

الملخص:

تم تنفيذ هذا العمل في مجال إزالة تلوث المياه الملوثة بواسطة مبيد أعشاب (2,4 ثنائي كلوروفينوكسيستيك) عن طريق عملية فنتون غير المتجانسة. والهدف من ذلك هو تحديد الظروف المثلى لتدهوره التي نقارنها مع أكسدة الملوثات النموذجية، أزرق الميثيلين والبرتقالي الميثيل. لهذا الغرض، تم استخدام راتنج 100H المشحونة بالحديد عن طريق التبادل الأيوني كمحفز لعملية فنتون. من ناحية، يوفر هذا النظام أداءً جيداً يمكنه الوصول إلى معدلات إزالة تصل إلى 97% لـ 2,4-D، و 99% لـ BM و 57% لـ OM. من ناحية أخرى، يظل هذا المحفز فعالاً بعد أربع دورات من الاستخدام بالإضافة إلى معدلات إطلاق حديد منخفضة. من المثير للاهتمام أن نلاحظ أن إضافة محفز كيميائي قد أبرز إمكانية استبدال الأشعة فوق البنفسجية، والتي تعد بديلاً لصورة فنتون غير المتجانسة مع تداعيات اقتصادية. **الكلمات المفتاحية:** فنتون، ثنائي كلوروفينوكسيستيك، الأكسدة المتقدمة، راتنج.

Abstract

This work was carried out in the field of treating contaminated water by 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid using heterogeneous photo Fenton reaction. This study treats the feasibility of oxidation of pollutant. Then, we determined the optimal conditions of its degradation, which we compared to the oxidation of pollutants models; methylene blue and methyl orange.

There for, Purolite 100H resin charged with iron ion was used as a catalyst for the Fenton process. In part, this process gives a remarkable catalytic performance that can reach a 97% removal rate for 2,4-D, 99% for BM and 57% for OM. On the other hand, this catalyst keeps its effectiveness in a four cycles of use, with a low leaching effects of an order of 2%.

It is interesting to note that the addition of a Fenton enhancer has highlighted the possibility of replacing UV irradiations, which is an alternative to the heterogeneous photo Fenton with economic repercussions.

Key words : Heterogeneous Fenton, Acid 2,4-Dichlorophenoxyacetic, Advanced oxydation, resin.

Résumé

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées synthétiquement par un herbicide (Acide 2,4- dichlorophénoxyacétique) par procédé photo Fenton hétérogène. L'objectif est donc de déterminer les conditions optimales de sa dégradation que nous comparons à l'oxydation de polluants modèles, le bleu de méthylène et le méthyle orange.

A cet effet, une résine Purolite 100H chargée en fer par échange ionique a été utilisée comme catalyseur du procédé Fenton. D'une part, ce système donne de bonnes performances catalytiques pouvant atteindre des taux d'élimination de 97% pour le 2,4-D, 99% pour le BM et 57% pour le MO. D'autre part, ce catalyseur garde son efficacité après quatre cycles d'utilisation en dépit d'une faible lixivation de l'ordre de 2%.

Il est intéressant de noter que l'ajout d'un agent réducteur a mis en évidence la possibilité de remplacer les irradiations UV, ce qui constitue une alternative du photo Fenton hétérogène avec des répercussions économiques.

Mots clés : Fenton hétérogène, Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, Oxydation avancée, résine.

Dédicaces

A

Nos chers parents

Nos sœurs

Nos frères

Nos amis

Mohammed Et Tahar

Remerciements

Avant tout, nous remercions ALLAH, le tout puissant qui nous a donnés à la fois, le courage et la patience pour bien mener ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude en premier lieu, à notre promoteur Mr DJEBBAR Belkacem pour son accompagnement tout au long de la période de notre stage, pour son aide, son investissement scientifique et humain et tous les efforts inestimables fournis de sa part pour notre bien être.

Nos chaleureux remerciements vont en second lieu, à notre Co-promotrice Pr. ARRAR, pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils, qui nous ont été toujours précieux.

Nous adressons nos remerciements aussi à l'ensemble du personnel du centre de recherche et de développement de l'électricité et du gaz qui nous ont été d'une aide précieuse.

Nous remercions les membres de jurys, Pr. Chergui en qualité d'examineur, ainsi que Pr. Belhaneche qui nous a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Merci pour le temps que vous avez consacré à juger ces travaux de thèse, à vos remarques constructives.

Nous témoignons toute notre gratitude à l'ensemble de nos professeurs de l'Ecole Nationale Polytechnique qui nous ont accompagnés durant toutes ces longues années d'études.

Nous remercions d'une façon très particulière nos parents pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ainsi que toute notre famille et nos amis(e).

Sans oublier, toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail.

En espérant que ce modeste travail soit à la hauteur et reflète ce que nous avons pu acquérir pendant la durée du projet.

ADJOU Nedjm Eddine et GHOZALI Tahar

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction:	10
Chapitre I: partie bibliographique	13
1. Pollution de l'eau	14
2. Origines de la pollution	14
3. Produits organiques persistants	15
3.1. Définition	15
3.2. Caractéristiques de certains POPs	16
4. Traitements des eaux contaminées par les POPs	19
4.1. Procédés biologiques	19
4.2. Procédés physico-chimique	20
4.3. Procédés d'oxydation avancée	20
4.4. Procédés Fenton	31
Chapitre II : Matériels et méthodes d'analyses	38
1. Produits chimiques	39
2. Dispositif expérimental	39
3. Catalyseur	40
4. Milieu réactionnel	40
5. Protocole opératoire	40
6. Caractéristiques des polluants	41
5. Méthodes d'analyse	42
5.1. Dosage par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	42
5.2. Dosage par carbone organique total (COT)	43
5.3. Dosage du fer par orthophenantroline	43
5.4. Dosage du BM et MO par spectrophotométrie	43
5.5. Mesure du pH	43
5.6. Analyse MEB	43
Chapitre III : résultats et interprétations	44
1. Caractérisation de la résine	45
1.1. Test d'adsorption	45
1.2. Analyse MEB-EDS	45

2. Traitement du 2,4-D	48
2.1. Adsorption du 2,4-D sur résine.....	48
2.2. Dégradation du 2,4-D par oxydation photo Fenton.....	48
2.3. Dégradation d'autres polluants par photo Fenton	61
Conclusion.....	63
Références bibliographiques	66
Annexes.....	75

Liste des figures

Figure I.1 : Classification des rayonnements.

Figure I.2.a : Schéma réactionnel de la photochimie directe.

Figure I.2.b : Schéma réactionnel de la photochimie directe.

Figure I.3 : Le principe de la phototocalyse.

Figure III.1.a : résine PC100H ordinaire.

Figure III.1.b : Catalyseur PC100H-Fe³⁺ avant réaction.

Figure III.2 : Influence du pH sur la dégradation du 2,4-D.

Figure III.3 : Influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du 2,4-D.

Figure III.4 : Influence de la masse du catalyseur sur l'élimination du 2,4-D.

Figure III.5 : Influence de la concentration de polluant.

Figure III.6 : Influence du recyclage du catalyseur sur la dégradation du 2,4-D.

Figure III.7 : Catalyseur PC100H-Fe³⁺ après réaction (quatre cycles d'utilisation).

Figure III.8 : Influence de l'hydroxylamine la dégradation du 2,4-D.

Figure III.9 : Influence de la lumière UV sur l'oxydation du 2,4-D.

Figure III.10 : Dégradation de polluants par procédé photo Fenton.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les potentiels d'oxydation de différents oxydants.

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients dans la photocatalyse hétérogène.

Tableau II.1 : Produits chimiques.

Tableau II.2 : Quelques propriétés physico chimique des polluants.

Tableau III.1 : Relargage du fer pour différents pH initiaux.

Tableau III.2 : Suivi du COT dans la dégradation du 2,4-D.

Liste des abréviations

°C	Degré Celsius
2,4-D	L'acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique
2,4-DCP	2,4-Dichlorophénol
BM	Bleu de méthylène
COT	Carbone organique total
DAD	Barrette de diodes
DBO₅	Demande biochimique en oxygène à cinq jours
DCO	Demande chimique en oxygène
FC	Fenton Conventionnel
FL	Fenton-like
FM	Fenton modifié
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
MO	Méthyl orangé
OMS	Organisation mondiale de la santé
ONU	Organisation des nations unies
PBDE	Polybromodiphényléther
PCB	Polychlorobiphényles
POA	Procédé d'oxydation avancée
POC	Pesticides Organochlorés
US	Ultrason
USEPA	Agence Américaine de protection de l'environnement
UV	Ultraviolet
VIS	Visible

Introduction

Introduction:

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés.

Il existe une grande disparité dans le monde par rapport à l'accès à l'eau. Selon l'ONU, un habitant sur cinq n'a pas accès à l'eau potable et ceci est due, en partie, à la pollution de nature biologique ou chimique qui croît avec l'intensification et la diversification des industries auxquelles on assiste depuis les 50 dernières années (**Haddou, 2010**). Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs sont à l'origine de la pollution des eaux de surfaces et souterraines.

Les contaminants organiques dans les eaux constituent une menace sérieuse pour l'écosystème en raison de leur nature toxique, leur persistance et caractère réfractaire et leurs impacts sur l'homme et l'environnement. Plusieurs produits chimiques tels que les aromates chlorés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pesticides, les herbicides sont considérées comme perturbateurs du système endocrinien, toxiques et agents dangereux. Un grand nombre de ces polluants organiques sont réglementés par l'USEPA (Agence américaine de protection de l'environnement) et leur élimination de l'eau contaminée est hautement prioritaire d'où la nécessité de développer des traitements appropriés et efficaces pour l'enlèvement des ces contaminants et à moindre coût (**Dionysiou et al.,2005**).

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les procédés d'oxydation avancée (POAs), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques persistantes. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, eau et autres ions minéraux (**Saidi, 2013**).

Les développements récents dans le domaine du traitement des eaux ont permis une amélioration des procédés d'oxydation par l'application des méthodes catalytiques et photochimiques.

L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité de l'oxydation d'un polluant réfractaire, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique par procédé photo fenton en phase hétérogène et de déterminer les conditions optimales de sa dégradation que nous

comparons à l'oxydation de polluants modèles, le bleu de méthylène et le méthyl orange.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres:

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur les produits organiques persistants et leurs propriétés physico-chimiques, leur impact sur l'environnement, ainsi que les différentes études antérieures réalisées dans ce domaine. On abordera également les différents procédés d'oxydation avancée et plus particulièrement l'oxydation photo Fenton.

Le deuxième chapitre traite de l'ensemble des méthodes expérimentales et des différentes techniques analytiques adoptées ainsi que du matériel utilisé pour l'élaboration de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions sur l'élimination de l'acide 2,4-dichlorophoxyacétique par le procédé photo Fenton et l'influence des différents paramètres régissant l'oxydation à partir de la détermination des teneurs résiduelles. Une comparaison des résultats de dégradation de l'acide 2,4-dichlorophoxyacétique avec deux polluants modèles, que sont le bleu de méthylène et le méthyl orange sera discutée.

Enfin, nous terminons par une conclusion portant les principaux résultats et les perspectives à donner à ce travail.

Chapitre I:

Partie

bibliographique

Chapitre I: partie bibliographique

L'homme est en grande partie responsable de la pollution des eaux et des différents écosystèmes. En effet, pour répondre à ses besoins sans cesse croissants, il a synthétisé toutes sortes de molécules de plus en plus complexes, tels les médicaments, les produits phytosanitaires, les plastifiants, les huiles, les hydrocarbures, etc qui sont à l'origine de la pollution. Malgré les mesures prises pour le traitement des différents rejets, certains contaminants se retrouvent dans les eaux usées épurées des stations d'épuration (STEPS), les eaux de surface et souterraines ... Il s'agit de composés soit à l'état de trace ou non, difficilement voire non dégradables, tels les résidus de médicaments, les huiles minérales, les résidus de pesticides, les métaux, les hydrocarbures halogénés, ... qui constituent une menace pour l'environnement.

1. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est l'altération de ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques générée par l'homme et ses différentes activités. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, la flore et la faune terrestre.

2. Origines de la pollution

Selon l'origine de la pollution, qu'elle soit urbaine et domestique, agricole ou industrielle, on peut en déduire les différents polluants générés.

- **Pollution domestique et urbaine**

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces qui sont à l'origine de cette pollution. Les polluants présents dans les rejets domestiques et les eaux de lavage sont variés tels les matières en suspension, les graisses et huiles les détergents, ... Le flux déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et des habitudes des habitants.

- **Pollution agricole**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables des rejets de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois les composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, (nitrates, nitrites), les pesticides et les herbicides, ...

- **Pollution industrielle**

Les rejets industriels véhiculent différents polluants de nature organique et/ou inorganique dans certains sont très toxiques tels les métaux lourds, les hydrocarbures aromatiques polycyclique (HAPs), ...

Nous nous intéresserons en particulier à la pollution par les composés organiques majoritaires et plus précisément aux polluants réfractaires introduits dans l'environnement.

La dangerosité de ces polluants, connus sous l'appellation de produits organiques persistants et l'augmentation de leurs teneurs dans les eaux, les sédiments et les organismes aquatiques suscite un intérêt grandissant pour leur élimination.

3. Produits organiques persistants

Au cours des quatre dernières décennies, un intérêt particulier s'est porté sur les définitions et effets environnementaux des polluants organiques persistants (POPs) ou réfractaires.

3.1. Définition

Le terme polluants organiques persistants regroupe une très large gamme de substances organiques issues de l'agriculture ou de l'industrie, tels les dioxines, les furanes, le DDT, l'aldrine, le chlordane, la dieldrine, le toxaphène, l'hexachlorobenzène, les polychlorobiphényles (PCBs), ... qui ont des origines diverses et des propriétés physico-chimiques différentes. Les POPS sont très résistants à la dégradation naturelle pouvant s'accumuler et induire des effets très toxiques:

Ils sont définis par leurs :

- **Toxicité** : les POPs présentent un ou plusieurs effets nuisibles prouvés sur la santé humaine et l'environnement. On peut citer l'exemple des polychlorobiphényles (PCBs) qui peuvent entraîner à court terme une chloracnée (irritation de la peau), des troubles oculaires (irritations et sécrétion), des troubles hépatiques, des problèmes pulmonaires et des troubles nerveux, tandis que les polybromodiphényléthers (PBDEs) portent atteinte à la santé humaine à travers l'atteinte du système endocrinien, l'hépatotoxicité, l'hyperplasie thyroïdienne, la neuro-toxicité, des effets cancérigènes et mutagènes.

Par ailleurs, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont considérés comme étant cancérigènes et mutagènes, ils sont impliqués dans les cancers du scrotum, de l'œsophage, de l'estomac, de la vessie et des poumons (Alexia, 2016).

- **Persistance dans l'environnement** : ce sont des molécules qui résistent aux dégradations biologiques naturelles. La demi-vie de ces substances dans l'eau est supérieure à deux mois, ou que leur demi-vie dans le sol et les sédiments est supérieure à six mois (Harrad, 2001).
- **Bioaccumulation** : inhalées ou ingérées, les molécules s'accumulent dans les tissus vivants (cerveau, foie, tissu adipeux). Leur quantité s'accroît tout au long de la chaîne alimentaire et peut se transmettre à la descendance par le lait et par les œufs (Loizeau, 2014).
- **Transport**: ces molécules ont tendance à se déplacer sur de très longues distances et se déposer loin des lieux d'émission. La pression de vapeur de la substance est inférieure à 1000 Pa et sa demi-vie est supérieure à deux jours (Harrad, 2001).

Les POPs peuvent être générés de manière intentionnelle et industrielle (pesticides, huiles, HAPs, ...) et de manière non intentionnelle durant la combustion à l'air libre ou l'incinération des déchets ou la combustion de biomasses (feux de forêts, feux domestiques) ou au cours de certains processus industriels comme la production de substances chimiques, de métaux, de textiles, de céramique ainsi que la production artisanale de briques (Loizeau, 2014).

3.2. Caractéristiques de certains POPs

Bien que la structure et les propriétés physico-chimiques de chacun des POPs soient différentes, on peut grouper un certain nombre d'entre eux:

Polychlorobiphényles

Le terme de PCBs (polychlorobiphényles) désigne une famille de composés de synthèse organochlorés, de haut poids moléculaire et de formule chimique $C_{10}H_{10-x}Cl_x$. Le groupe des PCB comprend 209 congénères, qui se distinguent par le nombre d'atomes de chlore fixés sur la molécule et par leur position sur le noyau biphényle. Ce sont des composés semi-volatils, hydrophobes.

Les PCBs peuvent être répartis dans l'atmosphère en phase gazeuse et particulaire. Ils sont omniprésents dans l'environnement, et n'épargnent pas les régions arctiques, où ils

ont été détectés dans l'air, l'eau, le sol, ainsi que dans des organismes vivants. De manière générale, la stabilité, la persistance et la toxicité des congénères des PCBs augmentent avec le degré de chloration (**Ounnas, 2011**).

Pesticides Organochlorés

Les Pesticides Organochlorés (POCs) sont des composés organiques obtenus par la chloration de différents hydrocarbures insaturés. Ce sont parmi les plus anciens pesticides organiques de synthèse mis sur le marché. Les POCs, caractérisés par une faible solubilité dans l'eau, se dégradent lentement dans l'environnement et ont tendance à s'accumuler dans les organismes (**Lauzent, 2018**).

La plupart des effets nocifs des pesticides pour l'environnement viennent de leur manque de sélectivité. Les êtres vivants absorbent les pesticides et leurs produits de dégradation principalement via l'ingestion, le contact dermique et l'inhalation (**Lauzent, 2018**).

Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont une famille de composés de structure moléculaire comprenant au moins deux cycles aromatiques condensés. Ces molécules sont planes, rigides, non polaires et non halogénées. Dans les années 80, l'USEPA a classé 16 HAPs dans sa liste des polluants prioritaires. La persistance et l'hydrophobie des HAPs augmentent avec le nombre de cycles aromatiques, tandis que leur solubilité et leur volatilité diminuent. Leur génotoxicité augmente considérablement avec leur poids moléculaire (**Alexia, 2016**).

Les HAPs, qui sont naturellement présents dans les combustibles fossiles, se retrouvent dans tous les compartiments de l'écosystème terrestre. Les origines naturelles de ces composés sont extrêmement variées : feux de forêt, activité volcanique, processus géochimiques, etc. Cependant, une quantité importante de ces composés est d'origine anthropique et résulte notamment des procédés de pyrolyse ou de combustion utilisés dans l'industrie, les transports ou le chauffage (**Ounnas, 2011**). En général, les HAPs à deux ou trois cycles se retrouvent davantage dans l'atmosphère, tandis que les HAPs à quatre cycles et plus se répartissent différemment entre les phases gazeuse et particulaire. La durée de séjour de ces HAPs dans l'atmosphère et leur transport à longue distance dépendent de la dimension des particules sur lesquelles ils sont adsorbés, ainsi que des conditions climatiques (**Ounnas, 2011**).

Polybromodiphényléthers

Les polybromodiphényléthers (PBDEs) sont des éthers aromatiques bicycliques très lipophiles de formule chimique $C_{12}H_{10-x}Br_xO$. Ils sont très persistants, avec une forte capacité d'adsorption sur les particules.

Il existe 209 congénères différents. La classification des PBDEs selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) s'appuie sur le nombre et la position des atomes de brome sur le cycle. Les PBDEs constituent un groupe d'ignifugeants chimiques et entrent dans la fabrication des pièces automobiles, sous-tapis, mousse d'ameublement et équipement électronique comme retardateurs de flammes (**Ounnas, 2011**).

4. Traitements des eaux contaminées par les POPs

Les procédés et les technologies actuellement disponibles pour le traitement des eaux usées ou industrielles sont très variés. Ils englobent les procédés biologiques, physico chimiques et d'oxydation avancés selon la nature et la teneur en polluants et les normes exigées et les concentrations maximales admissibles.

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines avec un rapport DBO₅/DCO supérieur à 0,5 (**Arouche et Touil., 2018**). Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur des effluents industriels en raison de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité des composés organiques réfractaires pour des rapports DBO₅/DCO inférieurs à 0,2. Dans ce cas, la meilleure approche est de prétraiter partiellement ces effluents par des technologies d'oxydation ou de procéder à des traitements combinés.

Depuis les 40 dernières années la nécessité de nouveaux systèmes de traitement des eaux s'est imposée et une attention particulière s'est portée sur les procédés d'oxydation avancée. Ils représentent un complément ou une alternative aux techniques existantes comme la floculation, la précipitation, l'adsorption, l'osmose inverse, la combustion et les procédés biologiques (**Sarria, 2003**).

Un intérêt particulier sera porté sur le procédé Fenton qui fait l'objet de notre étude.

4.1. Procédés biologiques

Ces procédés mettent à profit l'activité de certaines microorganismes (bactéries, champignon, ...) à dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou à les minéraliser lorsque ces molécules présentent un minimum de biodégradabilité et une faible toxicité. Dans certains cas, ce sont des adaptations de souches ou des microorganismes spécifiques qui sont utilisés. Toutefois, ces procédés requièrent des temps de traitement très lents et des rendements d'élimination assez faibles.

Pour cela, ces procédés biologiques peuvent être couplés à d'autres procédés d'oxydation chimiques (oxydation chimique suivie d'une oxydation biologique, oxydation biologique suivie d'une oxydation chimique ou oxydation combinée chimique et biologique).

Van Aken et al.(2017) ont étudié la dégradation du 2,4-dichlorophénol par couplage d'un procédé de biodégradation avec ozonation et ont obtenu un taux d'élimination de 94% après deux mois de traitement et adaptation de souches

4.2. Procédés physico-chimique

Plusieurs procédés basés sur la séparation d'un ou plusieurs composés de l'effluent, sont employés. Ces procédés sont le plus souvent utilisés en tant que pré ou post-traitement. C'est davantage une concentration ou un transfert de polluants d'une phase à une autre qu'une élimination de ces derniers. A titre d'exemple, **Baup et al. (2000)** ont atteint un taux d'élimination de 95% de l'atrazine dans un temps de 24 heures par l'adsorption par charbon actif. Outre l'adsorption, la filtration sur membrane (**Chang et Kim, 2005**) et le stripping (**Tsai et al.,1981**) sont utilisés pour la remédiation des eaux contaminées par les POPs.

4.3. Procédés d'oxydation avancée

Pour palier au problème de dégradation des POPs, de nouveaux procédés de traitement ont émergé, en particulier les techniques d'oxydation avancée qui ont progressivement fait leur preuve dans l'élimination des molécules organiques récalcitrantes.

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) impliquent la formation «in situ» de radicaux hautement réactifs (radical hydroxyle OH^\bullet en particulier), en quantité suffisante pour assurer le traitement de l'eau (**Glaze et al., 1987**). Les polluants sont transformés de façon ultime en dioxyde de carbone, eau et composées minéraux, ou réduits en intermédiaires, le plus souvent inoffensifs (acides carboxyliques) (**Goi, 2005**).

Les procédés d'oxydation radicalaires sont plus efficaces comparés aux autres procédés d'oxydation et susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux contaminées par les POPs. En effet, le radical OH^\bullet a un potentiel d'oxydation élevé (2,8 V) par rapport aux autres oxydants (Tableau I.1) et attaque la majorité des molécules organiques. Il se caractérise par une faible sélectivité, d'où son intérêt dans le traitement des eaux (**Glaze et al., 1987**).

Tableau I.1 : Les potentiel d'oxydation standards de différents couples d'oxydants.

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
OH [·]	2.8
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
HO ₂ [·]	1.70
MNO ₄ ⁻	1.67
ClO ₂	1.50
Cl ₂	1.36
O ₂	1.23

Les POAs offrent différentes possibilités pour la formation du radical hydroxyle. Nous pouvons distinguer les procédés d'oxydation en phase homogène (ozonation, peroxonation, réaction de Fenton conventionnel, ...) d'une part, et les procédés d'oxydation en phase hétérogène d'autre part.

4.3.1. Procédés d'oxydation en phase homogène

Ozonation (O₃)

L'ozone, puissant oxydant ($E^{\circ}=2.07V$) relativement instable dans l'eau, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (1). En phase aqueuse, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (2) et l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (3). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques par exemple ou par réaction indirecte des radicaux libres (Chiron et al.,2004).



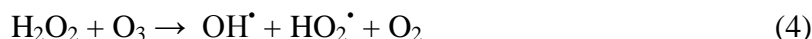


Le principal inconvénient de l'application de l'ozonation est son coût opératoire élevé dus à l'énergie électrique consommée, et la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques (**Boncz et al., 1997**). Par ailleurs, la solubilité de l'ozone dans l'eau (0,1 mM) et le transfert de masse sont des facteurs limitants (**Ride D.R., 1999**).

Certains composés demeurent réfractaires à l'oxydation directe par l'ozone, alors qu'ils sont susceptibles de réagir avec les radicaux OH^\bullet . Aussi, l'ozone est le plus souvent combiné, soit à une irradiation UV, soit au peroxyde d'hydrogène, soit à une combinaison des deux.

Peroxonation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (**Duguet et al., 1989**) :



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation, son efficacité reste limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation et dépend de nombreux paramètres tels le pH, la température, les réactions parasites consommant les OH^\bullet et le type de polluant (**Hernandez et al., 2002**). La peroxonation et l'ozonation ont l'avantage de pouvoir être utilisées dans le cas d'eau à forte turbidité (eau de surface).

Procédé Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux (5) (**Haber et Weiss, 1934**)



Sonochimie

L'utilisation des ultrasons pour activer les réactions chimiques est de plus en plus considérée. La propagation des ondes acoustiques dans le milieu aqueux génère des mouvements vibratoires. et la formation de bulles de cavitation. Ces bulles peuvent s'élargir soudainement puis disparaître violemment en relâchant une grande quantité

d'énergie qui peut être exploitée pour favoriser une transformation chimique.

L'application des radiations ultrasons (US) est utilisée pour la dégradation d'une grande variété de substances organiques, tels les composés aromatiques, les colorants et les composés phénoliques (**Benatti et al., 2006 ; Molina et al., 2006**).

Pour augmenter l'efficacité du procédé et réduire le temps de réaction, une combinaison des rayons US avec d'autres oxydants comme O₃ et H₂O₂ est préconisée (**Molina et al., 2006**).

Svitelska et al (2004) ont obtenu en présence du peroxyde d'hydrogène à 0.05M et une fréquence de 20 kHz et, une réduction de 94 et 77% en composés phénoliques et du COT à un pH de 12 et à 50°C.

Radiolyse

Des espèces HO[•], H[•], sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon-γ) dans les solutions à traiter (**Karpel et al., 1998**). La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H₂O) ou du phénomène d'ionisation.

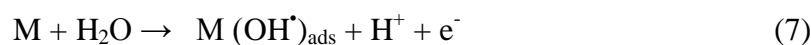


Procédés électrochimiques

Ces procédés permettent d'éliminer la pollution organique avec des quantités de réactifs en produisant le radical OH[•] par voie électrochimique (**Dirany et al., 2010**). Les radicaux hydroxyles sont produits soit directement par oxydation anodique, soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans ce cas, il s'agit d'un couplage de la réaction de Fenton et l'électrochimie (**Özcan et al., 2009**).

a.Oxydation Anodique

Elle est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés OH[•] sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau (**Gallard et al., 1999**).



où M désigne le matériau de l'anode et M(OH[•]) le radical hydroxyle adsorbé sur la surface de l'anode. Le radical hydroxyle hétérogène M(OH[•]) est un agent oxydant très puissant et capable d'oxyder les substances organiques jusqu'à la minéralisation totale (**Feng et al., 2013**). Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour

les applications de dépollution (Tarr M.A., 2003). Ainsi, l'efficacité est étroitement liée à la nature (Platine, diamant dopé au bore(DDB), RuO₂, IrO₂,...) à la fois des électrodes (de l'anode principalement) et des conditions d'électrolyse.

b.Electro Fenton

Elle est basée sur la génération des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel à partir des réactifs formés par électrochimie.

Procédés photochimique

Les rayonnements ultraviolets (UV) sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls (notamment en désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques, (principalement peroxyde d'hydrogène et ozone), des catalyseurs ou les deux simultanément.

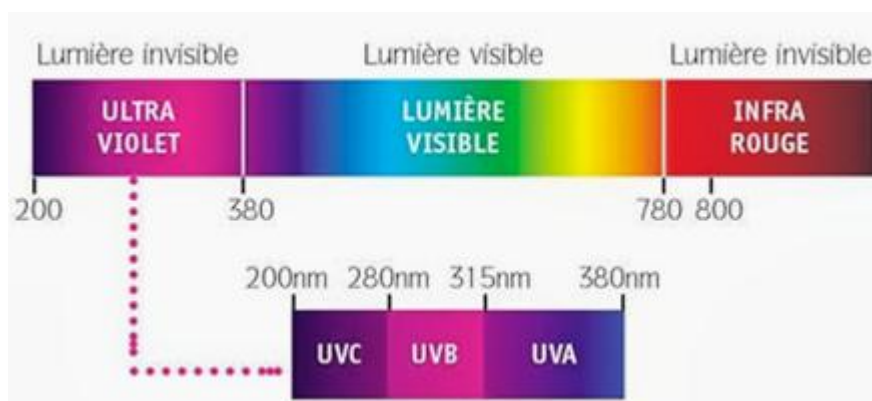


Figure I.1 : Classification des rayonnements

La Figure I.1 montre que la classification des rayonnements en fonction de longueur d'onde, l'infrarouge se situe à des longueurs d'ondes supérieures à 780 nm, alors que le visible se situe pour des longueurs d'onde de 400 nm à 780 nm. Les UV sont présents pour des longueurs d'onde entre 100 et 400 nm, alors que les rayons X se situent dans un domaine de longueur d'onde inférieure à 100 nm.

Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en UV-A (400-315 nm), UV-B(315-280 nm), UV-C (280-200 nm) et UV vacuum (200-100 nm).

A partir d'une longueur d'onde inférieure à 380 nm (dans la zone UV-A), le rayonnement UV peut activer les réactions photo catalytiques. Les UV-B et UV-C peuvent être utilisés dans le domaine de la désinfection de l'eau et de l'air.

Une molécule ne peut être excitée que lorsqu'elle absorbe dans le domaine de l'émission lumineuse, ce qui explique la sélectivité des réactions photochimiques. Ainsi, il résulte de l'interaction entre la matière et l'irradiation lumineuse, deux types de réaction photochimiques directes ou indirectes

Réactions photochimiques directes

Dans le cas de réactions directes, la molécule M passe à l'état excité M* (instable). pour ensuite former des produits soit directement, soit en réagissant avec d'autres molécules tel que illustré dans le schéma.

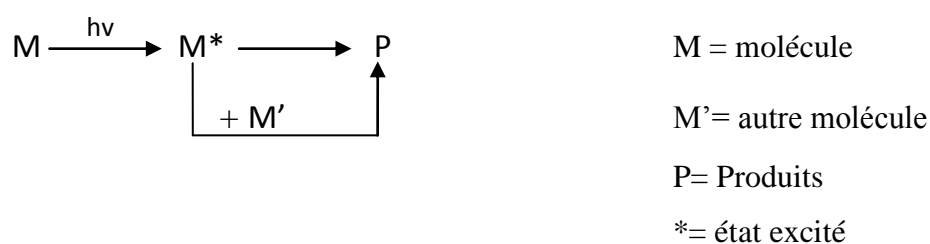


Figure II.2.a : Schéma réactionnel de la photochimie directe

Réactions photochimiques indirectes :

Ces réactions mettent en jeu l'excitation des molécules S dites sensibilisateurs, qui s'avèrent plus sensibles aux rayonnements que la molécule à dégrader M. Par la suite, les sensibilisateurs excités réagissent avec les molécules cibles M pour former suivant le même principe de réactions photochimiques directes tel que illustré dans le schéma.

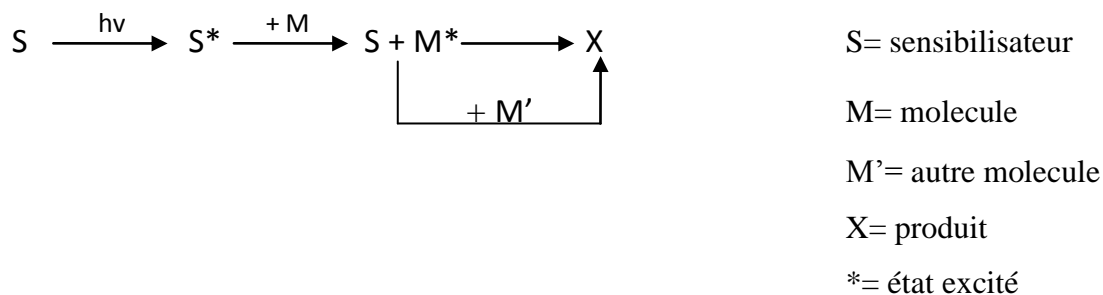


Figure II.2.b : Schéma réactionnel de la photochimie indirecte

Les principaux procédés photochimiques en phase homogène sont :

a. Photodissociation directe (UV)

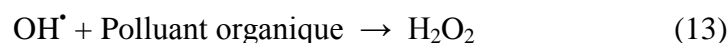
Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250\text{nm}$). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photo excitation initiale (8) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (9 et 10) (Miller et al., 1988).



Le traitement des polluants organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts de fonctionnement très élevés, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.

b. Photolyse de l'ozone (UV/O₃)

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H₂O₂ (11) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (12). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux OH[•] (13) (Pignatello, 1992).



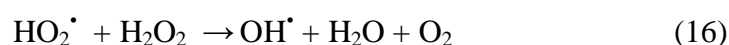
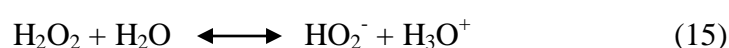
L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (Miller et al., 1988). Aux inconvénients de l'ozonation, s'ajoute les limitations de l'irradiation suivant les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, le type de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayons de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante (Tang et Huang, 1996).

c. Photolyse du H₂O₂(UV/H₂O₂)

La photo décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV (Sauleda et al., 2001; Venkatadri et al., 1993).

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 380nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO₂[•]) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H₂O₂).

A 254nm, les coefficients d'extinction molaire de HO₂⁻ et de H₂O₂ sont respectivement égaux à 240 L/mol.cm et 18,6 L/mol.cm



La photolyse du H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application est moins complexe, mais son efficacité est moindre du fait des faibles coefficients d'extinctions UV de ce dernier.

Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu tels la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux OH[•] (Legrini et al., 1993).

d. Photo Fenton :

L'irradiation dans ce système permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. Ceci est dû à un recyclage du Fe²⁺ et à une production de radicaux plus efficace grâce à la photo réduction du Fe³⁺ (Hong et al., 1996).

4.3.2. Procédés d'oxydation en phase hétérogène :**Procédés photocatalytiques**

La dépollution catalytique en phase hétérogène est un procédé qui est développé rapidement dans l'ingénierie de l'environnement et qui utilise les semi-conducteurs comme l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de fer (Fe₂O₃), l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de zirconium (ZrO₂), ... en présence d'irradiations pour la minéralisation complète des polluants toxiques présents dans l'eau. Cette technique est basée sur

l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux qui accélère la réaction en faisant intervenir les paires électron/trou et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ce processus peut se décomposer en 5 phases indépendantes (Pignatello et Sun., 1996; Herrmann, 1999):

- 1- Transfert des molécules ou des réactifs disponibles dans la phase fluide vers la surface du catalyseur;
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif sur la surface du catalyseur;
- 3 - Réactions sur la phase adsorbée;
- 4 - Désorption des molécules produites;
- 5 - Dispersion de ces produits vers la phase fluide;

L'activation photocatalytique du semi-conducteur sous l'irradiation ultra-violette ou visible est illustrée sur la figure.

