر في صناعة المبيدات. هذه المادة المحيط عن طريق مياه الصرف الصحي والزراعي الذي بدوره يولد مشاكل بيئية وصحية مثل:

الغرض من هذا العمل هو دراسة تدهور 4-nitrophénol عن طريق عمليات الأكسدة المتقدمة الضوئية فوق البنفسجية والموجات فوق السمعية وتتبع هذه العمليات بالإضافة الى تراكيز الماء الاكسجيني النيترات والنيتريت بجهاز القياس الطيفي ويقاس تمعدنه بقياس الطلب الكيميائي على الأوكسجين. حددت طبيعة المواد المتشكلة هذا الملوث العضوي باستعمال جهاز HPLC. تطبيق MOF-Ni في مجال التفكيك الضوئي سمح بـ 74% 240 دقيقة من الاشعاع 75% من المواد الطبيعية سمح بتفكيك 98% 4-NP 180دقيقة من الاشعاع .

4nitrophenol، تدهور 4-NP التحفيز بالاشعة الضوئية فوق البنفسجي الموجات الصوتية فوق السمع.