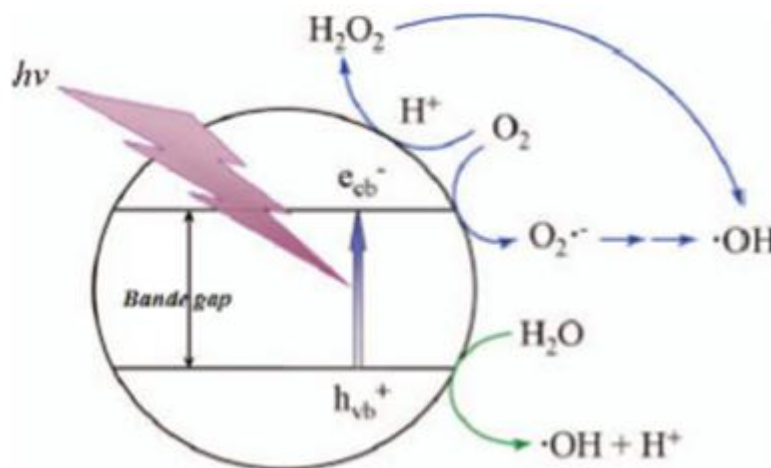


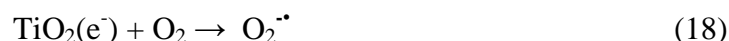
Figure 0I.3 : Le principe de la photocatalyse (Saidi, 2013)

L'oxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques (Hermann et al., 1999; Sarantopoulos, 2007). Ce dernier est très stable, non toxique avec de bon rapports performance-prix (Sarantopoulos, 2007).

L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation de paires électrons-trous (Tang et al., 1994).



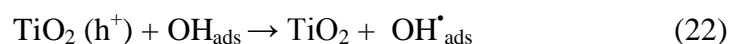
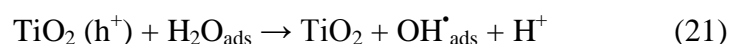
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire O^- :



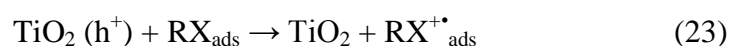
L'ion superoxyde O_2^- réagi avec H_2O pour donner OH^\bullet , OH^- et O_2 selon les réactions suivantes :



Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé en radical OH^\bullet selon les réactions suivantes (**Hoffmann et al., 1995**):



L'importance présentée par ces réactions dans la dégradation, se manifeste par une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface selon la réaction :



La photocatalyse avec TiO_2 peut être réalisée en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie. L'utilisation des supports catalytiques adsorbant (comme le charbon activé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de quelques micropolluants organiques (**Torimoto et al., 1996**).

Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

Comme tout procédé, la photocatalyse offre de nombreux avantages et inconvénients résumés dans le tableau **I.2**.

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène selon Sarantopoulos (2007).

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> -Technologie destructive. -Installation simple. -Faible consommation d'énergie. -Minéralisation totale de beaucoup de polluants organiques. -Pas de résidus polluants. -combinaison possible avec d'autres méthodes de décontamination. -Fonctionnement à température et pression ambiantes. -Catalyseur utilisé non toxique. -Efficace pour de faibles concentrations en polluants. -Technologie destructive non sélective. -Nécessité de récupération du catalyseur. 	<ul style="list-style-type: none"> -Inefficace pour les concentrations élevées en polluants.

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de la remédiation des eaux polluées, en particulier par les POPs (**Alahiane et al., 2013**). Certaines applications sont déjà arrivées au stade de pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont actuellement sur le marché. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée, des procédés solaires ont été mis en place. Ces études ont montré l'efficacité du procédé sur des familles de composés organiques très différentes telles les colorants, les pesticides (**Pichat et al., 2000**) et les hydrocarbures saturés ou insaturés et les phénols (**Qamar et al., 2006**).

Oxydation Fenton hétérogène

L'oxydation Fenton hétérogène est un processus se produisant à la surface des sites actifs métalliques. La plupart des auteurs considèrent que la décomposition de H_2O_2 suit un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en homogène (**Dulova et al., 2011**).

4.4. Procédés Fenton

4.4.1. Fenton conventionnel

Fenton décrivit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et du Fe nommé "réactif de Fenton", est un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques. **Haber et Weiss** en 1934 identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction de Fenton (5) (**Haddou, 2010**).

Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



La réaction entre le Fe^{3+} et H_2O_2 étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, le Fe^{2+} est grandement consommé dans ce système. En outre, la présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système dus à la possibilité de la réaction de H_2O_2 et du Fe^{2+} avec les radicaux hydroxyles formés.

Le procédé Fenton est très attractif pour le traitement des composés organiques du fait:

- Les radicaux hydroxyles produits dans l'équation 5 réagissent très rapidement;
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement;
- Les produits finaux de dégradation (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas une pollution supplémentaire.

Plusieurs facteurs affectent l'efficacité du procédé Fenton tels la concentration des réactifs et le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, le pH, ...

Goel et al. (2003) ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton (H_2O_2 / Fe^{2+}) pour la dégradation du naphthalène. Pour des concentrations relativement élevées de H_2O_2 (10 à

12mg H₂O₂/L) en présence de fer ferreux (30mg Fe²⁺/L), des taux d'élimination de 99 % et 96 % du naphthalène à des pH respectifs de 4,0 et 7,0 sont obtenus. En comparaison avec des concentrations relativement faibles de H₂O₂ (2 à 3mg H₂O₂/L), des rendements de dégradation sont relativement plus faibles 84 et 68 % respectivement pour les mêmes conditions de pH.

Le traitement des eaux par le procédé Fenton nécessite l'addition d'une quantité importante de peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux entraînant des coûts supplémentaires liés à l'addition de produits chimiques, la gestion des boues formées et la perte de catalyseur. Pour éviter d'avoir à précipiter le fer, des systèmes homogènes plus complexes ont été mis en place (procédés Fenton modifié) utilisant des ligands de type polyacrylonitrile en présence de catalyseurs Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ et Cu²⁺ (**Ishtchenko et al., 2003**) et aussi séparer facilement le catalyseur du système par filtration.

Electro-Fenton

Le procédé électro-Fenton génère, in situ, les réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles en utilisant l'énergie électrique. Le peroxyde d'hydrogène est produit par la réduction de l'oxygène dissous dans la solution, l'oxygène est fourni à la solution par barbotage de l'air comprimé. Quant aux ions ferreux, ils sont générés par la réduction simultanée des ions ferriques, introduits initialement dans la solution sur une cathode approprié en quantité catalytique (**Wang et al., 2005**).



Une fois le réactif de Fenton produit, c'est la réaction classique de Fenton qui a lieu dans le milieu homogène pour générer des radicaux OH[•] suivant la réaction de Fenton(5).

Les ions Fe²⁺ consommés par la réaction de Fenton (5) sont régénérés par voie électrocatalytique.

La réaction de Fenton électrochimique a déjà été appliquée avec succès pour la dégradation et la minéralisation de nombreux composés organiques variés tels que les chlorophénols, les produits phytosanitaires (insecticides, herbicides, fongicides), les polluants industriels (nitrophenols), benzène (**Brillas et al., 1995; Gozmen et al., 2003; Oturan et al., 2001**).

L'efficacité du procédé électro-Fenton est influencée par l'intensité du courant, la nature du catalyseur, le pH du milieu, la température, etc.

L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir et la cinétique de dégradation des composés organiques (**Chen et al., 2003**). du fait d'une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de la régénération de Fe^{2+} (**Gallard et al., 1999**). **Boye et al. (2002)** suggèrent la mise en œuvre de faibles valeurs de courant sur de courtes durées pour minéraliser le 2,4,5-T par le procédé électro-Fenton.

Des études ont montré que le fer donne les meilleurs résultats, comparé aux autres catalyseurs.

Photo Fenton

Le procédé photo-Fenton homogène est un couplage entre l'irradiation UV/ visible et la réaction Fenton (5). L'irradiation UV/visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH^{\bullet} par réaction de Fenton et réduit le Fe^{3+} (27) (**Hong et al., 1996**).



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en Fe^{2+} et H_2O_2 et de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 augmente plus la quantité de OH^{\bullet} produit s'accroît et par conséquent le taux de dégradation du polluant augmente (**Kang et al., 1999**).

Fenton modifié

Le procédé Fenton modifié repose sur la formation de complexes ferreux ou ferriques par l'ajout de ligands (chélates) capable de se lier au fer ferreux et ferrique ou autres additifs pour stabiliser le peroxyde d'hydrogène.

Les complexes du Fe^{2+} à ligand oxalate, citrate, phosphate, ... catalysent la génération de radicaux hydroxyles et permettent, en outre d'opérer à pH plus élevé par rapport au système Fenton classique (**Zepp et al., 1992**).

Sun et Pignatello., (1992) ont étudié la dégradation du pesticide 2,4-DCP par le peroxyde d'hydrogène et des complexes de Fe^{3+} à pH 6. Le mécanisme de la Fenton modifié est analogue à celui obtenue en absence de ligands. Le fer ferrique est réduit

en fer ferreux qui réagit avec H_2O_2 pour former le radical hydroxyle comme dans le cas du réactif de Fenton.

Les procédés utilisant le fer³⁺ complexé peut être accélérée par les radiations UV ou visible. Certains complexes ferriques (oxalate ou citrate) ne sont pas actifs à l'obscurité mais le deviennent en présence de lumière (**Waite, 2002**). Cette amélioration est due à la photolyse des complexes ferriques qui conduit à la formation de fer ferreux:



4.4.2. Fenton hétérogène

Pour palier au problèmes liées à l'application du procédé Fenton classique, d'autres procédés, phase hétérogène ont vu le jour. En effet, plusieurs études se sont aussi intéressées au recyclage du catalyseur par la mise en œuvre, soit de minerais de fer (**Moura et al., 2009**), soit de catalyseurs préparés en immobilisant le fer (sous forme d'oxyde le plus souvent) à la surface de supports poreux tel l'alumine et la silice (**Gemeay et al., 2003 ; Lim et al., 2006**), mais aussi de zéolithes (**Navalon et al., 2010**) ou de charbon actif (**Zazo et al., 2006**).

Fenton like

Le Fenton like est un procédé utilisant des catalyseurs hétérogènes à des pH au voisinage de la neutralité et parfois à des pH plus élevés. Les catalyseurs utilisés à cet effet sont, hormis le fer ferrique Fe^{3+} , les oxydes de fer natifs ou ajoutés (goethite, zeolite, ...), le fer zero (micro ou nanovalents) ou d'autres métaux de transition (**Chiew et al., 2011**).

Catalyse par le Fe^0

Le Fer zero (Fe^0) participe au cycle d'oxydation-réduction dans les procédés Fenton entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le Fe^0 est le précurseur du Fe^{2+} , dans une étape initiale proposée comme une réaction d'oxydation (29) (**Ortiz et al., 2012**).



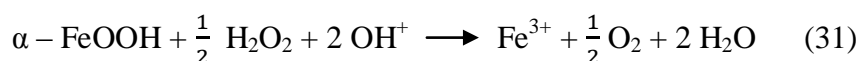
La réaction (29) serait suivie des étapes classiques correspondantes aux réactions de Fenton homogènes (5) et (24)

Son et al. (2008) ont étudié le mécanisme de dégradation de 1,4-dioxane par le procédé Fenton like utilisant le Fe^0 et les rayons UV et ont obtenu un taux de dégradation de 89%. Ils ont montré que l'irradiation accélère la réaction par l'oxydation de Fe^0 en Fe^{2+} schématisée par la réaction (30).



Catalyse par la goethite

La goethite ou hydroxyde de fer, est une espèce minérale, assez répandue et le principal constituant de la limonite (**Wu et al., 2012**). Dans le procédé goethite/ H_2O_2 , les ions ferreux sont générés par la dissolution de la goethite comme montré ci-dessous (**Dulova et al., 2011 ; Lioua et Lu, 2008**) :



Les ions ferreux, générés sur la surface de la goethite réagissent avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) (**Lu, 2000 ; Dulova et al., 2011 ; Lioua et Lu., 2008**).

Par conséquent, la goethite a été choisie en raison de son pouvoir catalytique éprouvé pour oxyder efficacement les composés organiques (**Lu, 2000**).

Lin et Gurol. (1998) supposent qu'aucune dissolution de goethite se produit et que toutes les réactions ont eu lieu à la surface de solide. Par conséquent, la formation des radicaux hydroxyles s'effectue par catalyse hétérogène.

Catalyse par zéolithe ou résine

Les surfaces spécifiques des zéolithes ou résines, qu'elles soient naturelles ou synthétique sont très importantes, pouvant aller jusqu'à quelques centaines de mètres carrés par gramme pour les zéolithes. Leurs capacités d'échange de cations vont jusqu'à plusieurs milliéquivalents par kilogramme. Elles ont une structure poreuse ouverte capable de recevoir un grand nombre de cations échangeables, y compris le fer (**Kušić et al., 2006 ; Tekbas et al., 2008**).

Les zéolithes et les résines contenant des métaux de transition (le plus souvent du fer) ont démontré leur capacité à catalyser le peroxyde d'hydrogène efficacement

pour l'oxydation d'une vaste gamme de polluants organiques (**Liou et al., 2004 ; Kušić et al., 2006**).

La plupart des auteurs considèrent que la décomposition de H_2O_2 suit un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en phase homogène (**Lin et Gurol, 1998**), se traduisent par la réduction des espèces Fe^{3+} chargés sur le support en Fe^{2+}

4.4.3. Facteurs influençant l'oxydation Fenton

Selon les différents procédés Fenton (phase homogène ou hétérogène), plusieurs paramètres affectent l'efficacité du traitement tels le pH, la concentration et la nature du polluant, les doses du catalyseur et d'oxydant,...

pH

En phase homogène, le pH optimal est de 3 (**Pignatello, 1992**) générant la précipitation du fer sous forme d'hydroxyde pour des pH supérieurs à 4. En dessous de 2,5, l'efficacité de la réaction diminue du fait, de la formation de complexes ferreux, l'inhibition de la régénération des ions ferreux, de l'augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des OH^\bullet par H_2O_2 et la formation d'ion oxonium H_3O^+ moins réactif vis-à-vis de Fe^{2+} que H_2O_2 (**Tang et Huang., 1996**).

En phase hétérogène, le pH affecte à la fois la charge de surface des particules du catalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader (**Guillard et al., 2003**).

Concentration initiale en polluant

Généralement les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. Au delà de cette valeur la concentration des sous-produits sera relativement élevée, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation.

Concentration en catalyseur

Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut être obtenue en augmentant la concentration des deux réactif (**Brillas et al., 2006**). Au delà d'une certaine concentration, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène peuvent se comporter comme des pièges à radicaux et limiter l'efficacité du procédé (**Brillas et al., 2008**). En

outre, le système évolue vers une pollution secondaire par précipitation de fer ferrique sous forme de boues d'hydroxyde ferrique, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nécessitant un traitement supplémentaire pour son élimination (**Zazou, 2015**).

A titre d'exemple, dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cependant, à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse de catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur.

Il est nécessaire de connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Pour des concentrations en catalyseur très grandes, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur et affecte l'efficacité du procédé.

Un grand nombre de chercheurs se sont intéressés à l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré des résultats différents, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photoréacteur et le chemin optique sont fondamentaux dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur (**Bizani et al., 2006**).

Température

La température influence la cinétique de la dégradation surtout en phase gaz mais peu en phase liquide. Une augmentation de la température favorise la désorption des produits et diminue le rendement de la réaction.

Intensité lumineuse

La vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle à l'intensité d'irradiation jusqu'à une valeur approximative de 25 mW/cm^2 à partir de laquelle la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse (**Malato, 2009**). L'augmentation de l'intensité d'irradiation augmente également la densité d'électrons et de trous et par conséquent leur vitesse de recombinaison. L'efficacité photonique est alors diminuée.

Chapitre2

Matériels et méthodes d'analyse

Chapitre II : Matériels et méthodes d'analyses

Cette partie est consacrée à la description du matériel et des méthodes utilisées pour l'étude paramétrique du procédé photo Fenton appliqué pour traitement d'une eau synthétiquement polluée par l'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique (2,4-D).

1. Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont illustrés dans le tableau II-1

Tableau II.1 : Produits chimiques.

Produit	Fournisseur	Qualité
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	Prolabo	30%
Chlorure de fer six fois hydraté (FeCl ₃ .6H ₂ O)	Biochem	99%
Hydroxylamine hydrochloride (H ₃ NO,HCl)	Alfa Aesar	99%
Hydroxide de sodium (NaOH)	Biochem	100%
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Fluka	97%
Bleu de méthylène	Fluka	96%
Méthyl orange	Biochem	99%
2,4-Dichlorophénoxyacétique	U-Choice	98%

2. Dispositif expérimental

Pour toutes les expériences photo Fenton hétérogène, nous avons utilisé un réacteur agité, d'une capacité de 100mL, placé à l'abri de la lumière et surmonté par une source de radiations UV(365nm). L'agitation est assurée à l'aide d'un agitateur

magnétique tandis que la source des UV est une lampe TRITAN 365 H émettant à 365nm.

3. Catalyseur

Afin de préparer le catalyseur nous avons utilisé une résine (PC100 fournie par Lennitech). La résine a subi quatre prétraitements en utilisant la soude NaOH 1M, l'eau distillée, l'acide chlorhydrique HCl 1M et enfin l'eau distillée. L'opération a été répétée 3 fois afin d'éliminer toutes les impuretés (Xuejun et al. 2005).

On mélange 15g de résine prétraitee avec 25mL de FeCl₃ (400g/L) qu'on laisse agiter (100tours/minutes) pendant 24 heures pour réaliser l'échange ionique et fixer le fer ferrique. La résine est ensuite séchée dans une étuve à 60 ° C puis carbonisée dans un four tubulaire.

Le catalyseur (PC100H-Fe³⁺) ainsi préparé est lavé et séché pendant 20 minutes à l'étuve avant chaque utilisation.

4. Milieu réactionnel

Le catalyseur (PC100H-Fe³⁺) est pesé puis mélangé à la solution à traiter , le volume réactionnel étant fixé à 50 mL. La suspension est placée à l'abri de la lumière et agitée en continu pendant 40 minutes.

5. Protocole opératoire

Après homogénéisation de la suspension, le pH est ajusté à l'aide de quelques gouttes de solution d'acide sulfurique H₂SO₄ ou de solution d'hydroxyde de sodium NaOH préalablement préparées. Avec l'ajout du peroxyde d'hydrogène (à 30%, Prolabo), la suspension est irradiée et agitée (140 rpm) durant tout le traitement (105minutes).

Des prélèvements de 0.75 mL de l'échantillon sont effectués au cours du temps. Après filtration (filtre a seringue 0.45 µm) les échantillons sont mélangés à du méthanol suivant le rapport 1/1 dans des vials de 1.5mL. L'addition de méthanol est réalisée pour stopper les réactions radicalaires (Nguyen et al., 2003).

Le suivi de l'efficacité du traitement est réalisée à partir de la détermination des teneurs résiduelles en contaminants mesurées par

- HPLC et COT dans le cas de l'acide 2,4-Dichlorophenoxyacetique

- Spectrophotométrie dans le cas du bleu de méthylène et méthyle orange.

6. Caractéristiques des polluants

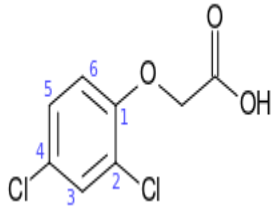
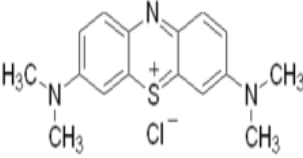
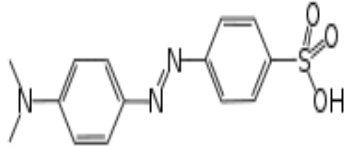
L'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique est un herbicide appartenant au groupe des herbicides phénoxyalcanoïques largement utilisé dans le monde pour lutter contre les parasites des cultures de blé et le riz. Selon l'OMS, cet herbicide fait partie du groupe des pesticides toxiques et cancérigènes. Il est aussi considéré par l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) comme un composé organique persistant (GERMAN., 2018).

Le bleu de méthylène (BM) est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-(diméthylamino)phénazathionium. Il est soluble dans l'eau. Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876.

Le méthyl orange (hélianthine) (MO) est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide ou d'un milieu basique.

Le tableau (II.2) présente quelques propriétés physico chimique des trois polluants

Tableau II.2 : Quelques propriétés physico chimique des polluants

Nom	Acide 2,4-Dichlorophe- Noxyacetique	Bleu de méthylène	Méthyle Orange
Structure			
Masse molaire (g/mol)	221,4	319,852	327,34
Formule chimique	$C_8H_6Cl_2O_3$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Solubilité dans l'eau (g/L)(20 °C)	0,67	50	5,20

5. Méthodes d'analyse

5.1. Dosage par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La détection de la teneur résiduelle du 2,4-D a été réalisée à l'aide d'une HPLC (Perkin Elmer ALTUS) à un système équipé d'un détecteur UV à barrette de diodes (DAD). La séparation a été réalisée sur une colonne C-18 (4,6 mm x 250 mm, 5 µm) en phase inversée. La phase mobile était constituée d'un mélange d'acétonitrile/eau ultra-pure(60/40, v/v). Le débit a été fixé à 1 ml.min⁻¹ et 80 µL ont été injectés. La détection du 2,4-D a été effectuée à 234 nm et le temps de rétention se situe entre 3 et 4 minutes.

5.2. Dosage par carbone organique total (COT)

Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées dans le laboratoire génie de l'environnement à l'Ecole Nationale Polytechnique grâce à un analyseur Analytikjena , le volume de l'échantillon est de 500 µl et chaque essai à été répété 3 fois.

5.3. Dosage du fer par orthophenantroline

Le dosage du fer repose sur la formation d'un complexe avec les ions fer par l'ajout de l'orthophénantroline 1,10.

L'acide chlorhydrique est utilisé pour diminuer le pH du milieu pour éviter la précipitation des hydroxydes de fer. La réduction du fer³⁺ en ions fer²⁺ est faite par L'hydroxylamine en milieu acide.

L'ortho-phénanthroline-1,10 est introduit afin de former un complexe de couleur orange avec les ions fer et est dosé par spectrophotomètre UV-VIS (Nanocolor D500) à 511nm avec une courbe d'étalonnage pré établie.

5.4. Dosage du BM et MO par spectrophotométrie

Le dosage de ces deux polluants est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible (HEYIOS Gamma). Après détermination de l'absorbance maximale de ces deux polluants, le suivi de la dégradation est effectué à des longueurs d'ondes de 664 nm pour le BM et 464 nm pour le MO.

5.5. Mesure du pH

La mesure du pH a été effectuée à l'aide d'un pH mètre (Jenway ion meter 3345) équipé d'une électrode combinée.

5.6. Analyse MEB

La caractérisation du catalyseur par MEB a été réalisée au sein du laboratoire de métallurgie du centre CREDEG. A cet effet, l'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage à hautes performances de type JOEL JSM-6380 avec une résolution élevée de 3,0 nm avec une tension d'accélération de 20 kV.

Chapitre 03

Résultats et interprétations

Chapitre III : résultats et interprétations

Dans le domaine de la remédiation des eaux contaminées par les POPs, nous avons choisis un procédé photo Fenton en phase hétérogène pour le traitement d'une eau polluée à l'échelle laboratoire par le 2,4-D.

Le système utilisé basé sur l'irradiation UV (365nm) et la catalyse du peroxyde d'hydrogène par le Fe^{3+} chargé sur une résine (§voir II.3.1).

Dans une première étape, nous caractériserons la résine en terme de performance de chargement en fer et par la suite vérifierons l'état de surface après plusieurs cycles de traitement. Le traitement porte sur l'étude paramétrique du pH, de la teneur en peroxyde, de la masse de résine, de la concentration du polluant, ... sur la dégradation de ce dernier. Les performances de l'oxydation du polluant considéré, le 2,4-D seront déterminées à partir des mesures des teneurs résiduelles par HPLC et le relargage du fer par la méthode de phenantroline.

1. Caractérisation de la résine

1.1. Test d'adsorption

La détermination de la capacité d'échange de la résine (PC100H) vis à vis du fer a été réalisée en mettant en contact une masse de résine (15g) en présence d'une solution de FeCl_3 (400g/L) durant 24 heures sous agitation. Les résultats de mesures du Fe^{3+} résiduel comparé à la concentration initiale donne une capacité d'échange de 0.135 g Fe^{3+} /g de résine.

1.2. Analyse MEB-EDS

La caractérisation de la résine par MEB met en évidence des surfaces lisses sphériques d'un diamètre compris entre 500 μm et 630 μm (figure III.1.a).

Dans le cas de la résine pré traitée, on observe une apparence superficielle similaire de la résine PC100H, sans modifications significatives de la morphologie. Les surfaces sont lisses et sphériques avec un rétrécissement des diamètres dû probablement au processus de carbonisation. L'analyse MEB-EDS confirme l'échange ionique avec succès au regard du pourcentage massique de fer de 21%. Toutefois, certaines particules de fer ont migré hors des pores pour s'agréger à la surface probablement du fait du traitement thermique.

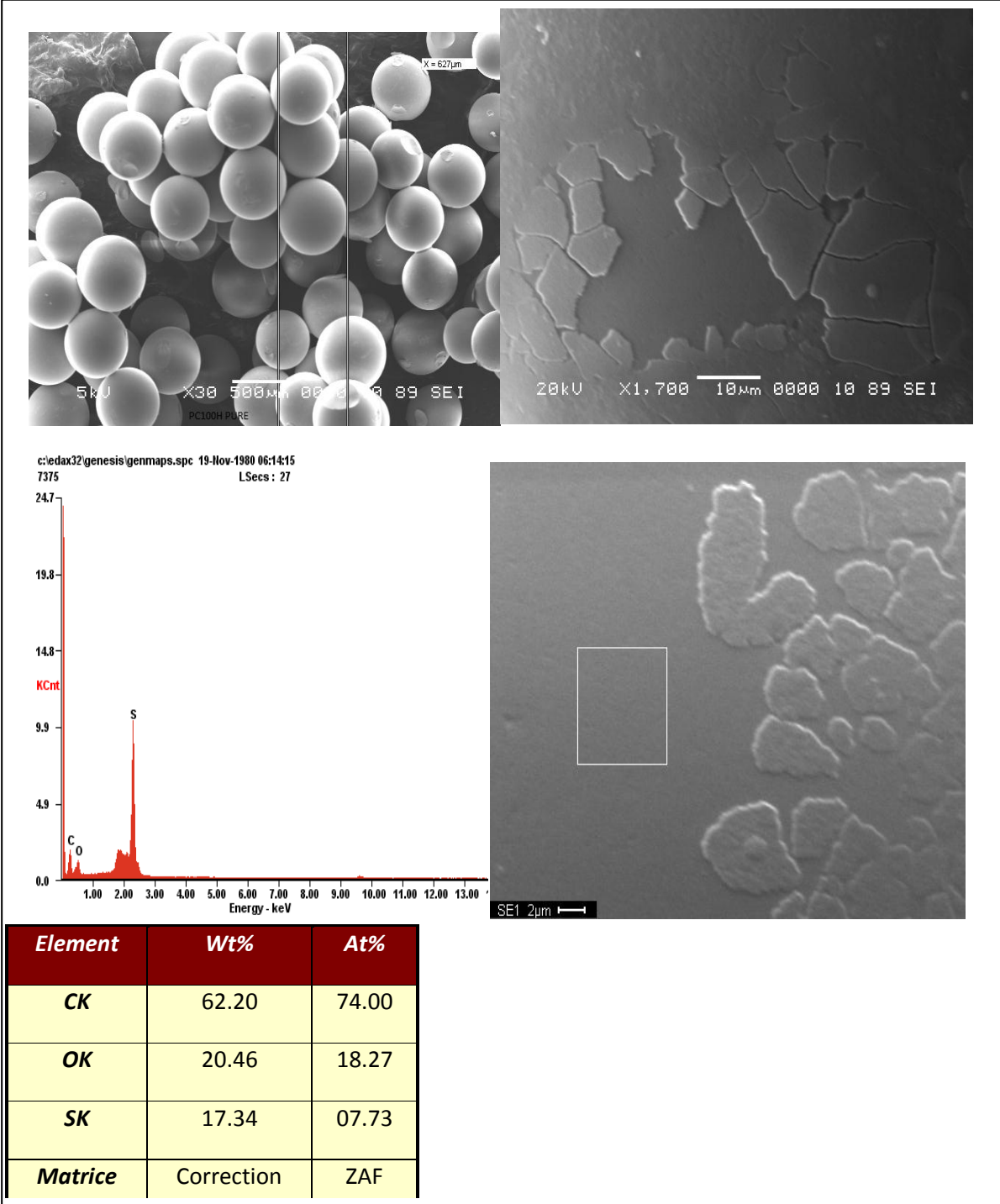


Figure III.1.a : résine PC100H ordinaire.

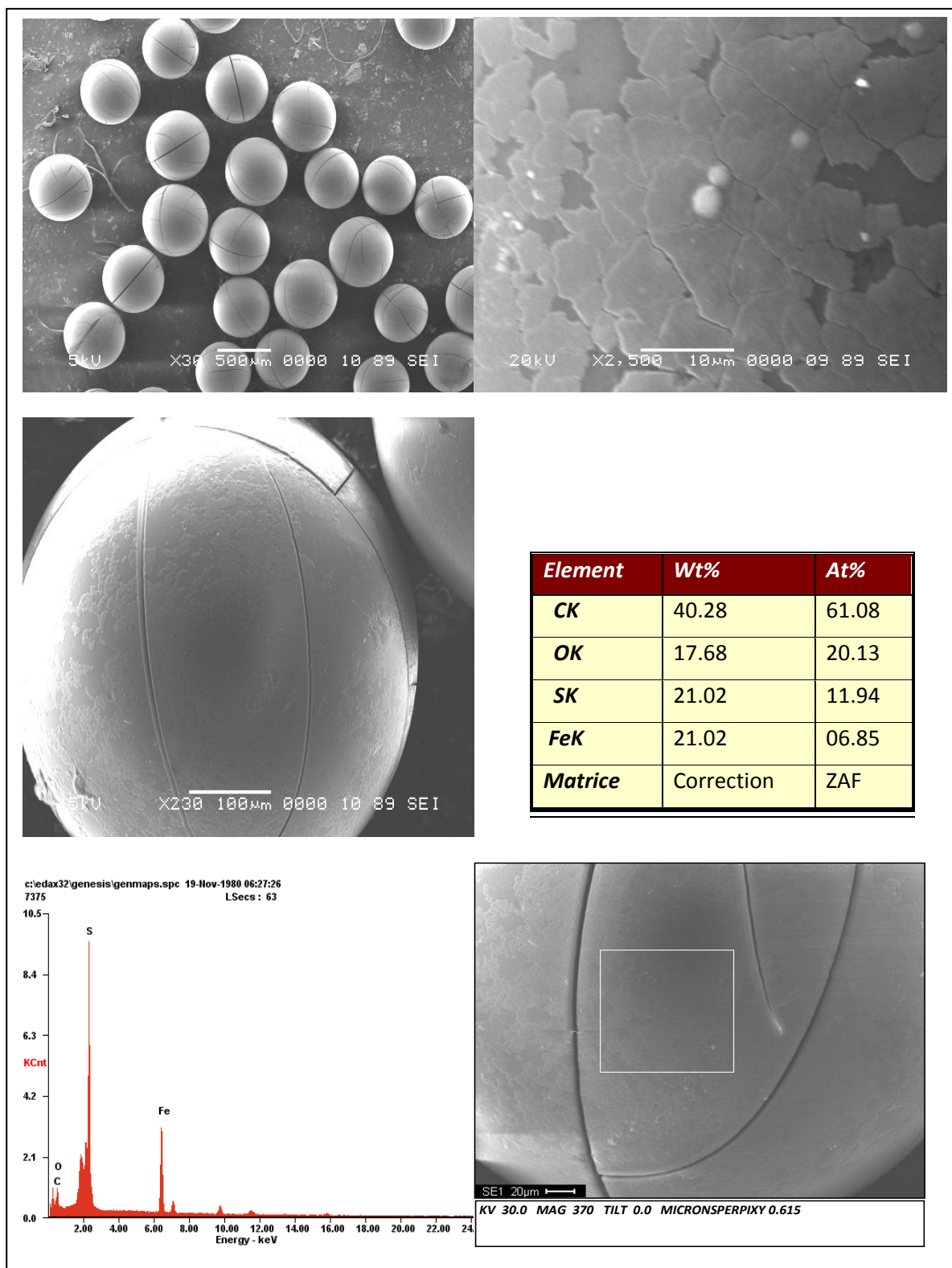


Figure III.1.b : Catalyseur PC100H-Fe³⁺ avant réaction.

2. Traitement du 2,4-D

2.1. Adsorption du 2,4-D sur résine

Avant de procéder à la décontamination par photo Fenton hétérogène de l'eau polluée par le 2,4-D et autre et pour s'assurer que les teneurs résiduelles du 2,4-D dans l'eau résulte du procédé d'oxydation avancé utilisé et non des phénomènes d'adsorption sur résine. A cet effet, des essais d'adsorption sur 24heures sur la résine pré traité ont été effectuée pour les trois polluants étudiés. Dans le cas du 2,4-D, aucun phénomène d'adsorption n'est observé.

2.2. Dégradation du 2,4-D par oxydation photo Fenton

L'étude paramétrique de dégradation de cet herbicide a porté sur l'influence d'un certains nombres de paramètres tels le pH, les teneurs en oxydant et catalyseur, ... d'autre part nous avons étudié l'effet de la présence de la lumière et de l'ajout d'un agent réducteur, ainsi que la recyclabilité de notre catalyseur,

2.2.1. Etude du pH

2.2.1.a. Influence du pH sur la dégradation

Le traitement réalisé selon le protocole opératoire donné en (II.2) en considérant une teneur en H_2O_2 de 20mM, une masse de résine de 30mg en faisant varier le pH initial de la solution. La teneur en 2,4-D étant fixée a 50mg/L.

Les résultats de mesure de la concentration résiduelle du 2,4-D au cours du temps sont donné sur la figure III.2.

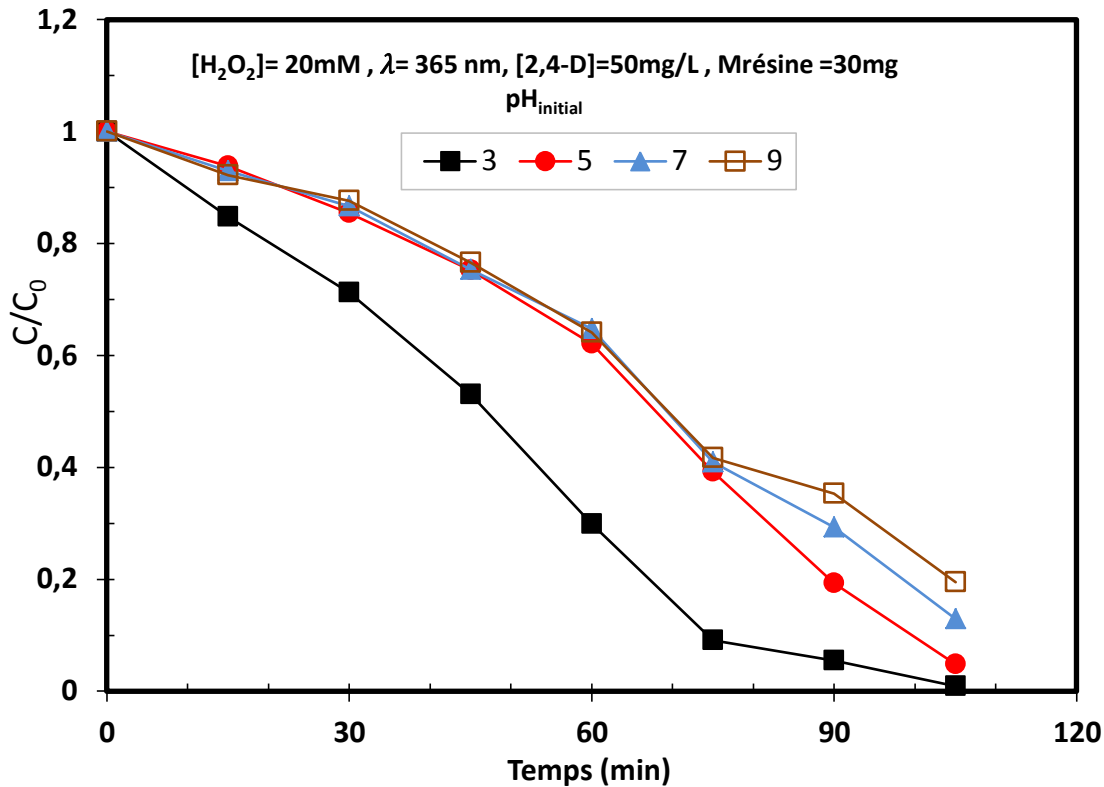


Figure III.2 : Influence du pH sur la dégradation du 2,4-D

Il ressort de la figure III.2 une réduction accélérée et importante du 2,4-D pour un pH initial de 3. Au delà de 75 minutes la dégradation du 2,4-D se poursuit très lentement jusqu'à sa dégradation totale. Pour des pH initiaux supérieurs à 3, la cinétique de dégradation est similaire et moins accélérée que pour un pH de 3. Les résultats obtenus après 1 heure de traitement montrent des taux de dégradation de 70%,38%,35% et 34% pour les pH respectifs de 3 ,5 ,7et 9.

Ces résultats sont en parfait accord avec les données de la littérature et que la réaction de type Fenton est fortement dépendante du pH. En effet, **Valange et al. (1999)** ont rapporté que l'acidité de la solution influence fortement sur le taux de formation des radicaux OH^\bullet dont le taux initial est plus rapide pour les systèmes Fenton dans des conditions acides.

L'efficacité très élevée de dégradation du 2,4-D à des valeurs de pH de 3 et 5 peut être attribuée à une plus grande stabilité de H_2O_2 qui ne peut pas être décomposé immédiatement en H_2O et en O_2 (**Zhang et al., 2014**).

Par ailleurs, les taux de dégradation obtenus après 105 minutes dans les conditions d'essais de 99%, 95%, 87% et 80% pour des pH respectifs de 3 ,5 ,7 et 9 à la fin du traitement (105 mn), suggèrent la possibilité d'application de ce traitement dans le domaine de neutralité.

2.2.1.b. Phénomène de relargage du fer

Dans le cas des procédés utilisant des supports organiques poreux tel la résine, la contribution de la réaction homogène par rapport à l'hétérogène est souvent mise en question. A ce titre la, nous nous proposons de quantifier le fer relâché depuis la résine à la fin du processus de dégradation du 2,4-D (50mg/L) et ceux pour les différentes valeurs de pH étudiées avec une teneur en H₂O₂ de 20mM et une masse de résine 30mg.

Les résultats de mesure de la teneur en fer à la fin de la réaction par la méthode orthophénontroline sont illustrés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Relargage du fer pour différents pH initiaux.

pH	3	5	7	9
[Fe ³⁺](mg/L)	2,1	1,8	1,6	1,5

Nous enregistrons une augmentation du fer relâché depuis la résine pour des pH acides.

En effet, ce résultat était prévisible car un faible pH et une plus grande quantité de H⁺ en solution favorisent le relargage du fer que dans le cas de pH neutres où la concentration des H⁺ est plus faible. Il est important de noter que bien qu'une quantité de fer maximale relarguée pour un pH de 3 constituent un taux de relargage de 2.59%.

Orlando et al. (2017) observent le même phénomène de relargage du fer en milieu acide de l'ordre de 1.5mg/L. Ils ont mis en évidence la contribution des réactions Fenton homogène et hétérogène dans la dégradation du colorant Orange II par une résine chargée en Fe³⁺. Enfin, Ils considèrent que le pH est un facteur important dans l'échange d'équilibre en fer.

En effet , l'acidification du milieu d'un pH de 7 à 3 améliore la dégradation du 2,4-D de 13%. D'autre part le relargage du fer est plus important à pH acide. C'est pourquoi nous nous proposons d'opérer pour la suite des essais a pH de 7.

2.2.2. Etude du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

L'augmentation de la teneur en H₂O₂ et par conséquent du rapport H₂O₂/Fe³⁺ (figure III.2) affecte la cinétique et le taux de dégradation du 2,4-D qui augmente avec la teneur en H₂O₂.

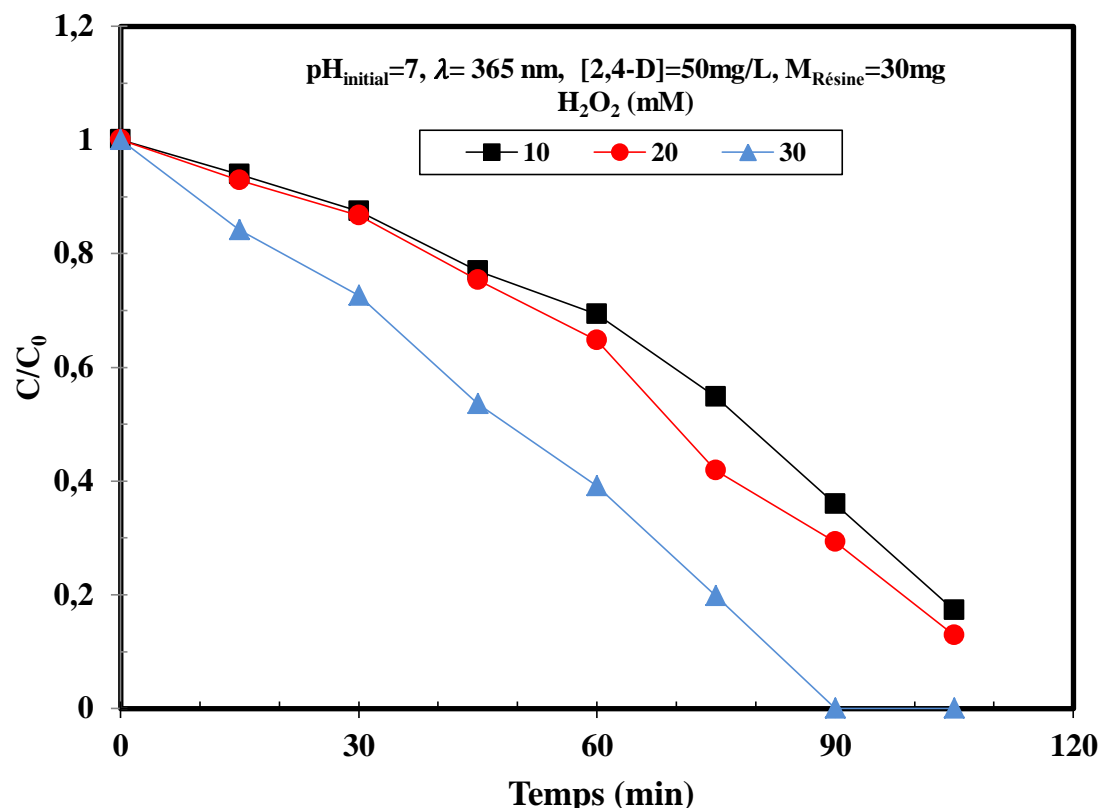


Figure III.3 : Influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du 2,4-D.

En effet, les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 30 mM de H₂O₂ et une dégradation totale du 2,4-D après 90 minutes de traitement. En dessous de 30mM, la cinétique et l'efficacité de dégradation ne semble pas affectées par la teneur en H₂O₂. La cinétique est plus lente et l'efficacité plus faible de l'ordre de 82% après 105 minutes de traitement.

L'augmentation de la concentration en H₂O₂ à 30 mM génère suffisamment de radicaux hydroxyles pour une meilleure dégradation du 2,4-D (Zhang et al., 2014). Des résultats similaires ont été rapporté par Liou et al., (2004) pour la dégradation du phénol (1g/L) en utilisant une résine chargée en Fe³⁺ à raison de 5g/L. Ils trouvent une amélioration de 9% de la dégradation du phénol en augmentant la teneur de peroxyde de 0,05M à 0,1M par photo Fenton à pH neutre.

Bien que la dose optimale de H_2O_2 soit de 30 mM, nous adoptons pour la suite des essais une teneur en peroxyde de 20 mM pour des considérations de coûts.

2.2.3. Etude du catalyseur

Comme pour le peroxyde d'hydrogène nous avons étudié l'influence de l'augmentation de la masse de catalyseur en augmentant la masse de résine dans le réacteur étudié. En effet, **Chou et Huang (1999)** ont constaté que le taux de la décomposition de H_2O_2 et la formation de radicaux hydroxyles sont proportionnels à la fois à la concentration en H_2O_2 et en catalyseur.

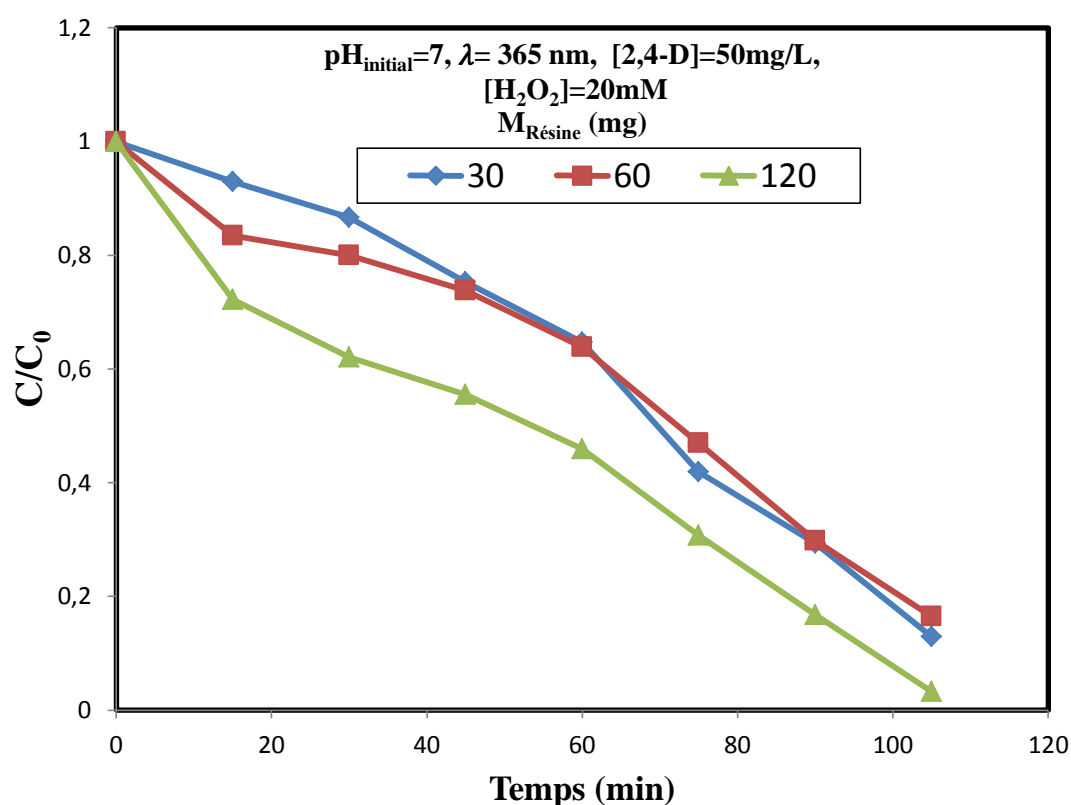


Figure III.4 : Influence de la masse de catalyseur sur l'élimination du 2,4-D.

L'évolution de la concentration résiduelle réduite pour différentes masses de résine (30,60,120mg) suit le même profil (Figure III.3). Comme pour le peroxyde d'hydrogène, l'augmentation de la quantité de catalyseur améliore le rendement d'élimination du 2,4-D Ceci peut être expliqué par le fait que la dégradation du polluant dépend du nombre de sites actifs à la surface du catalyseur entraînant une génération plus rapide de radicaux OH à partir de la décomposition du H_2O_2 (**Wang et al., 2015**) Le rendement optimal est de 97%. **Liou et al., (2004)** ont eu un taux de

dégradation du phénol supérieur à 95% par photo Fenton dans un temps de 20 minutes, en utilisant des quantités de catalyseur ($R-Fe^{3+}$) et d'oxydant (H_2O_2) beaucoup plus importante respectivement de 5g/L de résine chargée en Fe^{3+} et 100 mM dans un domaine de pH neutre.

La comparaison des rendements d'élimination du 2,4-D pour les différentes masses de catalyseur considérées montrent que le quadruplement de la masse de catalyseur améliore l'efficacité du traitement de seulement 10%. C'est pourquoi nous adoptons pour la suite une masse de résine de 30mg.

Nous avons également essayé de voir les performances du procédé étudié à partir des mesures du COT pour les conditions optimales. Les résultats de mesure du COT (Tableau III.2) mettent en évidence d'une part une bonne fiabilité de la mesure si l'on compare le COT théorique au COT initial et d'autre part que le carbone total est lié au carbone organique.

Tableau III-2: Suivi du COT dans la dégradation du 2,4-D

Temps(min)	0	45	105
Carbone inorganique ($\mu\text{g/L}$)	874,5	1050	1240
COT(mg/L)	27,53	24,08	9,85

*COT théorique=21,68 mg/L.

D'une part, la diminution du COT traduit la dégradation du 2,4-D qui à la fin de la réaction donne un rendement d'élimination du 2,4-D de 64,23% dans le cas du COT alors qu'il est de 82% par HPLC.

D'autre part, la présence de COT résiduel peut être un indicateur d'une minéralisation incomplète du 2,4-D et la présence d'intermédiaires organiques outre le 2,4-D résiduel dans la solution.

Chen et al. (2015) ont étudié la dégradation du 2,4-D par procédé Fenton like en utilisant du FeS comme catalyseur. Ils trouvent des rendements d'élimination de COT de 70,4% au bout de 300 minutes, pour une teneur en polluant de 10mg/L et que le 2,4-D ne peut être complètement minéralisé dans la mesure ou il conduit à la formation d'intermédiaires chlorés récalcitrants.

2.2.4. Etude de la charge polluante

Nous avons considéré trois concentrations de 25, 50 et 100mg/L du 2,4-D pour étudier l'influence de la charge polluante sur le rendement d'élimination du 2,4-D.

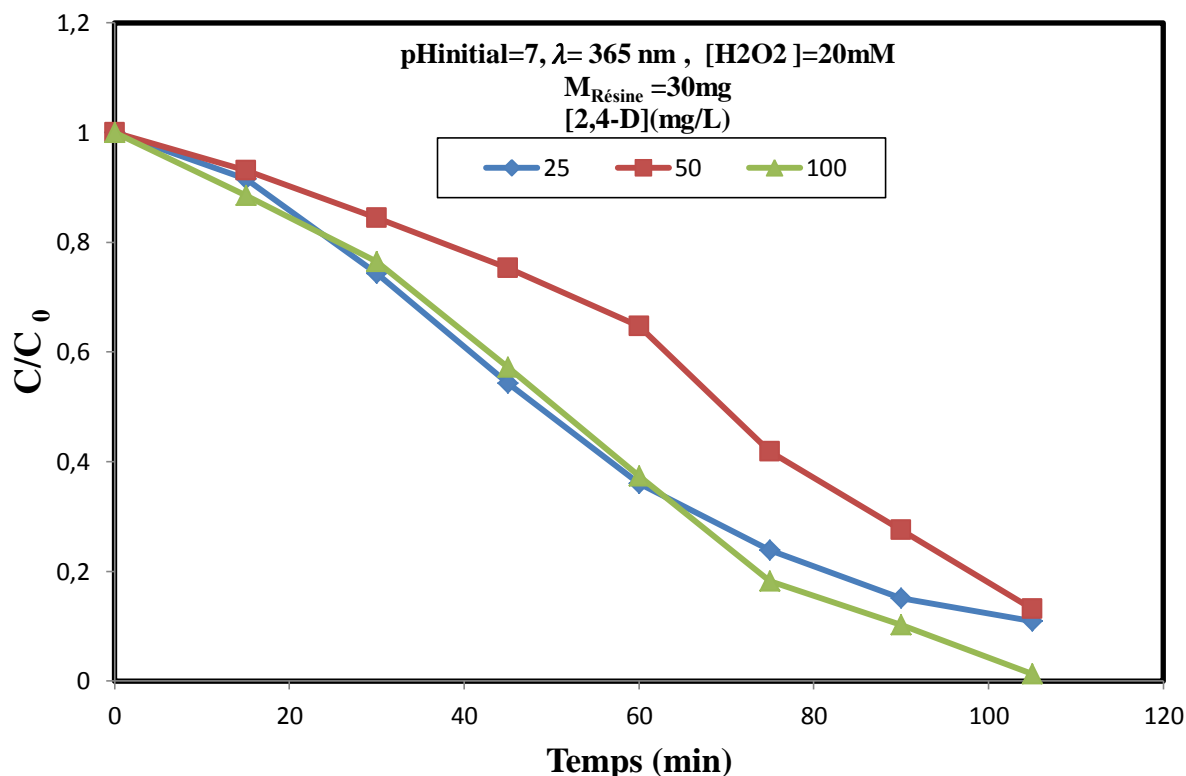


Figure III.5 : Influence de la concentration de polluant.

Les résultats de mesure de la concentration résiduelle mettent en évidence une augmentation du taux de dégradation du 2,4-D avec la concentration lorsqu'elle passe de 50 à 100 mg/L et accélère le processus. Ce résultat était prévisible dans la mesure où l'augmentation de la concentration augmente la probabilité de collision entre le polluant et les espèces oxydantes. Ce résultat corrobore ceux obtenus par **Daud et al. (2009)**.

A l'inverse, une diminution de la concentration en polluant de 50 à 25mg/L s'accompagne d'une augmentation du taux de dégradation et une accélération du processus. Au delà de 75 minutes, la dégradation du 2,4-D se poursuit lentement pour atteindre le même taux d'abattement que celui observé pour une concentration de 50 mg/L. Ce dernier résultat devra être pris avec précaution et revérifié en considérant différentes concentrations entre 10 et 60 mg/L de polluant.

2.2.5. Etude de la recyclabilité du catalyseur

La stabilité et la possibilité de réutilisation du catalyseur est un paramètre important à prendre en compte dans l'élaboration de ce procédé.

A cet effet, le catalyseur après chaque cycle de traitement a été récupéré par filtration de la suspension, rincé avec de l'eau distillé à plusieurs reprises et séché dans une étuve pendant 60 minutes à 60 °C pour être réutilisé. Cette opération a été reconduite plusieurs fois pour étudier la capacité de la résine R-Fe³⁺ réutilisée à catalyser le peroxyde d'hydrogène dans les conditions optimales définies précédemment. Nous avons également considéré la résine neuve R-Fe³⁺ afin d'être dans les mêmes conditions pour comparer les rendements d'élimination du 2,4-D.

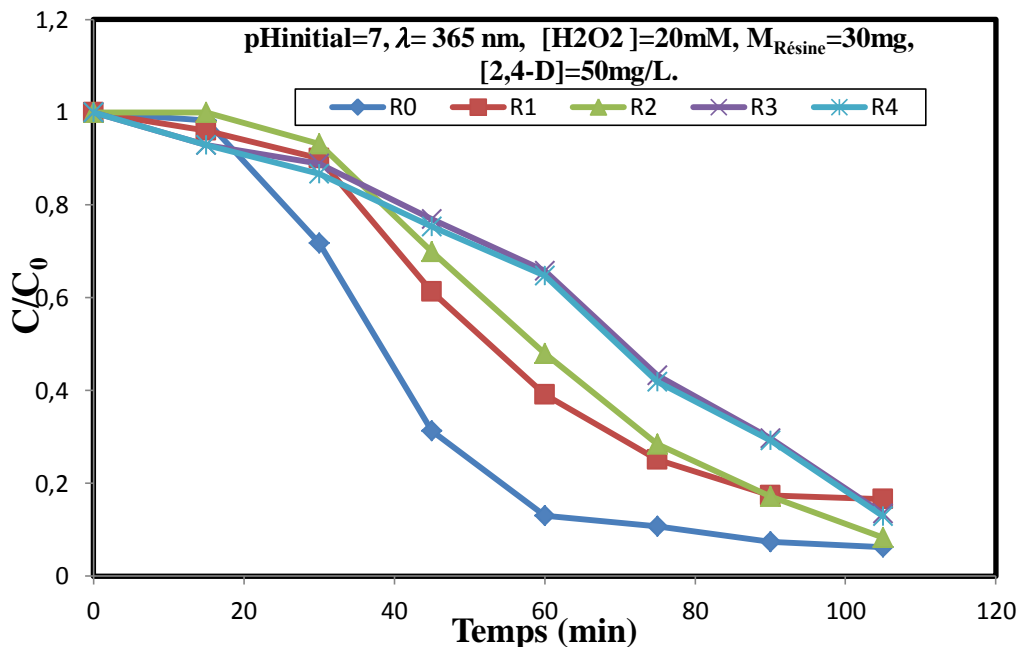


Figure III.6 : Influence du recyclage du catalyseur sur la dégradation du 2,4-D

Les résultats de mesure de la teneur résiduelle du 2,4-D, mettent en évidence des rendements de dégradation du polluant compris entre 87% et 94% pour le cycle 0. Ces variations pourraient être attribuées aux variations de température d'une part, mais également à l'hétérogénéité des échantillons de résine.

Comme illustré sur la figure III.6, la résine recyclée contribue de la même façon à la catalyse du peroxyde d'hydrogène en particulier après le 1er recyclage pour l'élimination du 2,4-D. Le recyclage de la résine ne semble pas affecter les

performances de la résine au bout de 4 cycles au regard des taux d'éliminations du 2,4-D après 105 minutes qui sont respectivement de 84% , 92%, 87% et 88% pour les quatre cycles successifs. Le taux d'efficacité après recyclage est diminué de 6,6% comparée à la résine neuve (PC100H-Fe³⁺).

Ces résultats corroborent les travaux de **Wang et al. (2015)** qui considèrent que le catalyseur est stable pour le système (R-Fe³⁺/H₂O₂) après plusieurs cycles d'utilisation.

Garcia-Rodriguez et al. (2017) ont également examiné la possibilité de réutilisation de la résine Amberlite IR-120 en tant que source de fer pour générer le réactif de Fenton et dégrader un colorant. Après 3 cycles d'utilisation, ils trouvent que l'activité catalytique n'est pas affectée et reste supérieure à 92%.

Par ailleurs, nous avons également caractérisé la résine à partir des analyses effectués par MEB-EDS après 4 cycles d'utilisation.

La figure(III-7) montre que la résine n'est pas altérée, de morphologie similaire à celle avant utilisation. Ce résultat corrobore les rendements d'élimination obtenus après quatre cycles de traitement en moyenne de 88%. Ces résultats mettent en évidence une perte considérable en Fe³⁺ qui passe de 21,02% à 11,87%. Toutefois, cette diminution de la teneur en fer ne semble pas affecter significativement l'efficacité du procédé.

Garcia-Rodriguez et al. (2017) ont également mis en évidence que la résine a subi l'attaque de radicaux OH en milieu acide après le troisième cycle .

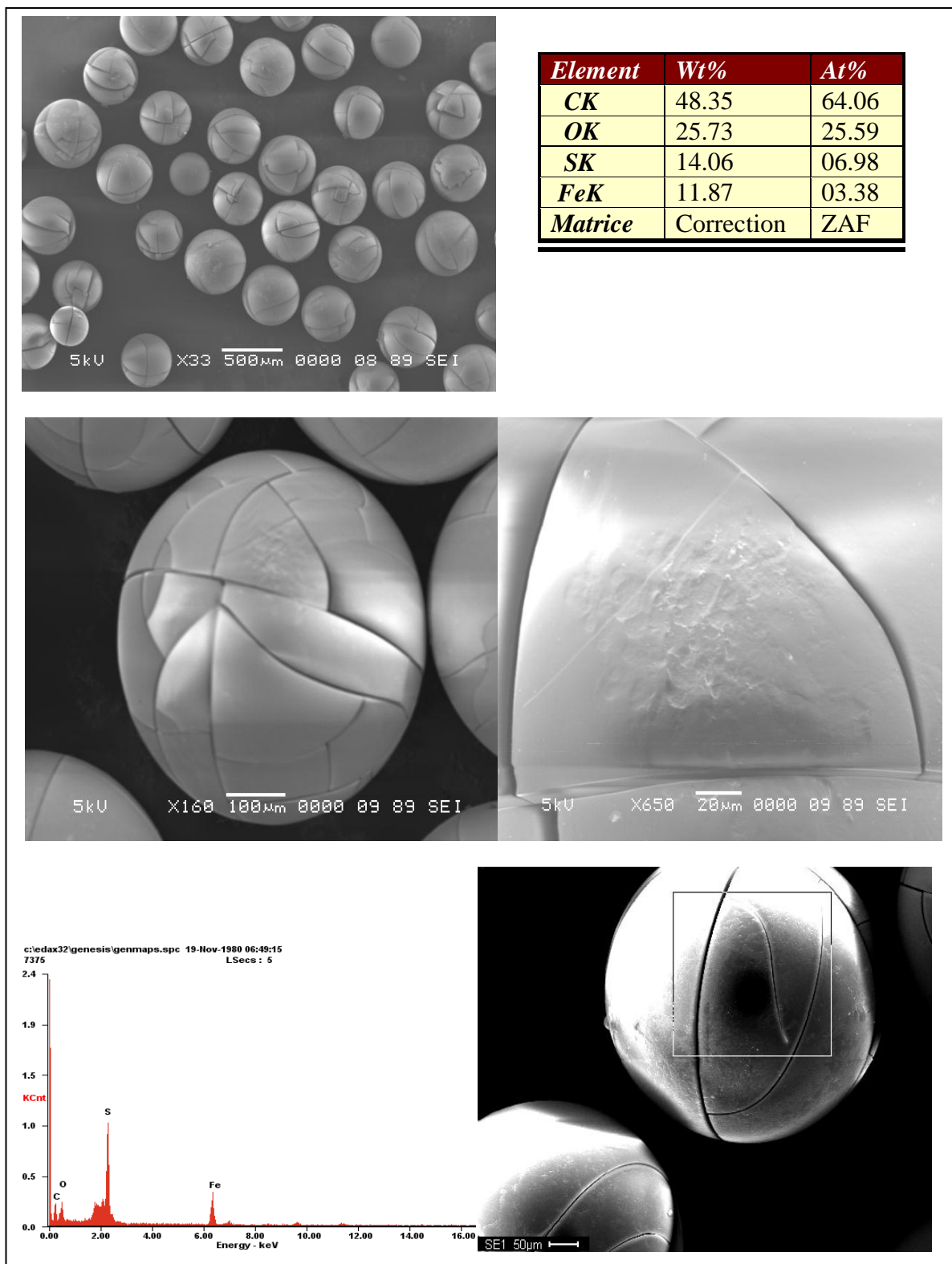
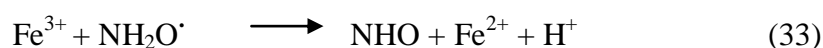
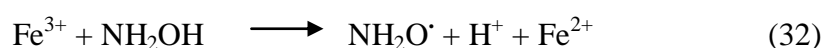


Figure III.7 : Catalyseur PC100H-Fe³⁺ après réaction (quatre cycles d'utilisation).

2.2.6. Etude de l'effet de l'agent réducteur :

Nous avons déterminé les conditions optimales du procédé photo Fenton pour l'élimination du 2,4-D dans le domaine de la neutralité à pH=7 en adoptant une masse de résine de 30mg, une teneur en H₂O₂ de 20 mM pour une teneur en polluant de 50mg/L. Dans ce qui suit, nous nous proposons d'améliorer les performances du procédé en terme d'élimination du 2,4-D en utilisant un agent réducteur, l'hydroxylamine (NH₂OH)(HA).

En effet l'agent réducteur accélère l'effet redox de Fe³⁺/Fe²⁺ dans les systèmes Fenton selon les réactions suivantes :



Il est généralement utilisé pour accélérer la génération de radicaux OH[·] en plus grande quantité que dans les systèmes Fenton classiques, conduisant alors à une dégradation plus importante et une meilleure efficacité du procédé (**Fayazi et al., 2016**).

A cet effet, nous avons considéré les systèmes photo Fenton UV-Hydroxylamine-R-Fe³⁺/H₂O₂, UV- R-Fe³⁺/H₂O₂ et UV-Hydroxylamine-H₂O₂ avec 20mM. La concentration de l'agent réducteur utilisée est de 2mM.

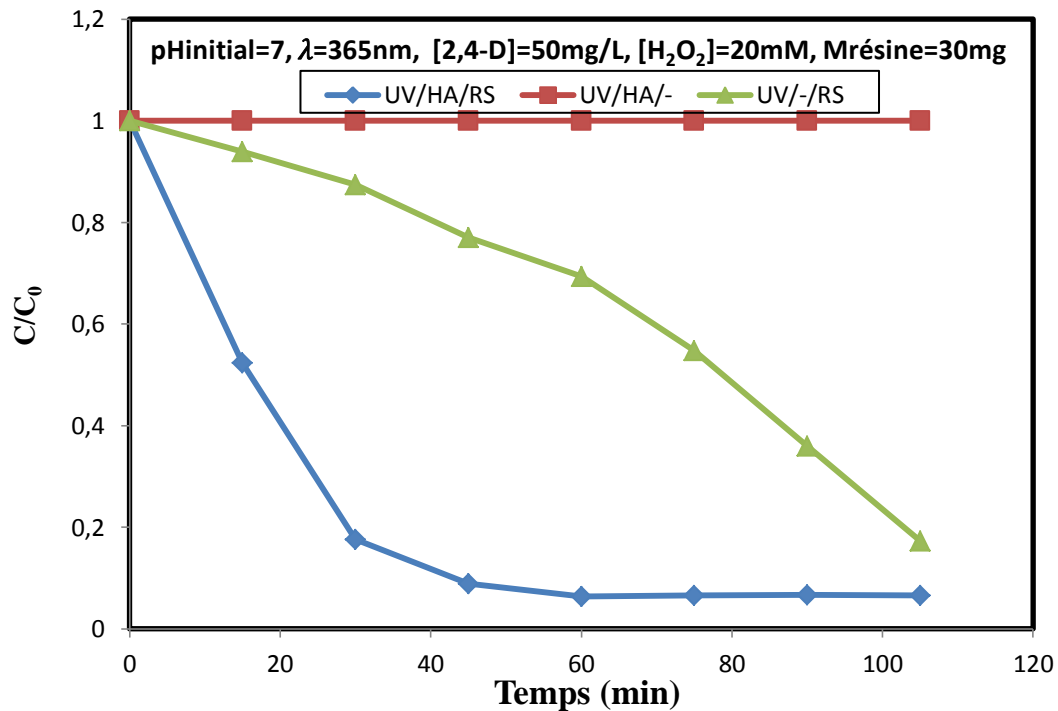


Figure III-8 Influence de l'hydroxylamine dans la dégradation du 2,4-D

Il ressort de la figure III.9 que d'une part, la dégradation du 2.4D ne peut se faire en l'absence du catalyseur en dépit de l'utilisation du système UV/H₂O₂. Par conséquent, la photolyse du peroxyde d'hydrogène ne peut être utilisée pour la dégradation du 2,4-D.

D'autre part, la présence de l'agent réducteur améliore le rendement d'élimination pour atteindre un maximum de dégradation du 2,4-D au terme de 60 minutes. En outre, il accélère le processus photo Fenton. Les résultats optimums de dégradation du 2,4-D sont respectivement de 82% après 105 minutes en absence de l'agent réducteur et de 93% après 60 minutes.

L'oxydation Fenton peut également être considérablement améliorée par addition d'hydroxylamine pour accélérer le cycle du fer ferrique ferreux (Ma et al., 2005).

2.2.7. Étude de l'influence de la radiation

En considérant les conditions optimales, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de la radiation dans les systèmes Agent réducteur-R-Fe³⁺/H₂O₂, UV-Agent réducteur-R-Fe³⁺/H₂O₂, UV-R-Fe³⁺/H₂O₂ et R-Fe³⁺/H₂O₂

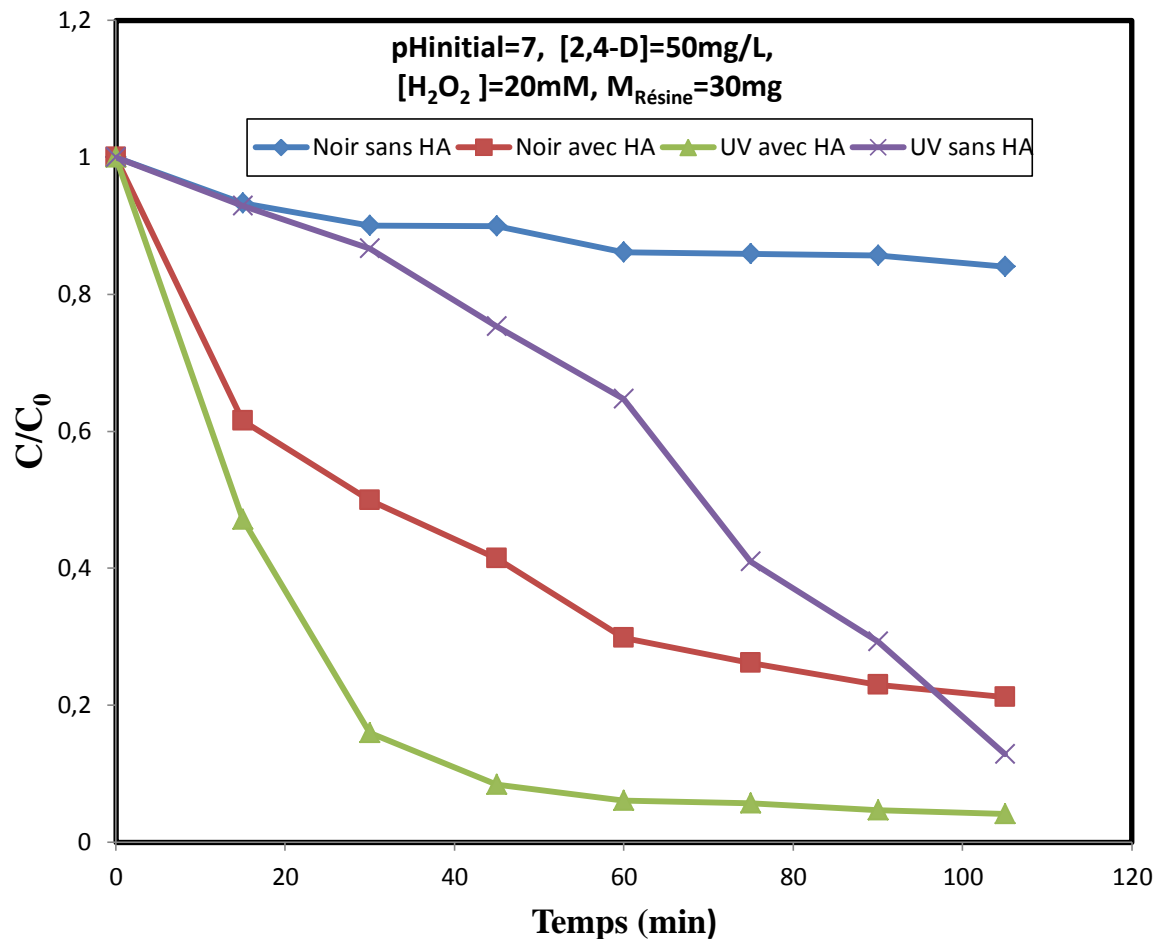
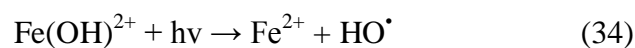


Figure III.9 : Influence de la lumière UV sur l'oxydation du 2,4-D.

Nous constatons d'après les résultats obtenus (Figure III.10) que la lumière augmente la vitesse de la réaction de dégradation du 2,4-D. Cette accélération est beaucoup plus importante dans le cas de l'utilisation de l'agent réducteur

En l'absence d'irradiation UV et en l'absence d'agent réducteur, la dégradation du 2,4-D est très faible et met en évidence les limites de l'oxydation Fenton hétérogène à pH neutre dans notre cas. Un taux de décomposition de 26 % est obtenu après 105 minutes de traitement en l'absence de lumière alors qu'il est de 87% en présence de lumière. Ces résultats confirment que la lumière permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles et d'augmenter l'activité catalytique du fer par accroissement du nombre de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} (equation 34) (Benizem et Bara., 2016). Aussi, la lumière UV permet d'exciter le polluant 2,4-D qui adsorbe dans cette gamme de longueur d'onde.



Wanhong et al. (2003) ont constaté que le même effet de la lumière dans le cas du 2,4-chlorophénol, soit une dégradation négligeable du polluant en l'absence d'UV, et que l'irradiation accélère considérablement la dégradation du polluant.

Par ailleurs, la comparaison de l'efficacité des procédés Fenton avec irradiation et sans agent réducteur et sans irradiation avec agent réducteur montre une différence du rendement de dégradation du 2,4-D de 10% . Cela suggère l'importance de l'accélérateur, qui peut remplacer les UV pour la dégradation du 2,4-D (via la réduction du fer ferrique en fer ferreux) dans les conditions étudiées avec des répercussions sur le coût du procédé.

2.3. Dégradation d'autres polluants par photo Fenton

A partir de la détermination des conditions optimales de dégradation du 2,4-D dans le domaine de la neutralité, ($[H_2O_2]= 20mM$, $[PC100-Fe^{3+}]=0.6g/L$, $\lambda=365nm$, $t_s=105min$) nous avons essayé de comparer l'efficacité du procédé photo Fenton sur la dégradation de colorants cationiques et anioniques représentés par le Bleu de méthyl et le Méthyl Orange.

Les résultats de mesure des concentrations résiduelles des différents polluants (2,4-dichloroxyacétique(2,4-D) , bleu de méthylène (BM) et méthyle orange (MO)) dans le temps est donné sur la figure(III.10)

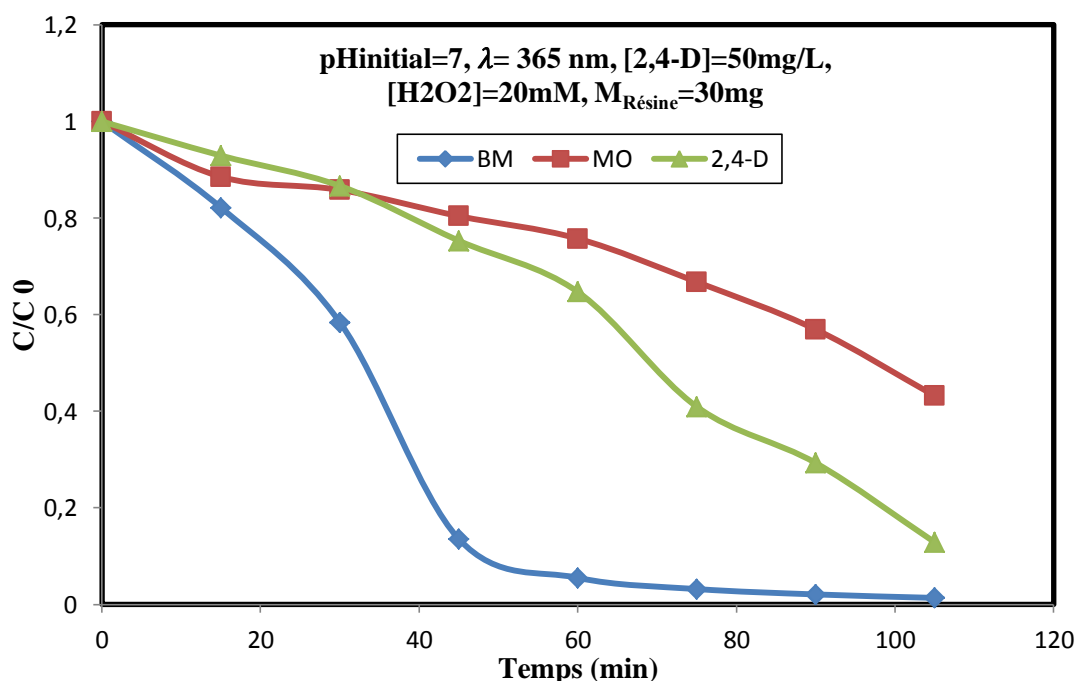


Figure III.10 : Dégradation de polluants par procédé photo Fenton

On constate que le procédé photo Fenton est plus efficace dans le cas du BM avec un taux de dégradation de 99% dans un temps de 105 minutes par rapport aux autres polluants dont la dégradation est de 87% et 57% pour le 2.4-D, MO respectivement.

Xuejun et al. (2005) ont également trouvé un taux de dégradation du BM (colorant cationique) de 95% après 120 minutes de traitement sous irradiation visible, pour des concentrations de résine cationique R-Fe³⁺ (0.2g/L) et de peroxyde d'hydrogène (2mM) et un pH de 6,3. Dans le cas du phloxine (colorant anionique), ils obtiennent un taux de dégradation de 60% dans un temps de 160 minutes. **Xuejun et al. (2005)** considèrent que cette différence d'efficacité est due essentiellement à l'adsorption du colorant sur la résine qui améliore le transfert d'électron du colorant excité à l'espèce ferrique immobilisée.

Garcia-Rodriguez et al. (2017) ont trouvé dans le cas de la dégradation photo Fenton, en milieu acide, d'un colorant cationique (azo orange II) un taux d'élimination supérieur à 92% pour des teneurs initiales de colorant de 10mg/L et de 10 mM de H₂O₂.

Conclusion

Conclusion

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire s'inscrit dans le domaine de la remédiation des eaux contaminées par les POPs utilisant les procédés d'oxydation avancées. L'utilisation des procédés d'oxydation avancée a pris de l'ampleur en raison de leur efficacité potentielle dans le traitement des polluants organiques persistants, réfractaires à la biodégradation et présents en faible concentration dans les eaux.

Dans cette optique, nous avons opté pour un traitement photo Fenton en milieu hétérogène, dans le domaine de la neutralité, en utilisant une résine cationique en tant que source de fer pour le traitement d'un herbicide, le 2,4-Dichlorophenoxyacétique (2,4-D) largement utilisé pour lutter contre les parasites des cultures de blé et de riz.

A cet effet, la résine de type Purolite 100H a été chargée en fer (III) par échange ionique pour catalyser le peroxyde d'hydrogène et générer une oxydation de type Fenton hétérogène. En présence d'UV à 365nm, l'étude paramétrique du procédé Fenton nous a permis de déterminer les conditions optimales pour la dégradation du 2,4-D en faisant varier le pH de la solution, la teneur en peroxyde d'hydrogène ainsi que la masse de catalyseur. Nous avons également considéré l'influence de la présence et l'absence des irradiations UV et d'un agent réducteur du fer(III).

Il ressort de cette étude que la résine modifiée présente d'une part, de bonnes performances catalytique pouvant aller jusqu'à 97% d'élimination du 2,4-D et d'autre part, elle conserve ses performances catalytique après quatre cycles d'utilisation en dépit d'une faible lixiviation du fer de l'ordre de 2 %. Enfin, l'augmentation de la dose d'oxydant améliore le rendement d'élimination du 2,4-D, tandis que l'augmentation du catalyseur ne semble pas affecter significativement l'efficacité du procédé.

Par ailleurs, le catalyseur présente également de bonnes performances catalytiques vis-à-vis de deux types de colorant cationique et anionique qui sont le bleu de méthylène et le méthyle orange

Enfin, la présence de l'irradiation UV améliore significativement l'efficacité du procédé de 235% comparé à l'oxydation Fenton hétérogène, et accélère le processus.. Par ailleurs, l'ajout d'un agent réducteur, l'hydroxylamine met en évidence la possibilité de remplacer les irradiations UV par ce dernier et constitue une alternative

du photo Fenton hétérogène avec des répercussions économiques. . Il est toutefois nécessaire de déterminer les conditions optimales de sa mise en œuvre dans les procédés Fenton hétérogène.

Comme perspectives, il serait intéressant d'étudier l'influence des irradiations UV sur un large spectre et voir les possibilités d'application du visible. Il serait également intéressant de réduire le taux de chargement de la résine et réduire au maximum le relargage du fer et considérer le procédé étudié pour de plus faibles teneurs en polluant telles que rencontrées dans les eaux de surface. Il serait aussi intéressant de diminuer la concentration en agent réducteur au maximum tout en conservant une bonne performance catalytique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Alexia S. (2016). Emissions potentielles de polluants organiques persistants à partir du milieu urbain et par les activités de traitement des déchets : impact sur la qualité de l'air au voisinage des sources. Sciences de la Terre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

Arouche L. (2018). Contribution à l'Etude de la Performance de la Station d'Épuration (STEP) de Souk El Tenine BEJAIA, thèse Master. Université Bejaia.

Benatti C., Regina C., Tavares G., Guedes T. A., (2006). Optimization of fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology, journal of environmental management 80, 66–74.

Benizem et Bara., (2016). Utilisation du procédé Fenton et de la photocatalyse pour la dégradation de la rhodamine. Mémoire de master, Université Bejaia.

Bizani, K. Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis., (2006). Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewater in the presence of titanium dioxide. Journal of Hazardous Materials, 136, 85-94.

Boncz, M.A., Bruning, H., Rulkens, W.H., Sudholter, E.J.R., Harmson, G.H. and Bijsterbosch, J.W., (1997). Kinetic and mechanistic aspects of the oxidation of chlorophenols by ozone, Water Sci Technol, 35(4): 65–72.

Brillas E., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J. A., et Rodríguez R. M., (2006). « Degradation of organic contaminants by advanced electrochemical oxidation methods »,Port. Electrochimica Acta, vol. 24, no 2, p. 159-189.

Brillas E., Garrido J. A., Rodríguez R. M., Arias C., Cabot P. L., et Centellas F., (2008). « Wastewaters by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a BDD Anode and Electrogenerated H₂O₂ with Fe(II) and UVA Light as Catalysts », Port. Electrochimica Acta, vol. 26, no 1, p. 15-46.

Chiew L.Y., Suyin G., Hoon K.N. (2011). Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. Chemosphere 83(11) :1414-30.

Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodrigez A., Garcia-Calvo E., (2000). «Pesticide chemical oxidation ». Water Research, 34,2366-377.

Dionysiou et al., (2005). Use of Persulfate and Peroxymonosulfate Oxidants for the Destruction of Groundwater Contaminants. Paper in preparation.

Dirany A., Sirés I., Oturan N., et Oturan M. A., (2010). « Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water », *Chemosphere*, vol. 81, no 5, p. 594-602.

Duguet J.P., Anselme C., Mallevalle J., (1989). « New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water », *Water Nagoya, ASPAC IWSA*.

Dulova N., Marina T., Aleksandr D., (2011). Catalytic degradation of picric acid by heterogeneous Fenton-based processes. *Environmental Technology*. 32 (4) : 439-446.

Feng L., Hullebusch E. D. V., Rodrigo M. A., Esposito G., et Oturan M. A., (2013). « Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review », *Chemical Engineering Journal*, 228, 944–964.

Flotron V. (2004). « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles ». Thèse de doctorat. INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE PARIS-GRIGNON

Gallard H., Laat J. D., et Legube B., (1999) « Étude comparative de la vitesse de décomposition de H_2O_2 et de l'atrazine par les systèmes Fe^{3+}/H_2O_2 , Cu^{2+}/H_2O_2 et $Fe^{3+}/Cu^{2+}/H_2O_2$ », *Rev. Sci. Eau*, vol. 12, no 4, p. 713-728.

Gemeay A., Mansour I., El-Sharkawy R., Zaki A., (2003). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193(1-2), 109–120.

German Cruz Gonzalez. (2018). Dégradation de pesticides organochlorés par procédés d'oxydation avancée utilisant différents types de rayonnements. PhD, Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, 141p.

Goel, R.K., Flora J.R.V., et Ferry J., (2003). Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Research* 37(4), 891-901.

Goi A. (2005). Advanced Oxidation Processes for Water Purification and Soil Remediation. PhD Thesis, Tallinn University of Technology, ISSN 1406-4774, ISBN 9985-59-534-3, 83 p.

Guadalupe Beatriz Ortiz de la Plata Orlando Mario Alfano., (2012). 2-Chlorophenol degradation via photo Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 233, 53–59.

Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M, Elaoui E., Hermann J.M., (2003). Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry 158, 27-360

Guivarch E., (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton » : application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université Marne-la-Vallée.

Hacgyu L., Jinwoo L., Sunmi J., Jaeyun K., Jeyong Y. et Taeghwan H., (2006). Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica. Chemical Communications, (4), 463–465.

Haddou Ménana. (2010). 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, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier.

Hai Chen. (2015). Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS. Chemical Engineering Journal, 273, 481–489.

Harrad. (2001). The Environmental Behaviour of Persistent Organic Pollutants.

Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., (2002). « comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water.» J.Hazard.Mat, 92,33-50.

Herrmann J. M., (1999). « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », Catalysis. Today, vol. 53, no 1, p. 115-129.

Herrmann J. M., Guillard C., Arguello M., Agüera A., Tejedor A., Piedra L. et Fernández-Alba A., (1999). « Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods », *Catalysis. Today*, vol. 54, no 2-3, p. 353-367.

Hicham Zazou. (2015). dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., et Bahnemann D.W., (1995). « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis », *Chem. Rev.*, vol. 95, no 1, p. 69-96.

Hong A., Zappi M.E., Kuo C.H., Hill D.O., (1996). « Modelling the kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes. *ASCE Journal Environmental English*, 122, 58-62.

Hyun-Seok Son, Jong-Kwon Im, Kyung-Duk Zoh., (2008). A Fenton-like degradation mechanism for 1,4-dioxane using zero-valent iron (Fe⁰) and UV light. *Water Research*, 43(5), 1457-1463.

Junjun Ma. (2015). Novel magnetic porous carbon spheres derived from chelating resin as a heterogeneous Fenton catalyst for the removal of methylene blue from aqueous. *Journal of Colloid and Interface Science*, 446, 298-306.

Kang S.F., Liao C.H., Hung H.P., (1999). « Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewaters in the presence of ultraviolet light and ferrous ions ». *Journal of Hazardous Materials*. 65, 317-333.

Kušić, H., Koprivanac, N., & Selanec, I., (2006). Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. *Chemosphere*, 65(1), 65-73.

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., (1993). « Photochemical processes for water treatment ». *Chem. Rev.*, 93, 671-698.

Lide D.R. (1999). Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, 79e Ed., Cleveland (OH) : Chemical Rubber Co., p. 8-86.

- Lin G., Gurol M.D., (1998).** Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environ. Sci. Technol.* 32 : 1417-1423.
- Lioua M-J., Lu M-C., (2008).** Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. *Journal de Hazardous Materials.* 151 : 540-54
- Lu M. C. (2000).** Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere.* 40 : 125-130.
- Malato S. (2009).** “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis” Recent overview and trends *Catalysis Today* :Vol 147; pp:1-59.
- Maryam F. (2016).** Enhanced Fenton-like degradation of methylene blue by magnetically activated carbon/hydrogen peroxide with hydroxylamine as Fenton enhancer. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 781–787.
- Miller R.M., Singer G.M., Rosen J.D., Bartha R., (1988).** « Photolysis primes Biodegradation of benzo[a]pyrene ». *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 1988, 1724-1730.
- Molina R., Martínez F., Melero J.A., Bremner D.H., Chakinala A.G.,(2006).** Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H₂O₂ process: Multivariate study by factorial design of experiments. *Applied Catalysis B: Environmental* 66,198-207.
- Moura F. C.C., Araujo M. H et al., (2005).** Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere.* 60 : 1118-1123.
- Navalon S., Mercedes A., Hermenegildo G., (2010).** Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental.* 99 : 1-26.
- Nguyen, V. N. H., R. Amal, et al. (2003).** "Effect of formate and methanol on photoreduction/removal of toxic cadmium ions using TiO₂ semiconductor as photocatalyst." *Chemical Engineering Science* 58(19): 4429-4439.
- Ounnas F. (2011).** Influence de la matrice sol sur la disponibilité orale des polluants organiques persistants chez les ruminants laitiers. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Özcan A., Sahin Y., Koparal A. S., et Oturan M. A., (2009). « A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prothion from water », *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 89, no 3-4, p. 620-626.

Pignatelli J. J. (1992). « Dark and photo assisted iron(III)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide », *Environmental Science Technology*, vol. 26, no 5, p.944-951.

Pignatello J. et Sun Y., (1996). « Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction », *Water Res.*, vol. 29, no 8, p. 1837-1844.

Qamar M., Saquib M., Muneer M., Desalination. Huchon R., (2006). Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports « médias » : application à la conception d'un photoréacteur pilote, thèse de Doctorat, Université de Lyon 1, 235.

Rey-May Liou a, Shih-Hsiung Chen, Mu-Ya Hung, Chin-Shan Hsu, Juin-Yih Lai., (2004) Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. *Chemosphere*. 59 (2005) 117–125.

Saidi F. Z. (2013). Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, thèse de magister. Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen.

Sarantopoulos C., (2007). « Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports micro0fibres », Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Sarría M. V. (2003). Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for Wastewater Treatment. Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Sauleda R., Brillas E., (2001). «Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with F(II) and UVA light». *Applied Catalysis B: Environmental*. 29, 135-145.

Sun Y and Pignatello J.J. (1993). Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/UV. *J. Agric. Food. Chem*, 1993c, 41, 1139-1142.

Svitelska M., Gallios G., Zouboulis A., (2004). Sonochemical decomposition of natural polyphenolic compound (condensed tannin), *Chemosphere*, 56, 981-987.

Tang H., Prasad K., Sanjinès R., Schmid P. E., et Lévy F., (1994). « Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films », *Journal Applied Physics*, vol. 75, no 4, p. 2042.

Tang W. Z., Huang C. P., (1996). « 2,4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent », *Environmental Technologie*, vol. 17, no 12, p. 1371-1378.

Tarr M.A. (2003). *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications.* CRC Press.

Tekbaş, M., Yatmaz, H. C., & Bektaş, N., (2008). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 594–602.

Torimoto T., S. Ito, Kuwabata S., et Yoneyama H., (1996). « Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no 4, p. 1275-1281.

Venkatadari R., Peters R.W., (1993). « Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton, reagent, and titanium dioxide-assisted photo catalysis ». *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 10, 107-131.

Waite T.D. (2002). Challenges and opportunities in the use of iron in water and wastewater treatment. *Environ Science Biotechnologie*, 1, 9-15.

Wang A., Qu J., Ru J., Liu H., et Ge J., (2005). « Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode », *Dyes Pigments*, vol. 65, no 3, p. 227-233.

Wang Yan Chen, Jianfei Wang, Jia Lu et al., (2015). Resin-supported Fe(III) as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of Reactive Black 5. *RSC Advances*, 5(56), 45276–45283.

Wanhong Ma, Yingping Huang, Jing Li, Mingming Cheng, Wenjing Song and Jincai Zhao., (2003). An efficient approach for the photodegradation of organic pollutants by immobilized iron ions at neutral pHs, Laboratory of Photochemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy.

Wu H., Xiaowen D., Dayi D., Yufeng G., Ligu Z., Guangping H., (2012). Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous

Fenton-like reaction catalysed by goethite. *Environmental Technology*. 33 (14) : 1545-1552.

Xuejun L., Yiming X., Kangle L. et al., (2005). Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide. *Chemistry*, 173(2), 121–127.

Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Rodríguez, J. J., (2006). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(3-4), 261–268.

Zepp R.G., Faust B.C. et Hoigne J., (1992). – Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide : the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technologie*, 26, p. 313-319.

Annexe

Annexes**Annexe1 : Méthodes d'analyse****1.1-HPLC****Principe**

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation et d'analyse des constituants d'un mélange à la fois qualitative et quantitative. Les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite phase stationnaire, l'autre en mouvement dite phase mobile. De la sorte, l'opération de partage des espèces à séparer entre les deux phases se trouve répétée automatiquement un très grand nombre de fois pour chaque espèce de manière continue permettant ainsi l'exploitation de différences minimales du coefficient de distribution des espèces entre les deux phases. Alors que la phase mobile tend à entraîner les espèces à séparer dans son mouvement, la phase stationnaire tend à les retarder, d'autant plus fortement que les interactions mises en jeu sont plus intenses, nombreuses et plus énergétiques; il en résulte que les analystes ont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celle de la phase mobile, d'où la notion de rétention et la possibilité de séparations. Couplé à un système d'injection des échantillons à analyser et à un système de détection en continu au sein d'un chromatographe, un tel système de séparation permet des analyses fines d'une grande qualité dans la mesure où les différents constituants des mélanges sont séparés avant d'être déterminés quantitativement.

Appareillage et fonctionnement

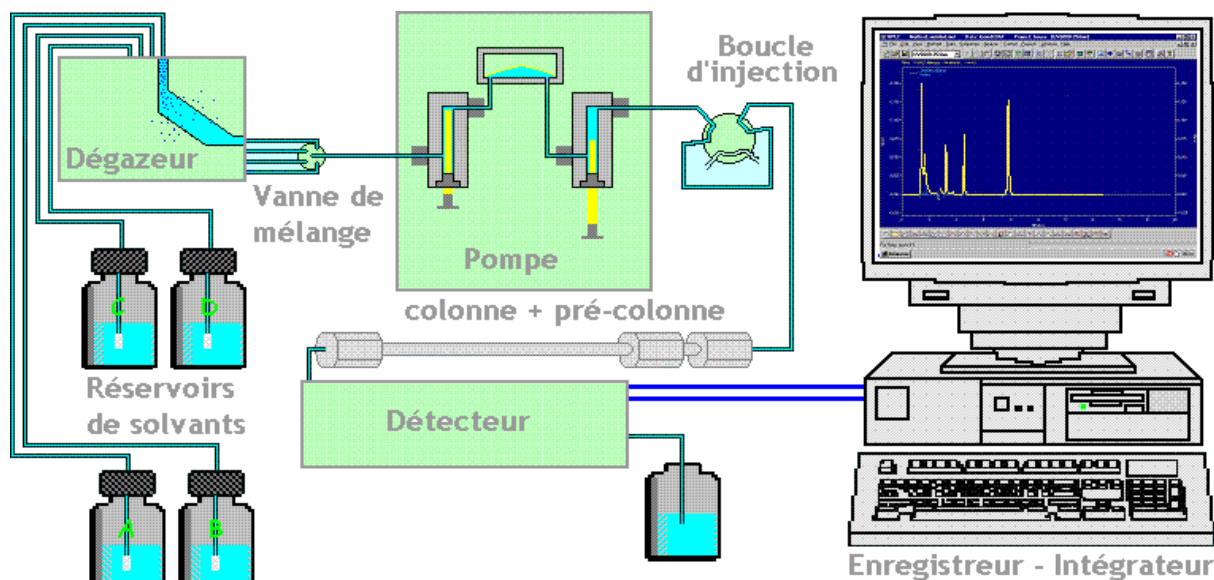


Figure 1.1 : Appareillage de la HPLC

L'appareillage HPLC se compose de :

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

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

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

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

4. Détecteur : Il existe plusieurs types de détecteurs :

- Détecteur à absorption UV ou visible

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

1.2 COT

Le carbone organique, composé d'une grande diversité d'origine à plusieurs états d'oxydation, est susceptible d'être oxydé par les procédés chimiques ou biologiques. Le dosage du COT se révèle être très adapté dans le cas où une partie de ce carbone échappe à ses mesures chimiques ou biologiques. La valeur du COT détermine complètement les composés difficilement ou non biodégradables biochimiquement qui sont d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau et des effluents. Pour déterminer la teneur en carbone total, les molécules organiques doivent être converties en une forme moléculaire capable d'être mesurée quantitativement. Cette forme moléculaire est le dioxyde de carbone (CO₂). La conversion nécessite des oxydants chimiques ou de l'énergie thermique (T = 680 °C en présence d'un catalyseur en platine) et de l'oxygène pur pour convertir le carbone organique en carbone minéral (CO₂).

1.3 Spectrophotométrie

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

Elle est 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_λ) appelée également absorbance (A_λ) est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire λ et de la longueur du trajet optique.

$$A_\lambda = -\log_{10} I / I_0 = \varepsilon_\lambda \times l \times C$$

Avec :

I, I_0 : transmittance de la solution (sans unité).

A_λ : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ε_λ : coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.

1.4 MEB-EDS

Microscopie électronique à balayage (MEB) A. Principe La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d'interaction détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface.

Annexe 2 : Dosage des polluants**2.1 Dosage du 2,4-dichlophenoxyacétique****Courbe d'étalonnage de**

- Préparer une solution de 50 mg/L.
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des concentrations de 10, 20, 30, 40 et 50 mg/L.
- Prélever à l'aide d'une micro pipette 1.5 mL de chaque solution et l'introduire dans un vial.
- Effectuer les mesures par HPLC couplé à un détecteur UV à barrette de diodes à une longueur d'onde 234 nm.

les résultats sont présentés dans la figure suivante :

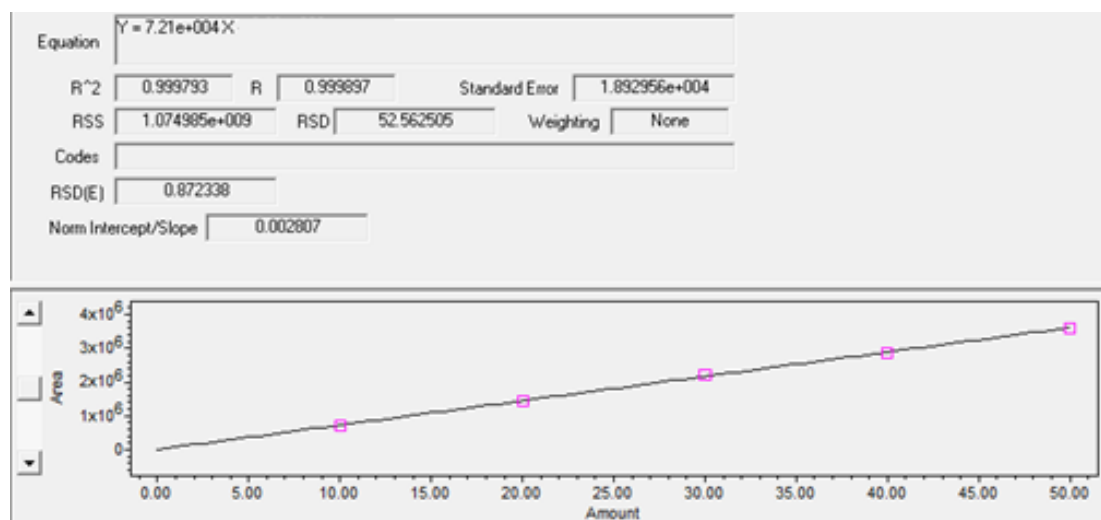


Figure 2.1 : la courbe d'étalonnage du 2,4-D

2.2 Dosage du Bleu de Méthylène

Courbe d'étalonnage du BM

- Préparer une solution de 50 mg/L.
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des concentrations de 1, 2, 4, 6 et 8.33 mg/L.
- Prélever à l'aide d'une seringue 3 mL de chaque solution et l'introduire dans une cuve rectangulaire.
- Effectuer les mesures par spectrophotomètre à une longueur d'onde 664 nm.

les résultats sont présentés dans la figure suivante :

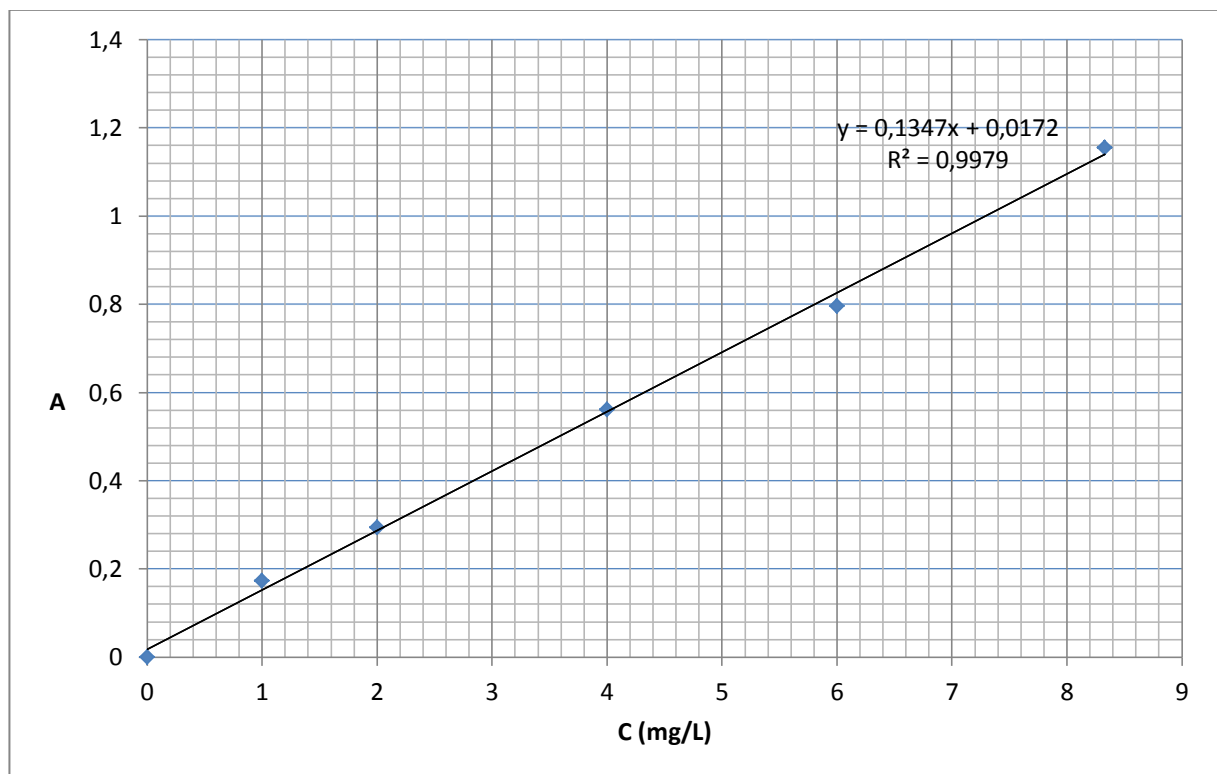


Figure 2.2 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

2.3 Dosage du Méthyle orange

Courbe d'étalonnage du BM

- Préparer une solution de 50 mg/L.
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des concentrations de 5, 10, 15, 20 et 25 mg/L.

- Prélever à l'aide d'une seringue 3 mL de chaque solution et l'introduire dans une cuve rectangulaire.
- Effectuer les mesures par spectrophotomètre à une longueur d'onde 446 nm.

les résultats sont présentés dans la figure suivante :

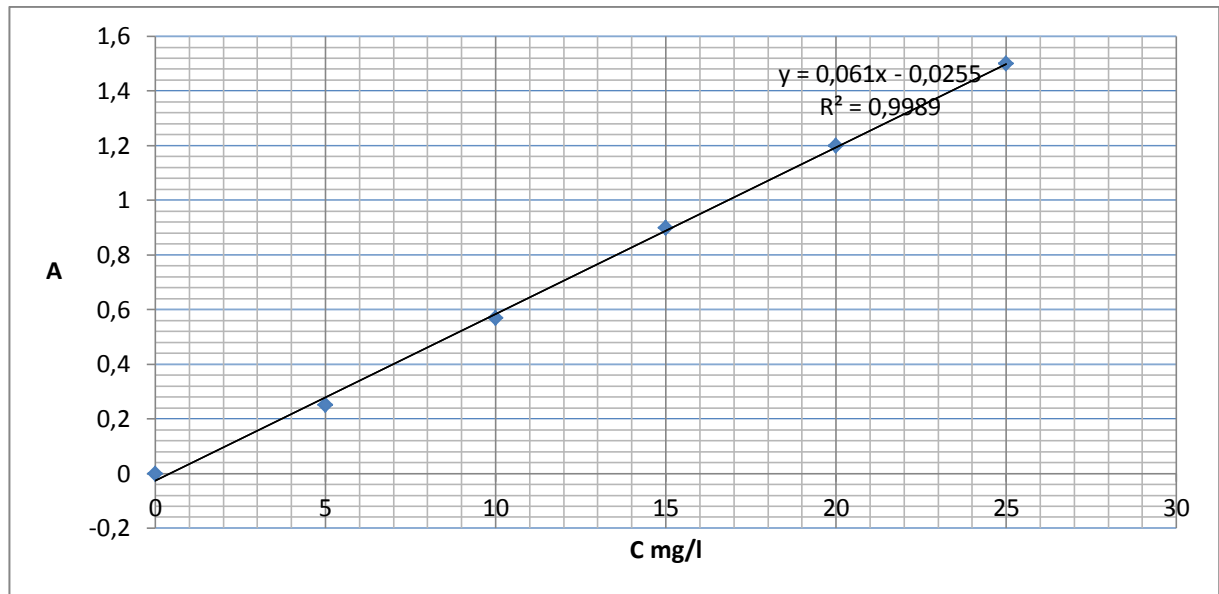


Figure 2.3 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange