

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université–Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Sciences de la Matière



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Chimie Macromoléculaire
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Macromoléculaire
Thème

Dégradation des polluants organiques par procédé photo fenton en utilisant les matériaux mésoporeux

Présenté Par :

- 1) M^{elle} BOUCIF Imane
- 2) M^{elle} BERRACHED Narimen

Devant le jury composé de :

Président : Dr A.BERRICHI	MCA au UAT.B.B (Ain Temouchent)
Examineur : Dr H. AYACHI	MCB au UAT.B.B (Ain Temouchent)
Encadrant : Dr Z.BAILICHE	MCA au UAT.B.B (Ain Temouchent)

Année Universitaire 2020/2021

قال الرسول صلى الله عليه و سلم: من سلك طريقا يبتغي به علما يسر الله له به طريقا إلى الجنة.

Le Prophète Mohamed, que Dieu bénisse, a dit : Celui qui mène un chemin pour le savoir, Dieu lui facilite un chemin pour le Paradis.

*A mes parents
A mes frères
A mes amis*

Remerciement

On tient tout d'abord à remercier dieu de nous avoir donné le courage et la volonté d'accomplir ce modeste travail.

Un grand merci à Mme **Z.BAILICHE**, qui a l'honneur d'être notre encadreur et qui joué un grand rôle dans la réalisation de ce travail.

Mme **BERRICHI Amina** Maître de Conférences « A » au Université Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent pour l'honneur d'accepté de présider le jury.

Mr AYACHI Hicham Maître de Conférences « B » au Université Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de examiné ce travaille.

Mille mercis à Université Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent et aux les ingénieurs de laboratoire pour avoir laissé laboratoire à la disposition des étudiants et pour avoir fourni tout ce dont nous avons besoin.

Dédicaces

Je rends grâce à dieu de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté
ainsi que

la conscience d'avoir terminé mes études.

Je dédie cette thèse:

À mes très Chers parents « Mon père, la personne la plus chère dans ma vie, ma raison de vivre, il m'a encouragé et il m'a aidé à accomplir ce mémoire, pour me faire réussir » et « Ma chère mère, la lumière de ma vie, la source de tendresse, qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études ». Que dieu vous garde,
je vous aime de tout mon cœur.

A Toutes mes connaissances et tous mes amours;

À mon très cher frère « **MOHAMED** » et mes adorables sœurs « **FATIMA, IBTISEM, WASSILA** » en reconnaissances de leurs amour, encouragements, que dieu me les garde.

A mes chers petits enfants de mes sœurs :

RIYAD , YACINE, MOAD, ILYES, SMAIL, ANES

A ma chère proche amie et mon binôme « **NARIMEN** » pour son entente et sa sympathie, qui m'a supporté et m'a fait confiance tout au long de ce travail
A ma famille surtout mes chères tantes et mes cousines et mes meilleures amies

« **HOUARIA, MERIEM** »

qu'elles m'ont encouragé et supporté tous au long de mon parcours, et m'ont soutenu de loin ou de près.

IMANE

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes très chers parents, Sources inépuisables d'amour, d'affection et de sacrifices. En témoignage de ma reconnaissance pour leur inéluctable patience, leur sacrifice et leur soutien. Toutes les dédicaces du monde ne sauraient exprimer mon profond amour et ma vive gratitude.

A mes chères sœurs. A mon fiancée **TAYAB**

A ma petite fille Romaissa

A ma grande mère

A mes chers(es) petits(es) nièces : **SAIDA, FATIMAZOHRRA, INESS.**

A mon binôme **IMANE** ainsi qu'à toute sa famille

A mes chers (es) amis (es), avec lesquels qui j'ai partagé des moments inoubliables

ABDELRAHMAN, MOHAMMED, HOURLA, OMAR

A tous ceux qui me chers je dédie ce modeste travail.

NARIMAN

SOMMAIRE :

Sommaire

<i>Remerciment</i>	1
<i>Dédicaces</i>	3
<i>Liste des figures</i> :	7
<i>Listes des tableaux</i> :	8
<i>Liste des abréviations</i> :	9
Introduction général :	11
Chapitre I : Mise au point bibliographique	14
I-1-Les procédés classiques de traitement des eaux :.....	14
I-1-1-Procédés physiques :.....	14
I-1-1-1) Adsorption sur charbon actif :.....	15
I-1-1-2)Coagulation-floculation :.....	15
I-1-2-Procédés biologiques :	16
I-1-3-procédée chimiques :	16
I-2-Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux :	16
I-2-1-Classification des POA :.....	18
I-2-2-Formation des espèces radicalaires :	18
I-2-3-Procédés basés sur l'ozonation :	20
I-3-Procédé basé sur fenton en phase homogène :	20
I-4-Procédé sono-chimie :.....	21
I-5-Procédé électro-chimie :	21
I-6-Procédés photo catalytiques en phase homogène/hétérogène :.....	22
I-6-1- Procédé photo Fenton en phase homogène :.....	22
I-6-2-Procédé photocatalytique en phase hétérogène :.....	22
I-7-Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton :.....	25
I-7-1-Effet de la concentration initiale en catalyseur :.....	25
I-7-2-Effet de la concentration initiale en H ₂ O ₂ :.....	26
I-7-3-Effet du rapport [Fe ²⁺] ₀ / [H ₂ O ₂] ₀ :.....	26
I-7-4-Effet du mode d'ajout d'H ₂ O ₂ :.....	26
I-7-5-Effet de la température:	27
I-7-6-Effet des ions inorganiques :.....	27

I-7-7-Effet des sous-produits de dégradation :.....	28
I-7-8-Effet du pH :.....	28
I-8-Conclusion :	29
II.1/Introduction :	31
II.2/ Diffraction des rayons X (DRX)	31
II.2.1/Principe :.....	32
II.2.2/Appareillage :	32
II.3/ Spectroscopie infrarouge (IR) :	33
II.3.1/Principe :.....	33
II.3.2 /Appareillage :.....	34
II.4/Spectroscopie d'absorption UV-Visible :	34
II.4.1/Principe :.....	34
II.4.2/Appareillage :	35
II.5/ Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) :	35
II.5.1/Principe :	36
II.5.2/Appareillage :	37
II-6/Adsorption-désorption d'azote :.....	38
II-6-1/Principe :.....	38
II-6-2/Appareillage :.....	39
II-7/Conclusion :	40
III-1/Introduction :.....	42
III-2/Matériaux mésoporeux:.....	43
III-2-1/Procédé général de synthèse :	44
III-2-2- Mécanisme de formation de la SBA-15 :.....	44
III-2-3/Méthodes de préparation des matériaux mésoporeux :.....	45
III-2-3-1/La réplique rigide (Hard Template) :	45
III-2-3-2/La réplique souple (Soft Template):	46
III-3/L'oxyde de fer :	46
III-3-1/Propriétés chimiques et applications:.....	49
III-4/Partie expérimentale :.....	50
III-4-1/Synthèse de la SBA-15 :.....	50
III-4-2/Synthèse d'oxyde de Fer Fe ₂ O ₃ :	50
III-5/Résultats :.....	50

III-5-1/Caractérisations de l'oxyde mésoporeux :.....	50
III-5-1-1-Diffraction par rayon x :	51
III-5-1-2-Adsorption-désorption d'azote :.....	52
III-5-1-3-Caractérisation par l'UV-Visible :.....	53
III-5-1-4-Caractérisation par IR -TF :	54
III-6-Application sur la dégradation du phénol :.....	55
III-6-1-Introduction :	55
III-6-2-Propriétés chimique et physique du phénol :.....	55
III-6-2-1-Propriétés oxydantes :.....	55
III-6-2-2-Propriétés acido-basique :	56
III-6-3-Toxicité du phénol :	56
III-6-4-Dégradation du phénol :.....	56
III-6-4-1-Dégradation du phénol par procédé fenton :.....	57
III-6-5-Partie expérimentale :	59
III-6-5-1-Mode opératoire :	59
III-6-5-2-Résultat et discussion :.....	59
III-7-Conclusion :.....	59
Conclusion générale:	63
Références :.....	63
:ملخص	69
Résumé :	69
Abstract :.....	70

Liste des figures :

- Figure I.1: la coagulation-floculation.
- Figure I.2 : Evolution du nombre d'articles sur les POA.
- Figure I.3 : Différents procédés d'oxydation avancée.
- Figure I.4 : Réactions de photo-fenton.
- Figure I.5 : Le principe de la photocatalyse hétérogène à base de TiO₂.
- Figure II.1 : Schéma représentant le principe de loi de Bragg.
- Figure II.2: Schéma du principe de diffraction des rayons X.
- Figure II.3 : Appareil Infrarouge.
- Figure II.4 : Spectroscopie UV-Visible.
- Figure II.5 : Appareillage de l'HPLC.
- Figure II.6 : Les types d'isotherme selon la classification de l'IUPAC
- Figure II.7: Appareil de mesure BET « Nova1000 ».
- Figure III.1: Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15.
- Figure III.2: Schéma illustrant le mécanisme "Hard Template".
- Figure III.3: Schéma illustrant le mécanisme "Soft Template".
- Figure III.4: Oxyde de fer.
- Figure III.5 : Diffractogramme de rayon X du matériau mésoporeux SBA-15 calciné à 500°C.
- Figure III.6 : Caractérisation par diffraction des rayons X des oxydes mésoporeux.
- Figure III.7: Isotherme d'adsorption-désorption d'oxydes mésoporeux.
- Figure III.8 : Caractérisation par spectroscopie UV d'oxyde de fer Fe₂O₃.
- Figure III.9 : Spectre IR d'oxyde de fer.
- Figure III.10 : Structure de phénol.
- Figure III.11: Stabilité ion phénolate.
- Figure III.12 : Mécanisme de dégradation du phénol par réaction de fenton

Listes des tableaux :

Tableau I.1: Les avantages et les inconvénients de chaque POA.

Tableau II.1 : Les bandes d'adsorption de l'Infra-Rouge caractéristiques des différents solides mésoporeux.

Tableau III.1: Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs.

Tableau III.2 : Caractéristiques texturales des oxydes mésoporeux.

Tableau III.4 : Représente la conversion du phénol

Liste des abréviations :

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

COT : Carbone Organique Total

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

CT : Carbone Total

k_{app} : Constante de vitesse apparente

POA : Procédé d'Oxydation Avancée

T : Température

pka: Constante d'acidité

λ : Longueur d'onde

K : Kelvin

C₀ : Concentration initiale

P : Pression

S_{BET} : Surface spécifique

DRX : Diffraction des rayons X

IR : Infra-Rouge



*INTRODUCTION
GENERALE*

Introduction général :

Les processus d'oxydation avancée (POA) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent[1].

Dans cette partie bibliographique, nous allons présenter les principales techniques appliquées au traitement de l'eau polluée telles que les procédés classiques et les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Pour éliminer efficacement les polluants organiques et les composés aromatiques (phénol). Il apparaît important de trouver des techniques complémentaires ou alternatives aux traitements classiques. Une de voie possible est la mise en œuvre des Procédés d'Oxydation Avancée (POA)[2].

- les réactions de Fenton et photo-Fenton qui appartiennent au domaine de la photo catalyse en milieu homogène. Les radicaux hydroxyles sont produits par la décomposition catalytique de H_2O_2 par des sels ferreux ou ferriques[3].

- la photo catalyse en milieu hétérogène. La photo catalyse apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la minéralisation des composés organiques.

Ces deux procédés utilisent des réactifs et des catalyseurs relativement peu coûteux et non toxiques comme (Fe_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 et TiO_2) , et ont un fort potentiel d'application industrielle.

Nombreuses études classé comme un matériau bon marché non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. A l'état naturel, l'oxyde de fer a de nombreuses phases en l'occurrence l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) , l'oxyde Ferro - ferrique (Fe_3O_4) et l'oxyde ferreux (FeO) [4]. Elles sont les principales formes.

L'oxyde de fer est connu beaucoup plus par ses propriétés photo catalytiques uniques.

Les études sur la dégradation photo catalytique des polluants présentées dans la littérature ont montré qu'il existe de nombreux catalyseurs qui peuvent être utilisées dans l'élimination de polluants provenant de différentes industries [5].

Les objectifs principaux de cette étude sont divisés en deux parties :

- ✚ La première partie concerne la synthèse et la caractérisation d'oxyde mésoporeux de Fer Fe_2O_3 .
- ✚ La deuxième partie concerne la mise en œuvre des catalyseurs préparés dans la photodégradation de polluant organique toxique c'est le phénol.

Notre mémoire est divisé en trois chapitres :

-Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux usées, et en particulier sur les procédés d'oxydation avancées (POA) où nous détaillerons le principe la mise en œuvre et quelque application de la photocatalyse.

-Le deuxième chapitre décrit les techniques de caractérisation utilisées.

- Dans le troisième chapitre nous présenterons la préparation et les résultats de la synthèse d'oxyde mésoporeux de Fer Fe_2O_3 , et l'application sur la dégradation de phénol par procédé photo-fenton en utilisant Fe_2O_3 .



CHAPITRE I :
Mise au point bibliographique

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Les problèmes posés par la pollution des eaux et leur qualité sont à présent de plus en plus

à l'ordre du jour ; longtemps négligés, ils ne peuvent plus être considérés comme accessoires.

La dégradation de la qualité de l'eau à l'échelle mondiale fait appel au développement de différentes technologies de traitement afin de permettre le respect des normes de plus en plus exigeantes.

Dans cette revue bibliographique, nous allons présenter les principales techniques appliquées au traitement de l'eau polluée telles que les procédés classiques et les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

I-1-Les procédés classiques de traitement des eaux :

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés physiques, biologiques et chimiques[6].

I-1-1-Procédés physiques :

Les méthodes physiques de traitement des eaux usées éliminent les substances en utilisant des forces naturelles telles que la gravité, l'attraction électrique, et les forces de van der Waalls, ainsi que par l'utilisation de barrières physiques. En général, les mécanismes impliqués dans le traitement physique n'entraînent pas de modifications de la structure chimique des substances cibles. Dans certains cas, l'état physique est modifié, comme lors de la vaporisation, et souvent, les substances dispersées sont amenées à s'agglomérer, comme cela se produit pendant la filtration. Les méthodes physiques de traitement des eaux usées comprennent la sédimentation, la flottation et l'adsorption, ainsi que l'utilisation de barrières physiques telles que des supports à barres, des tamis, des filtres à lit profond et membranes[7].

I-1-1-1) Adsorption sur charbon actif :

Le charbon actif est très répandu. Le charbon est dit actif après avoir subi diverses opérations telles que la pyrolyse. Ces opérations permettent de le rendre poreux (surface spécifique de 700 à 1500 m²/g) et d'augmenter sa surface d'échange avec l'eau[8]. De nombreux adsorbants sont retenus par le charbon ainsi transformé. Ses propriétés ont été largement utilisées pour la purification de l'air et la dépollution des eaux potables, en particulier pour le traitement des polluants organiques et inorganiques[9]. Des études ont aussi montré qu'il est possible d'immobiliser des ions métalliques tels que le cuivre, le zinc, le cadmium ou le chrome [10]. La principale limite d'un tel traitement réside dans le fait qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer. De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé.

I-1-1-2) Coagulation-floculation :

Une méthode physico- chimique par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimique en espèces plus visibles et séparables (les floes).

Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques les plus utilisés sont l'alun et chaux[11]. Une quantité importante de boue est formée avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

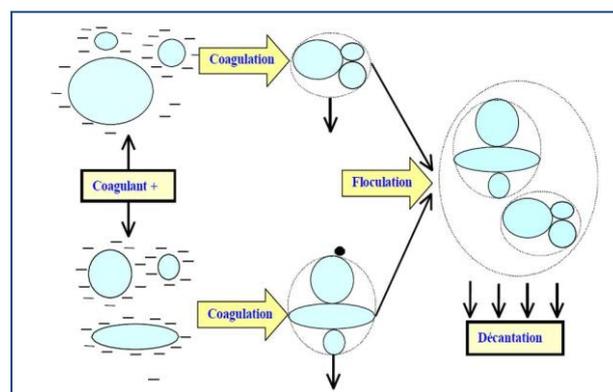


Figure I.1:la coagulation-floculation.

I-1-2-Procédés biologiques :

Ces procédés mettent à profit l'activité de certaines bactéries afin d'éliminer les polluants des eaux résiduaires[12]. Ces microorganismes ne seront capables de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou de les minéraliser que lorsque ces molécules présentent un minimum de biodégradabilité et une faible toxicité. Les procédés biologiques diffèrent en fonction de la présence (aérobie) ou de l'absence (anaérobie) de l'oxygène. Le procédé le plus courant utilise les boues activées. Ce procédé est limité par le coût élevé de traitement de boue et son inefficacité vis-à-vis des effluents concentrés ou contenant des substances bio-résistantes[2].

I-1-3-procédée chimiques :

Les techniques d'oxydation chimiques classiques utilisent des oxydants puissants tels que le permanganate de potassium (KMnO_4), l'hypochlorite de sodium (HClO), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3) et le chlore (Cl_2). L'application de ce procédé sur le traitement des eaux polluées permet d'augmenter la biodégradabilité du polluant sans affecter la teneur en Carbone Organique Total (COT). En effet, il a été démontré, que la décomposition de produits organiques est partielle dans certains cas, et que les nouveaux composés obtenus peuvent être plus toxiques que le polluant cible. En particulier, l'utilisation du chlore comme oxydant chimique, peut conduire à la formation de substances cancérigènes, notamment des dérivés organo-halogénés qui font l'objet de nombreux débats.

Contrairement au peroxyde d'hydrogène, l'ozone moléculaire dissout est capable d'oxyder directement de nombreux composés organiques. Cependant, l'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide en dioxygène. Par conséquent, l'oxydation chimique par O_3 ou H_2O_2 , est de préférence mise en œuvre dans les conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires (décomposition en radicaux OH^\bullet)[13].

I-2-Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux :

En 1987, Glaze a donné la définition suivante : « Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau »[14]. Durant les dernières décennies, les POA ont été largement étudiés à l'échelle laboratoire (Figure I.2), et à l'échelle

d'unité pilote semi-industrielle (étude de faisabilité sur sites, évaluation technico économique).

Ces procédés sont particulièrement appropriés pour le traitement d'effluents chargés en produits bio-récalcitrants, toxiques et/ou non-biodégradables.

Ils peuvent être utilisés également en prétraitement pour augmenter la biodégradabilité de certains composés[15].

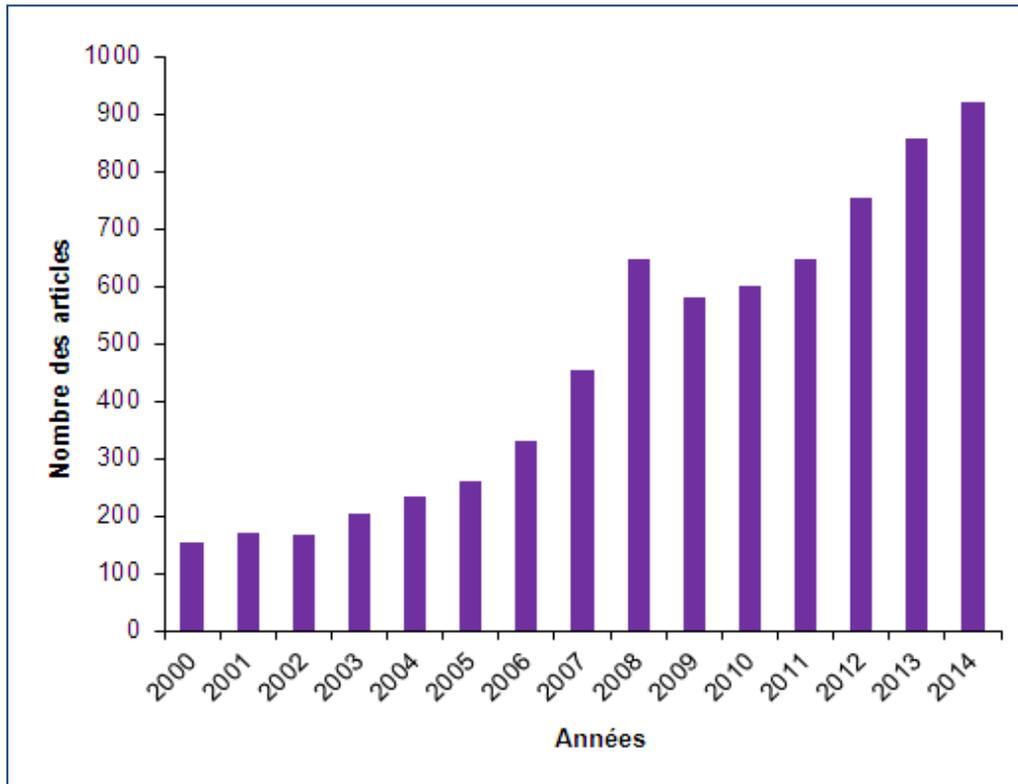


Figure I.2 : Evolution du nombre d'articles sur les POA (source : web of science consulté le 11/05/2015).

-Les techniques d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours de ces dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants[16].

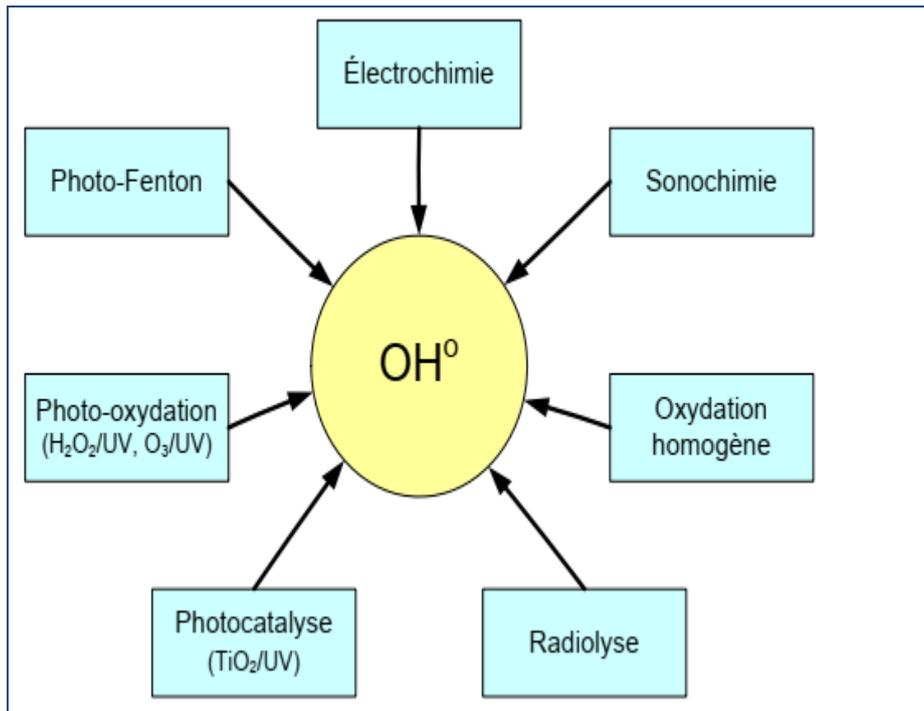


Figure I.3 : Différents procédés d'oxydation avancée.

I-2-1-Classification des POA :

Les POA peuvent être classés en quatre types :

- les procédés basés sur l'ozonation (O_3 / H_2O_2 , O_3 / UV , $O_3 / H_2O_2/UV$).
- les procédés basés sur le réactif de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2 , $Fe^{2+} / H_2O_2/UV$).
- les procédés basés sur un semi-conducteur tel que la photo catalyse (ex. TiO_2/UV).
- les procédés basés sur l'électro-oxydation.

I-2-2-Formation des espèces radicalaires :

Les principaux radicaux produits et mis en œuvre par les POA sont les HO^\bullet , HO_2^\bullet et $O_2^{\bullet-}$. Leur mécanisme de formation est spécifique à chaque procédé. Cependant le plus intéressant de ces radicaux reste le radical hydroxyle HO^\bullet qui est un puissant oxydant non sélectif possédant un très fort potentiel standard ($E^\circ_{HO^\bullet/H_2O} = 2,81 \text{ V/ENH}$) est notamment capable d'oxyder pratiquement tous les composés organiques et inorganiques existants et de désactiver

les bactéries, ceci à des vitesses approchant la limite du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)[16].

1-1 Réactivité et mécanisme du radical hydroxyle :

Le radical HO^\bullet a l'avantage de ne pas induire de pollution secondaire, d'être relativement simple à manipuler et d'être le plus rentable possible. En milieu fortement basique, il se déprotonne suivant l'équilibre de l'équilibre (1) pour former le radical O^\bullet qui est aussitôt protoné par l'eau, raison pour laquelle sa réaction avec les substrats est négligeable[2]



Par contre en milieu acide, il subit principalement trois types de réaction par attaque électrophile[17]:

- Abstraction d'atome d'hydrogène.
- Addition électrophile aux doubles liaisons (type $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$).
- Transfert électronique (rarement observé directement), il se manifeste par la formation des complexes intermédiaires susceptibles d'être impliqués dans le processus.

La réactivité du radical hydroxyle est tributaire de la nature du composé avec lequel il réagit. Son comportement vis-à-vis des composés organiques est tel qu'il [18]:

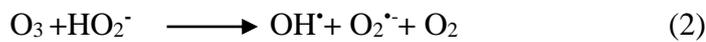
1. réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques. Il est à noter que la forte régiosélectivité de la réaction d'addition des HO^\bullet peut donner lieu à la transition de π - à σ -complexe.
2. présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.
3. réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire et sa vitesse de réaction avec les aromatiques porteurs de groupements activant ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) est plus élevée qu'avec ceux présentant des groupements désactivant ($-\text{NO}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$).
4. réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les polysubstitués à l'instar du phénol ou du chlorobenzène.

I-2-3-Procédés basés sur l’ozonation :

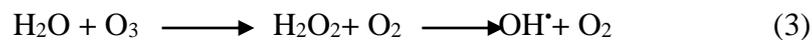
Dans le but d’accélérer la décomposition de l’ozone et de produire une quantité plus grande de radicaux hydroxyles, l’ozonation est souvent couplée soit à l’H₂O₂ dans le procédé dit “peroxonation” (O₃/H₂O₂) ; soit à l’irradiation UV (O₃/UV) ou les deux ensemble (O₃/H₂O₂/UV).

Le dernier procédé est le plus efficace puisqu’il combine plusieurs voies de formation des radicaux OH[•], et offre de ce fait de plus larges applications. Les radicaux hydroxyles peuvent être formés selon deux voies :

-A partir du système (O₃/ H₂O₂), dont l’H₂O₂ réagit, sous sa forme ionisée HO₂⁻ l’ozone pour générer des radicaux libres (OH[•] et O₂^{•-}) selon la réaction (2) suivante[19] :



-A partir du système (O₃/ UV), dont l’ozone présent dans l’eau absorbe les irradiations UV à une longueur d’onde maximale de 253 nm ce qui conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l’équation (3) suivante[19] :

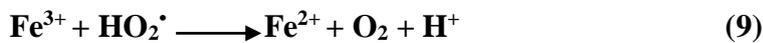


I-3-Procédé basé sur fenton en phase homogène :

A la fin du 19^{ème} siècle à Cambridge, H. Fenton, observa pour la première fois qu’en ajoutant une petite quantité de Fe²⁺ à une solution de contenant le H₂O₂, le mélange résultant, principalement les radicaux HO[•] produits, pourrait oxyder en milieu acide un nombre considérable de composés organiques en peu de temps. L’ensemble Fe²⁺ et H₂O₂ à pH inférieur à 3 est appelé alors réactif de Fenton. La réaction de Fenton a largement été étudiée, même s’il n’y a pas toujours d’accord sur le rapport [H₂O₂]/Fe II qui donne les meilleurs résultats. Néanmoins, il est reconnu que l’excès de H₂O₂ ou Fe II est préjudiciable, car ces espèces peuvent réagir avec des intermédiaires tels que les radicaux HO[•] responsable de l’oxydation directe du composé cible (équations 5, 6 et 11)[20].

-La nature des espèces produites par la réaction de Fenton est encore en discussion dans la littérature. Deux voies de mécanismes ont été avancées : une voie radicalaire qui considère la production des radicaux HO[•] et une voie non radicalaire impliquant la production des ions ferryls FeO²⁺[21].

Toutefois, la voie radicalaire semble la plus répandue (équations 4 à 11). Pour minimiser le coût du procédé, les auteurs s'intéressent de plus en plus aux réactions de Fenton catalysées par soit des zéolites[22], soit des argiles dont les structures contiennent le fer.



Trois paramètres influencent principalement la réaction de Fenton: le pH, la température, les concentrations de Fe^{2+} et de H_2O_2 et la concentration initiale des polluants[23].

I-4-Procédé sono-chimie :

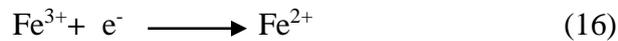
La dissociation de l'eau et de l' O_2 en présence des ultrasons "notés US" favorise à la fois la génération in-situ des radicaux hydroxyles et du peroxyde d'hydrogène [24]:



I-5-Procédé électro-chimie:

Ce procédé est basé sur la génération in situ des réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles en utilisant l'énergie électrique. Deux configurations peuvent être utilisées dans le procédé électro-Fenton. Dans la première configuration, les réactifs de Fenton (Fe^{3+} et H_2O_2) sont rajoutés au milieu en présence d'anodes inertes de grande activité catalytique. Le peroxyde d'hydrogène est produit par la réduction de l'oxygène dissous. Ce dernier est fourni à la solution par barbotage de l'air comprimé (Equation 15). Quant aux ions ferreux, ils sont générés par la réduction simultanée des ions ferriques,

introduits initialement dans la solution en quantité catalytique (de l'ordre de 10^{-4} M) (Equation 16). Une fois les réactifs produits in situ, la réaction classique de Fenton aura lieu pour générer des radicaux (OH^\bullet)[24].



I-6-Procédés photo catalytiques en phase homogène/hétérogène :

I-6-1- Procédé photo Fenton en phase homogène :

D'une part, l'oxydation induite par photolyse de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène nécessite un coût d'énergie élevé si le polluant absorbe fortement les radiations UV. D'autre part l'utilisation des sels de Fer (II) (réactif de Fenton) produit la boue inorganique qui peut causer des dommages aux installations de traitement. Dans ce contexte, un couplage de UV/ H_2O_2 avec le Fer (II) ou Fer (III) (procédé photo-fenton) est prometteur[25]. Basé sur le concept où le sel de Fer sert de catalyseur et le H_2O_2 d'agent oxydant, le procédé photo-fenton est efficace et faible coût pour le traitement de l'eau et produit plus des HO^\bullet comparé aux systèmes Fe (II)/ H_2O_2 ou UV/ H_2O_2 . La formation des radicaux par photo-fenton se fait suivant la réaction de Fenton.

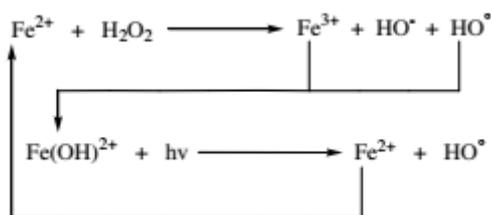


Figure I.4 : Réactions de photo-fenton

I-6-2-Procédé photocatalytique en phase hétérogène :

La dépollution photo catalytique des eaux usées constitue une technique alternative de traitement basée sur l'irradiation UV de matériaux semi-conducteurs en poudre comme Ti

O₂, CdS, Fe₂O₃, dispersés dans l'eau. L'application de la photocatalyse à la dégradation des contaminants a été utilisée avec succès pour une très grande variété de composés incluant les alcanes, les alcools, les composés aliphatiques, les acides carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les pesticides et les PCB.

Le dioxyde de titane (TiO₂)(Figure I.5) est le photo catalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaires industrielles[26], en raison notamment de la faible énergie nécessaire à son activation (E_{act}=3,2 eV). Les électrons de valence du TiO₂ peuvent être excités par absorption des rayons UV dont l'énergie est supérieure à l'énergie d'activation (λ<380 nm) des électrons de TiO₂ (réaction 17). Les électrons excités passent de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), ce qui crée un défaut électronique appelé trou d'électrons positif (h⁺) dans la couche de valence. Dans la bande de conduction, les électrons (e⁻) sont libres comme les électrons de conduction d'un métal[6]. Cette réaction est représentée souvent par la réaction(18)

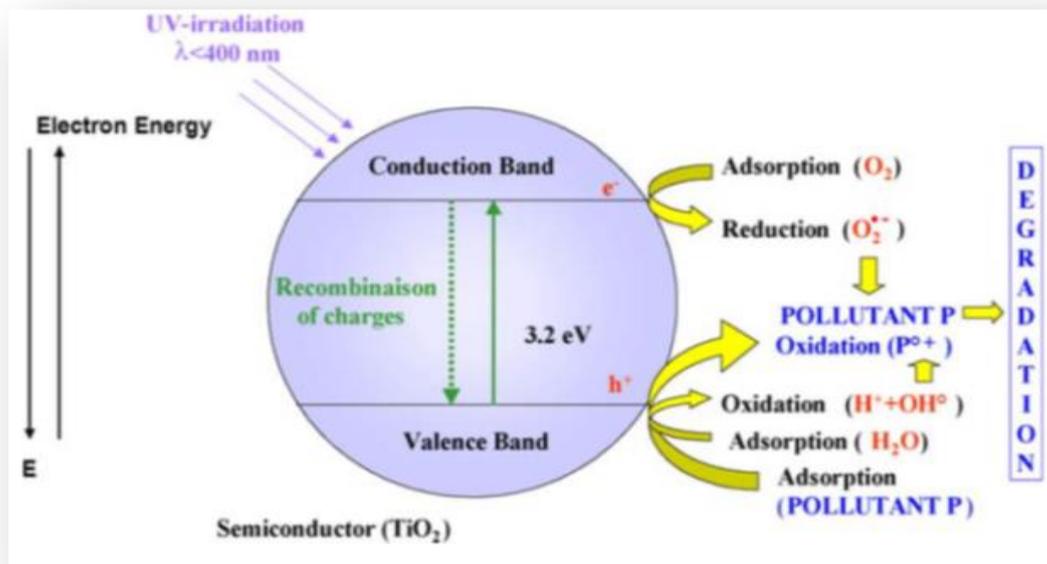
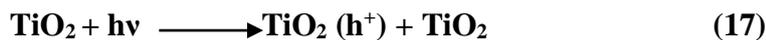
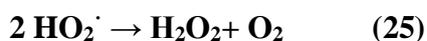


Figure I.5 : Le principe de la photocatalyse hétérogène à base de TiO₂

-Les paires électron-trou peuvent se combiner ou réagir avec des espèces chimiques présentes à la surface du semi-conducteur pour conduire à la formation d'espèces oxydantes, qui seront responsables de la dégradation des polluants organiques. Les trous h^+ peuvent donner des réactions de transfert d'électron avec des molécules d'eau ou d'ions hydroxyles adsorbés pour former des radicaux $\cdot OH$ (réactions 19 et 21) ou oxyder des composés organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur (réaction 22).



Les électrons libres excédentaires de la bande de conduction réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot -}$) et hydroperoxyde ($\text{HO}_2\cdot$). Les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ formés génèrent, par permutation du peroxyde d'hydrogène qui constitue une voie supplémentaire de formation des radicaux $\cdot OH$ (réactions 23-26). La dégradation des polluants est donc effectuée par les espèces oxydantes, en particulier les radicaux $\cdot OH$ formées lors de la photolyse de TiO_2 .



L'utilisation des particules de TiO_2 en suspension pour augmenter l'efficacité de la

Photo catalyse hétérogène a constitué longtemps un handicap pour l'industrialisation de ce procédé. Récemment, ce problème a été résolu par fixation des particules de TiO_2 sur des supports industriels[27].

Tableau I.1: Les avantages et les inconvénients de chaque POA

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none">-Simple à réaliser.-Élimination rapide des polluants.- Production in-situ des radicaux réactifs.-Ne produisent pas de déchets secondaires.-Efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables	<ul style="list-style-type: none">-La consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés.- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes.- Ce sont des procédés émergents

I-7-Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton :

L'efficacité du procédé Fenton est fonction de nombreuses conditions opératoires telles que les concentrations initiales en réactifs (ions ferreux et H_2O_2), l'effet du rapport $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0$, le mode d'ajout d' H_2O_2 , la température, l'effet des ions inorganiques et l'effet du pH.

I-7-1-Effet de la concentration initiale en catalyseur :

Il a été montré dans de nombreuses études, qu'une augmentation de la concentration en ions ferreux (Fe^{2+}) entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation du polluant et de la décomposition d' H_2O_2 en radicaux OH^\bullet . Cependant, cet effet n'est observable que pour les faibles doses en ions ferreux. Pour des doses plus élevées en Fe^{2+} , l'efficacité de la dégradation diminue à cause de la consommation des radicaux OH^\bullet par les ions ferreux. En plus, la turbidité de la solution augmente en présence d'une grande quantité d'ions ferreux dissous dans l'eau, ce qui diminue l'efficacité du procédé photo-Fenton[28].

I-7-2-Effet de la concentration initiale en H₂O₂ :

La concentration initiale (phénol) en peroxyde d'hydrogène influence significativement sur le rendement de la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en H₂O₂ entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation puisqu'elle est liée au nombre des radicaux hydroxyles pouvant être générés. Toutefois, un excès important en peroxyde d'hydrogène peut devenir un facteur limitant dans le procédé Fenton.

Cet effet, peut diminuer l'efficacité de la dégradation surtout aux faibles temps de réaction, c'est-à-dire quand le niveau maximum de la dégradation n'a pas été déjà atteint[28]. Par conséquent, la dose optimale de l'H₂O₂ peut être calculée à partir de la stœchiométrie Théorique qui implique l'oxydation totale du polluant organique (CO₂ et H₂O) en présence de l'H₂O₂[29]. Cependant, la quantité optimale en H₂O₂ est toujours supérieure à celle déterminée théoriquement, ce qui signifie qu'un excès en H₂O₂ est nécessaire dans la réaction Fenton afin d'obtenir une dégradation efficace tout en gardant à l'esprit « l'aspect économique ».

I-7-3-Effet du rapport [Fe²⁺]₀ / [H₂O₂]₀ :

Cas d'un rapport élevé : $[Fe^{2+}]_0 / [H_2O_2]_0 \geq 2$ En présence d'un excès d'ions Fe²⁺ et en l'absence d'un produit organique, les radicaux hydroxyles réagissent préférentiellement avec les ions Fe²⁺ qu'avec le peroxyde d'hydrogène . Il en résulte une consommation importante des ions Fe²⁺ et une terminaison relativement rapide des réactions radicalaires en chaîne.

En présence d'un substrat organique, la compétition entre les composés RH et les ions Fe²⁺ pour réagir avec les radicaux hydroxyles peut diminuer la réactivité des ions Fe²⁺. Dans ce cas, les ions ferreux jouent le rôle d'un agent coagulant plutôt qu'un catalyseur dans le procédé Fenton [28].

I-7-4-Effet du mode d'ajout d'H₂O₂ :

Le mode d'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel est un paramètre important à considérer durant l'optimisation du procédé Fenton. Le plus souvent, l'ajout d'H₂O₂ se fait en une seule fois, en tout début de la réaction.

Cependant, il est plus avantageux de faire plusieurs ajouts d'H₂O₂ (généralement deux ajouts) à des temps différents afin d'éviter la consommation des radicaux OH^{*} par l'excès d'H₂O₂ et ainsi améliorer le rendement de minéralisation [29].

I-7-5-Effet de la température:

Il a été montré que les faibles températures opératoires (T < 5°C) ralentissent la cinétique de dégradation des polluants organiques. Selon la loi d'Arrhenius (Équation 27), une augmentation de la température peut accélérer la cinétique de la réaction Fenton. Cependant, les températures relativement élevées (T > 50 °C) ont un impact négatif sur la réaction en favorisant la décomposition d'H₂O₂ en O₂ et H₂O. Ainsi, une température proche de l'ambiante (T = 25-30 °C) semble-t-elle la plus appropriée, la plupart des études expérimentales sont d'ailleurs menées dans ces conditions [29].

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Équation 27})$$

Avec : k la constante de vitesse, A le facteur de fréquence tenant compte de la fréquence des collisions entre les réactifs, E_a l'énergie d'activation (J/mol), R la constante de gaz parfait

(R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température (Kelvin). Toutefois, la présence simultanée de plusieurs réactions chimiques et physiques avec différentes énergies d'activation (l'oxydation des polluants organiques, la décomposition du peroxyde d'hydrogène, les réactions de propagation, la recombinaison des radicaux, la solubilité, la coagulation, etc.) rend difficile, voire impossible, d'extrapoler l'effet de la température sur une réaction donnée. Il est à noter que, l'augmentation de la température provoquée par la décomposition exothermique d'H₂O₂ en présence d'un métal de transition, peut légèrement affecter la cinétique d'oxydation d'un polluant organique[30].

I-7-6-Effet des ions inorganiques :

La présence dans la solution aqueuse de divers ions inorganiques (Cl⁻, Br⁻, F⁻, SO₄²⁻ ou PO₄³⁻) peut modifier la quantité des radicaux hydroxyles présents dans le milieu et donc avoir un effet direct sur l'oxydation des polluants organiques. Ces composés peuvent agir selon deux modes, par piégeage de radicaux, ou par complexation des espèces libres Fe(II) et Fe(III).

I-7-7-Effet des sous-produits de dégradation :

L'objectif poursuivi est souvent d'accomplir la minéralisation totale d'un polluant organique en CO₂, H₂O et sels inorganiques (nitrates, chlorures, bromures et sulfates). Durant les étapes d'oxydation, de nombreux produits intermédiaires apparaissent dans le milieu. Si la réaction est suffisamment efficace et que les intermédiaires sont dégradables par les radicaux hydroxyles, une minéralisation totale peut être obtenue. Cependant, il a été montré que certains sous-produits peuvent également avoir un effet inhibiteur sur la réaction de Fenton. C'est notamment le cas des acides carboxyliques de faible poids moléculaires (acide acétique, acide formique, acide oxalique..) et/ou des produits organiques avec un hétéroatome (ex. Cl⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻) qui sont non-toxiques ou biodégradables[31]. L'accumulation de ces produits dans le milieu réactionnel peut affecter les conditions opératoires du système Fenton, en particulier le pH qui peut devenir plus acide[30].

D'autre part, certains sous-produits (malonates, citrates, etc) peuvent jouer le rôle d'agent stabilisant pour le peroxyde d'hydrogène. Ces composés peuvent complexer le fer soluble dans l'eau afin de diminuer la vitesse de décomposition d'H₂O₂ et minimiser la précipitation du Fe(III)[30].

I-7-8-Effet du pH :

Le pH du milieu réactionnel est le paramètre le plus important dans le procédé Fenton. Pour le fer, le pH optimal de la réaction Fenton est souvent compris entre 2,8 et 3,2. Pour comprendre ces observations, il faut examiner le diagramme de Pourbaix du fer en fonction du pH. En solution aqueuse, le fer forme des complexes aqueux $[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]_n^{(3-x)n+}$ ($2 < n < 15$) dont la concentration relative dépend du pH. Pour simplifier, ces complexes seront représentés sans les molécules d'eau associées[28].

* Concernant les différentes espèces en solution aqueuse, le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme des ions Fe(II) libres jusqu'à un pH compris entre 8 et 9 (Pour des valeurs plus élevées du pH, l'ion Fe(OH)⁺ devient prédominant, jusqu'à sa précipitation sous forme d'hydroxyde ferreux (Fe(OH)₂)_s à pH = 11,35. En ce qui concerne les ions Fe(III).

I-8-Conclusion :

Les POA sont efficaces pour l'élimination d'un grand nombre de polluants organiques.

Ils peuvent être mis en œuvre comme traitement unique (minéralisation totale, formation des produits moins ou non toxiques), ou être combinés avec d'autres procédés classiques

(ex. Coagulation-floculation), et ce, afin de pallier à certaines contraintes spécifiques des POA et faciliter ainsi leur insertion dans les filières de traitement des eaux et des effluents industriels. Nous allons détailler l'état de l'art relatif au procédé Fenton en phase hétérogène, tout en expliquant les différentes réactions mises en jeu, ainsi que l'effet de certains paramètres sur l'efficacité du procédé.



CHAPITRE II :
TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1/Introduction :

Les différentes techniques de caractérisation employées dans notre synthèse sont les suivant :

- ✚ Diffraction des rayons X(DRX).
- ✚ Spectroscopie infrarouge(IR).
- ✚ UV-Visible.
- ✚ Chromatographie liquide à haute performance(HPLC).
- ✚ Adsorption-désorption d'azote(BET).

II.2/ Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallins (mono- ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des cristallites[4].

La raie du cuivre utilisée comme référence est dénommée K_{α} ($\lambda = 15,4056 \text{ \AA}$).

Pour diffraction s'effectue, deux conditions sont nécessaires :

- 1) Existence d'une cristallinité dans le matériau.
- 2) Les conditions de Bragg doivent être respectées[32].

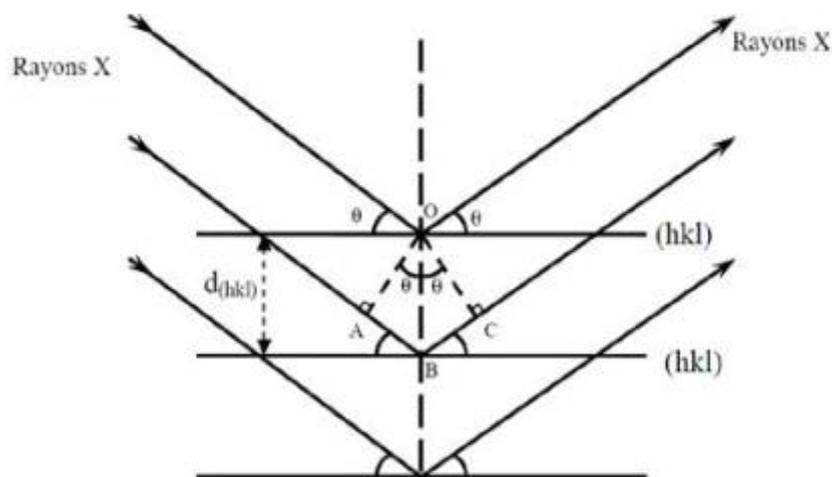


Figure II.1 : Schéma représentant le principe de loi de Bragg.

II.2.1/Principe :

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II-2). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda$$

où $d(hkl)$ est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance séparant les plans d'indice (hkl) , θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié, n est l'ordre de la réfraction et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X[4].

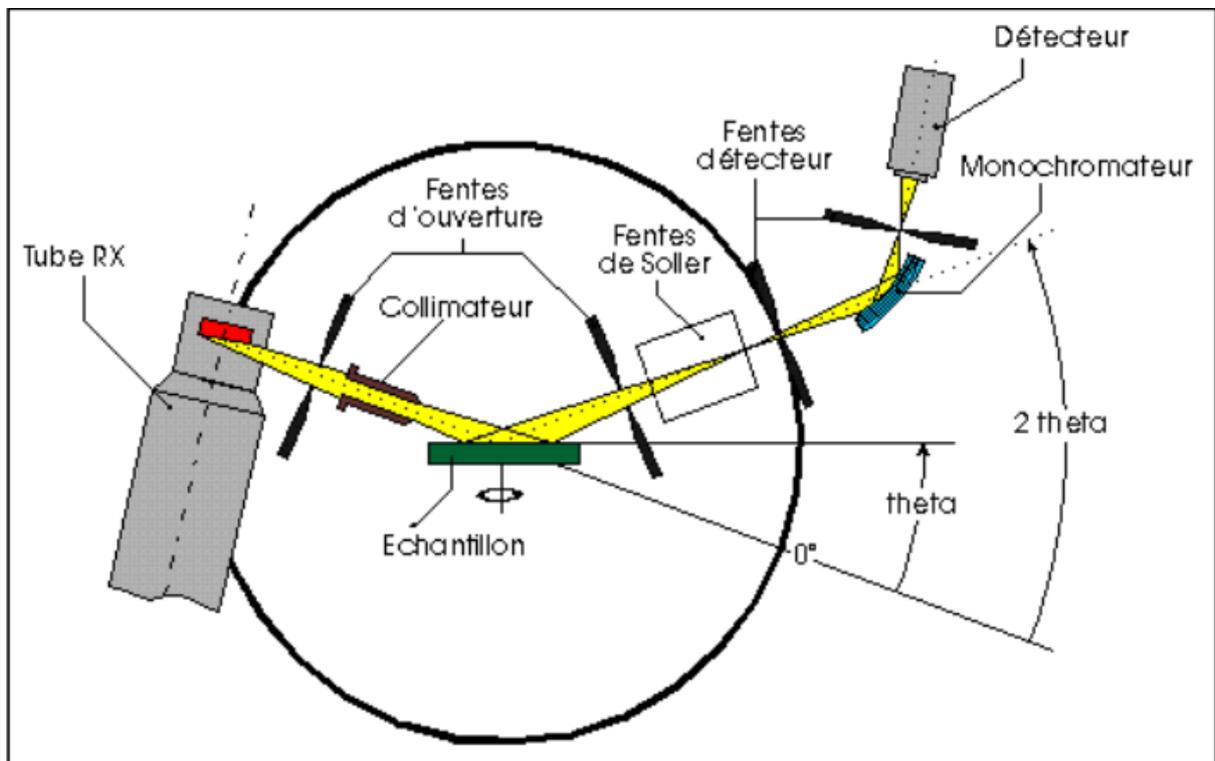


Figure II.2: Schéma du principe de diffraction des rayons X

Tirée de <http://www.etudes.ecp.fr/physique/illustrations/diffraction/animsite.htm>

II.2.2/Appareillage :

L'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X a été effectuée au sein de laboratoire LCSCO de Tlemcen sur un diffractomètre avec une anticathode de cuivre ($\text{Cu K}\alpha$) ; les diffractogrammes ont été enregistrés à une température ambiante dans une gamme angulaire allant de 20° jusqu'à 80° , un pas angulaire de $0,01^\circ$ et un temps d'acquisition de $2^\circ/\text{min}$ [33].

II.3/ Spectroscopie infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen efficace de caractériser un grand nombre de molécules organiques et inorganiques. Et c'est pour nous le meilleur moyen de caractériser les clusters que nous avons synthétisés, car chacun a une signature propre (grâce aux groupements carbonyle), Ce qui permet de s'assurer de la nature du produit obtenu[34].

II.3.1/Principe :

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique[34].

Tableau II.1 : Les bandes d'adsorption d'Infra-Rouge caractéristiques des différents solides mésoporeux.

Intervalles des nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Type de liaison	Mode de vibration
3000-30500	-OH	Vibration de valence
2850-2965	C-H	Vibration de valence
1565-1650	-OH	Vibration de déformation
800	Si-O-Si	Elongation symétrique
1080-1250	Si-O-Si	Elongation symétrique
450-500	Si-O-Si	Déformation
900-1000	Si-OH	Vibration des groupements silanoles

II.3.2 /Appareillage :

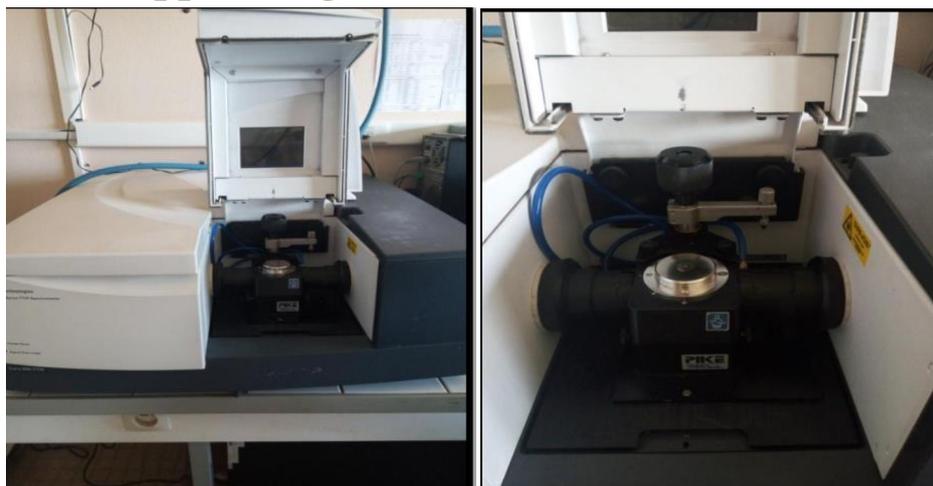


Figure II.3 : Appareil Infrarouge

II.4/Spectroscopie d'absorption UV-Visible :

Ce type de spectrométrie repose principalement, pour les molécules organiques, sur des interactions entre les rayonnements électromagnétiques et les électrons des orbitales moléculaires, et plus spécifiquement des électrons π et des paires libres. On appelle alors « chromophore » les groupes fonctionnels insaturés porteurs de tels électrons.

Le spectrophotomètre UV-Visible permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée ou sur une région spectrale donnée. Selon la loi de BeerLambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux[35].

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- visible : 800 nm - 400 nm
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm

II.4.1/Principe :

Une transition UV-visible correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante.

La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité. Toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique[35].

II.4.2/Appareillage :



Figure II.4 : Spectroscopie UV-Visible

II.5/ Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) :

La chromatographie liquide haute performance est une technique séparatrice permettant de discriminer les différentes molécules (majoritairement organiques) d'une même phase (aqueuse principalement), par leur affinité plus ou moins importante avec une phase solide (ici la colonne).

Dans le cadre de la HPLC, les différents composés sont séparés en fonction de leurs polarités respectives.

On distingue trois parties dans le système chromatographique :

-La phase stationnaire : Dans le cas d'une HPLC, la phase stationnaire (ou colonne HPLC) est constituée d'un gel de silice (polymère $\text{Si}(\text{OH})_4$) qui peut être rendu apolaire en y greffant des groupement hydrophobe. Dans notre étude, nous avons utilisé une colonne type C18 (gel de silice avec un greffage d'octadécyles (18 atomes de carbone)). On parle ici de phase inverse, les composés les plus apolaires auront une affinité plus importante avec la colonne. Leur temps de rétention sera donc plus important et ils sortiront en fin de chromatogramme.

-La phase mobile, ou l'éluant : Il peut être polaire ou apolaire en fonction du type de colonne utilisée. Par convention, une colonne apolaire est utilisée avec une phase mobile polaire et inversement. Certaines HPLC sont munies de deux ou trois pompes ce qui permet de préparer des mélanges d'éluant ou bien encore d'effectuer des gradients d'élution au cours de l'analyse[36].

II.5.1/Principe :

Le but est ici de modifier le caractère plus ou moins polaire de la phase mobile et de jouer sur les temps de rétentions des différents constituants.

Il est à noter que l'utilisation de phases mobiles apolaires est devenue rare du fait de la dangerosité de ce type d'éluant (Cyclohexane, benzène, etc.). De plus, il a également été démontré qu'une phase stationnaire polaire (i.e. gel de silice) est moins stable dans le temps ce qui va limiter la reproductibilité des résultats.

-Le détecteur : Une fois les molécules séparées il est nécessaire de les identifier. Cette identification peut se faire de manière directe par un détecteur type spectromètre de masse (MS) :

La molécule est fragmentée et la masse de chaque fragment est mesurée. On obtient alors un spectre de masse, signature de la molécule considérée. On peut également effectuer une identification de type indirecte avec un détecteur UV-Vis ou barrette de diode. Ce type de détecteur va émettre un signal lumineux à une certaine longueur d'onde (typiquement entre 190 et 350 nm pour les détecteurs UV). La différence entre un détecteur à lampe UV-Vis et un détecteur à barrette de diode vient de la plage de longueurs d'ondes. Une barrette de diode va émettre une lumière à toutes les longueurs d'ondes et le détecteur va collecter un signal correspondant à chacune de ces longueurs d'ondes « en temps réel ».

Un détecteur à lampe UV ne va effectuer l'analyse qu'à une longueur d'onde définie à l'avance. Dans le cas des détecteurs UV-Vis ou diode, on mesure l'absorbance de la molécule à la longueur d'onde définie. Il est donc nécessaire d'identifier au préalable la molécule que l'on souhaite étudier en l'injectant seule (faire un blanc réactif). Le principal intérêt de ce type de détecteur est que l'intensité du signal (i.e. l'air du pic) est directement proportionnelle à la concentration de la molécule en solution. Après un étalonnage adéquat il est possible de connaître précisément la concentration du composé en solution. Ce type d'analyse permet de détecter des concentrations de l'ordre du μM ($10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Il est important de préciser que le signal et la limite de quantification sont directement liés à la molécule et à son coefficient d'absorption à la longueur d'onde considérée (typiquement, les aromatiques absorbent autour de 254 nm). Afin d'obtenir un signal qui soit le plus précis possible il est obligatoire d'utiliser des éluants qui n'absorbent pas à la longueur d'onde du composé[36].

II.5.2/Appareillage :

Un appareil d'HPLC comprend différents modules: un réservoir à solvant contenant la phase mobile, un système de pompage permettant d'effectuer des éluations graduées, un injecteur, une colonne, un détecteur et un système d'acquisition de données[37](**Figure II.5**)



Figure II.5 : Appareillage de l'HPLC.

II-6/Adsorption-désorption d'azote :

C'est l'une des méthodes utilisées pour la caractérisation des matériaux mésoporeux, elle sert à déterminer leurs différentes propriétés texturales dont la surface spécifique, le volume poreux et même la taille des pores.

II-6-1/Principe :

Le principe de cette technique consiste à évaluer la quantité du gaz physisorbée sur un solide. Une isotherme d'adsorption et de désorption est représentée par une courbe donnant la quantité d'azote adsorbée et désorbée par un matériau à température constante (77 K) en fonction de la pression ou de la concentration d'équilibre. Selon la classification de l'IUPAC[38] ; il existe 6 catégories d'isotherme présentées à la **FigureII.6**:

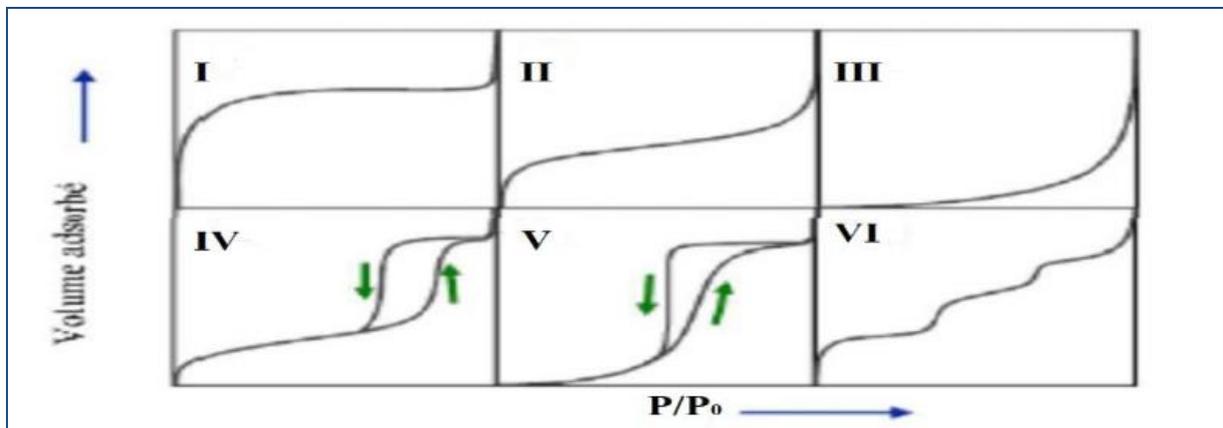


Figure II.6 : Les types d'isotherme selon la classification de l'IUPAC[38]

- **Type I :** obtenu sur un adsorbant microporeux, $d < 2\text{nm}$.
- **Type II :** obtenu sur un adsorbant microporeux ou non poreux, $d > 50\text{nm}$.
- **Type III :** obtenu sur un solide macroporeux ou non poreux, il est très rare.
- **Type IV :** obtenu sur un solide mésoporeux, $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$.
- **Type V :** obtenu sur un solide mésoporeux (rarement rencontré).
- **Type VI :** très rare obtenu sur un solide dont les surfaces sont assez bien définies.
- **Détermination de la surface BET :**

-La théorie de Brunauer ; Emmet et Teller sert à déterminer la surface spécifique de l'adsorbant, cette théorie est basée sur l'équation[38] :

$$\frac{P}{[V(P_0 - P)]} = \frac{1}{(V_m \cdot C)} + \frac{(C - 1) P}{V_m \cdot C P_0}$$

- **P** : Pression d'équilibre,
- **P₀**: Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure,
- **V** : Volume du gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P,
- **V_m**: Volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat
- **C** : constante caractéristique du système gaz/solide étudié.

Le volume **V_m** est calculé à partir d'une droite linéaire de formule $P/[V(P_0 - P)] = f(P/P_0)$ sachant que : la pente $\alpha = (C-1)/(V_m \cdot C)$, l'ordonnée à l'origine $\beta = 1/V_m \cdot C$ est le volume ; sera calculé à l'aide de ces deux valeurs avec la relation : $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ puis la surface BET à partir de la formule suivante :

$$S_{BET} (m^2/g) = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$$

- **N** : nombre d'Avogadro (6,023.1023 mol),
- **A** : aire occupé par une molécule d'adsorbat en A² (sachant que 16,2 A² pour N₂),
- **m** : masse du solide dégazé,
- **V_M** : volume molaire (V_M=22414 cm³/mol).

II-6-2/Appareillage :

Les mesures des surfaces spécifiques des catalyseurs synthétisés ont été effectuées au sein de laboratoire LCSCO de TLEMEN avec un appareil NOVA 1000° (Quantachrome instrument) (Figure II.7).



Figure II.7: Appareil de mesure BET « Nova1000 ».

II-7/Conclusion :

Après avoir étudié le principe des techniques physico-chimique et spectrométriques, Il s'avère qu'il est très nécessaire de connaitre les propriétés structurales et texturales des matériaux mésoporeux ainsi que l'efficacité et l'activité des matériaux.



***CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS***

III-1/Introduction :

-Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'extérieur. La porosité fournit aux matériaux une plus faible densité et des propriétés plus élevées de surface comparée aux matériaux denses. Les matériaux poreux, les céramiques et les verres sont particulièrement importants pour des applications industrielles en chimie biotechnologie et électronique. Pour la plupart, ces matériaux ont des applications industrielles[39].

-Les solides poreux sont depuis longtemps utilisés comme adsorbants ou comme supports catalytiques grâce à leur surface spécifique très élevée. On distingue trois types de matériaux poreux : les matériaux microporeux (diamètre de pores < 2 nm), les matériaux mésoporeux (diamètre de pores entre 2 et 50 nm) et les matériaux macroporeux (diamètre de pores > 50 nm) [40]. Cependant, bien que ces matériaux présentent d'excellentes propriétés catalytiques ceux-ci restent d'application limitée étant donné leur diamètre de pores restreint. L'augmentation du diamètre de pores de ces matériaux a longtemps été une priorité pour la recherche dans le domaine de la chimie des matériaux.

En 1992, la compagnie Mobil a synthétisé et caractérisé le premier matériau mésostructuré[41]. Depuis, de nombreux groupes de recherche ont breveté de nouvelles familles de matériaux avec des structures, des tailles de pores et des modes de synthèse différents. En 1998 Stucky et al,[42, 43]ont développé une synthèse de matériau mésostructuré en utilisant un agent structurant neutre un copolymère à trois blocs en milieu acide. Comparativement à la famille précédente, la SBA- 15 a comme avantage d'être beaucoup plus stable hydrothermiquement du fait des parois plus épaisses et mieux condensées[44, 45]. En outre l'utilisation d'un agent tensioactif non ionique est intéressante puisque les faibles interactions entre l'agent structurant et la phase inorganique ont pour avantage de faciliter l'extraction de l'agent tensioactif avec un solvant organique et ainsi permettre sa réutilisation.

III-2/Matériaux mésoporeux:

Un brevet américain en 1971 décrit la synthèse d'une silice de faible densité basée sur l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur de silice en présence de tensio-actif

cationique [46]. Au début des années 90 au Japon, Kuroda et son équipe [47, 48] ont développé des complexes d'intercalation argile-alkylammonium, qui ont été soumis à différents traitements hydrothermaux, puis calcinés. Le matériau final, se présente sous la forme d'une poudre très poreuse et avec une organisation des pores en nid d'abeille.

La kanémitte de formule $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et permet de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. En 1992, la découverte des silices mésoporeuses structurées par Kresge et al [49]. Ouvre la voie au développement de matériaux mésostructurés à tailles de pores variables possédant de grandes surfaces spécifiques avec un arrangement uniforme des pores, elle regroupe notamment les matériaux MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter). D'autres travaux ont suivi ces découvertes, motivés par l'engouement et les potentialités offertes par ces matériaux aux pores dont la taille est modulable selon le tensioactif utilisé. En 1994 l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Huo et al [50], rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques. En 1995, Tanev et al, [51] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs non ionique. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires. Bagshaw et al [52] présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés. En outre, Zhao et al [53, 54] ont synthétisés à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 (Santa Barbara Amorphe, à Université de Californie, Santa Barbara), en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou les SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs. Les matériaux mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans le cas de la silice), une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important, et peuvent être préparés à partir de Systèmes Moléculaires Organisés selon deux voies : le mécanisme d'auto-assemblage

coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel.

III-2-1/Procédé général de synthèse :

Dans une préparation typique, le tribloc copolymère est additionné à une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH} < 1$ (au dessous du point isoélectrique de la silice ($\text{pH} = 2$)). Ce mélange est mis sous agitation à température donnée. Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS) ; le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné, Le solide est ensuite filtré, séché sous air à température ambiante. L'échantillon subit ensuite une calcination à 500°C sous un flux continu d'air. En milieu fortement acide l'hydrolyse du précurseur TEOS engendre des espèces siliciques cationiques (I^+) telles que $\equiv\text{Si-OH}_2^+$; le matériau SBA-15 est synthétisé selon un mécanisme de structuration du type (S^0H^+) (XI^+) (S^0 : surfactant neutre, X^- : Cl^- ou Br^-); bien que le détail du mécanisme ne soit pas aussi clair que pour les matériaux MCM-41. Le matériau SBA-15 a une structure analogue au matériau MCM-41 mais avec une épaisseur de mur plus importante comprise entre 31 et 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériau MCM-41 [55].

III-2-2- Mécanisme de formation de la SBA-15 :

La première synthèse de matériau SBA-15 a été présentée en 1998 par Zhao et al[54]. Ils ont utilisé un copolymère tribloc non ionique : le Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) comme agent structurant et le TetraEthylOrthoSilicate (TEOS) comme précurseur de silice, la synthèse a été mise en œuvre en milieu acide.

Le tribloc s'organise sous forme de micelles sphériques, et la solution acide entraîne la polymérisation de précurseur inorganique (Si) autour de ces micelles, ensuite, les micelles sphériques s'associent pour former des micelles cylindriques, qui s'agglomèrent pour former une mésophase, en maintenant la surface des groupes d'assemblages immergés dans l'eau comme indiqué sur la figure III.1.

Les auteurs ont décrit que la taille des mésopores peut être modifiée par des traitements hydrothermiques, qui mènent à une condensation des parois de la silice avant la calcination. Ils ont travaillé à des températures modérées pour favoriser la protonation des groupes (EO) et faciliter l'agglomération des copolymères triblocs qui forment les agrégats cylindriques.

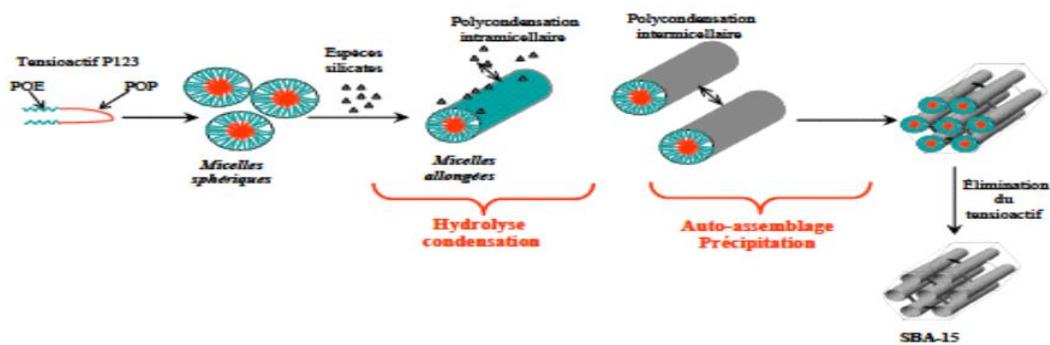


Figure III.1: Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15[54]

III-2-3/Méthodes de préparation des matériaux mésoporeux :

III-2-3-1/La réplique rigide (Hard Template) :

C'est une technique de nanomoulage, elle consiste à utiliser un agent de structuration rigide (un moule (Template)) dont l'espèce moulante (les pores) sont de tailles nanométriques: MCM-48, SBA-1, KIT-6.....

Le principe de cette méthode consiste à utiliser une matrice silicique comme moule. Les précurseurs d'ions métalliques sont infiltrés dans la porosité de cette matrice, puis la matrice silicique est éliminée par lavage acide ou basique concentré. Le matériau final est donc une réplique négative de la matrice initiale.

En mélangeant l'agent structurant rigide (SBA-15) et le sel précurseur métallique dans des conditions bien appropriées, puis le passage à l'étape de calcination pour former l'oxyde métallique. Cette opération est répétée plusieurs fois pour incorporer plus d'oxyde dans les pores de la matrice hôte.

Des oxydes mésoporeux : Co_3O_4 , NiO , CeO_2 , Cr_3O_3 ont été synthétisés par l'utilisation SBA-15 et la KIT-6 comme agent de structuration[56].

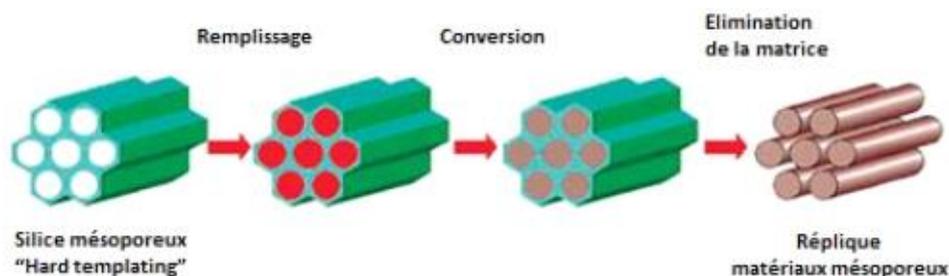


Figure III.2: Schéma illustrant le mécanisme "Hard Template".

-La première synthèse des matériaux mésoporeux à base d'oxydes de métaux de transition via le « *hardtemplate* » a été reportée en 2003 par Zhu et al.[57] La SBA-15 fonctionnalisée-amino a été utilisée comme empreinte et $K_2Cr_2O_7$ a été introduit dans le système poreux en milieu acide (pH = 1,5) ajusté avec l'acide chlorhydrique. Un traitement thermique a ensuite été effectué pour décomposer les espèces inorganiques en oxyde. Enfin, la matrice silicatée a été éliminée par lavage avec une solution d'acide fluorhydrique (HF) et une structure cristalline de Cr_2O_3 sous forme des nanofils connectés entre eux. Les matériaux synthétisés présentent une faible surface spécifique, $58 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre des pores de 3,4nm. Plus tard, cette méthodologie de synthèse a été étendue à la préparation de nanofils de WO_3 [58] et de $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ [59]qui présentent une structure hexagonale mésoporeuse à 3D.

III-2-3-2/La répllication souple (Soft Template):

Le principe de cette méthode est d'utiliser un agent structurant souple pour diriger la formation des pores.

C'est une technique de moulage, dont le principe est d'utiliser un tensioactif (agent de structuration souple) pour former les mésopores. Elle est employée pour préparer des matériaux mésoporeux carbonés et métalliques. Le principe est représenté par la figure III.3 après extraction de l'agent structurant, le matériau obtenu est une réplique exacte des cristaux liquides originaux[60].

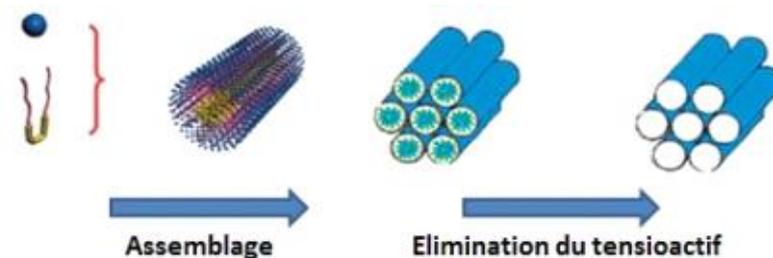


Figure III.3: Schéma illustrant le mécanisme “Soft Template”.

III-3/L'oxyde de fer :

Au cours de ce rappel bibliographique, nous avons vu que les oxydes mésoporeux nonsiliciques de type SBA-15 présentent d'importantes surfaces spécifiques, de plus il est important de noter que l'intérêt pratique de ce type de matériau réside dans le fait que la charpente mésoporeuse en fait un catalyseur autosupporté et donc nul besoin d'un support additionnel et par conséquent les propriétés catalytiques ne seront pas réduites ; les supports

peuvent d'une part être à l'origine de réactions secondaires lors de l'application catalytique et d'autre part rendre inaccessible une partie des sites actifs aux réactifs.

La synthèse d'oxydes mésoporeux TiO_2 , CeO_2 et Fe_2O_3 permettra d'allier les propriétés structurales et texturales des Mésoporeux et les propriétés physico-chimiques spécifiques à chacun des oxydes.

-Un oxyde de fer est un composé chimique résultant de la combinaison d'oxygène et de fer.

-Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature. On les trouve dans la croûte Terrestre (roche, minerai), dans l'eau (érosion par l'eau, rivières ...) et dans les organismes biologiques (corps humain, animaux, plantes). Ils ont été utilisés dans l'industrie[61].

Ainsi d'autres applications, non décoratives, telles que la photo-électrolyse de l'eau dans le visible ou la réalisation de capteurs thermiques (assombrissement réversible observé à haute température) sont en cours d'investigation. Avec de nombreux avantages :

-absorption de près de 40% de l'énergie solaire.

-stabilité chimique dans une large bande de pH.

-bande de valence adaptée pour une bonne évolution de l'oxygène.

Toutefois, l'oxyde ferrique est un mauvais semi-conducteur et pour y remédier, il faut le doper avec des impuretés comme l'étain (Sn). A l'issue du dopage l'oxyde ferrique devient un semi-conducteur de photoactivité augmenté vis-à-vis de l'oxydation de molécules organiques.

Le Photocatalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ montre une remarquable photoactivité comparable à celle du Photocatalyseur standard.

-Parmi les phases du système binaire Fe –O, les principales formes du fer pur sont :

α -Fe et γ -Fe, la wustite $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_x$, les ferrites spinelles dont la magnétite Fe_3O_4 , et l'hématite α - Fe_2O_3 . Dans des conditions standards de pression et de température ($p = 1,013$ bar et $T = 300$ K), seules les phases α -Fe, Fe_3O_4 et α - Fe_2O_3 sont stables. Parmi celles-ci, la formation de α - Fe_2O_3 est favorisée par la pression partielle d'oxygène atmosphérique.

L'utilisation de combinaison des différentes techniques physico chimiques est alors indispensable pour traiter l'eau polluée[61]. Parmi ces techniques spécifiques les processus

d'oxydation avancés POA ont émergé depuis une vingtaine d'années sans que leur application industrielle soit très importante[62]. Parmi les POA on trouve la sonolyse, la radiolyse, H_2O_2/Fe^{2+} , $H_2O_2/Fe^{2+}/h\nu$, la photo catalyse apparaît comme l'un des plus simples méthodes POA, capable de produire des espèces.

Photo catalyseurs	Energie de la bande gap (eV)
Fe_2O_3	2.2
TiO_2 (rutile)	3.0
$\alpha-Fe_2O_3$	3.1

Tableau III.1: Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs.



Figure III.4:Oxyde de fer

-Dans la littérature, P. Shukla et al[63],ont préparés les catalyseurs de silice mésoporeuse, SBA-15, supportés par Fe/SBA-15 par imprégnation et testés pour l'adsorption et l'oxydation avancée hétérogène du 2,4-dichlorophénol (DCP) dans une solution aqueuse en utilisant de l' H_2O_2 .

La caractérisation a indiqué que l'imprégnation de Fe n'a pas modifié la structure poreuse de SBA-15.

Le Fe/SBA-15 peut atteindre 100% de conversion du DCP et 60% d'élimination du COT dans des conditions de 100 ppm de DCP, 0.05 g 10%wt Fe/SBA-15, et 1000 ppm H₂O₂. Ce catalyseur montre également une performance stable avec une faible lixiviation de Fe.

-F. Chang et al[64], ont construit une série de silices mésoporeuses contenant du fer et du titane Fe-TiO₂-SBA15(FTS) par une méthode hydrothermale facile à mettre en œuvre, et caractérisés ensuite par plusieurs techniques (que XRD, XPS, TEM, SEM, adsorption-désorption d'azote, DRS UV-vis et EDS). Par les analyses de ces échantillons possédaient des structures mésoporeuses hexagonales bidimensionnelles ordonnées, principalement impliquant des biphasés mixtes d'anatase et de rutil TiO₂, comme le titania P25 commercial. Les spectres de réflexion diffuse UV-vis ont démontré la présence d'espèces de Fe, ce qui a été confirmé par les spectres photoélectroniques de rayons X et le spectre de dispersion d'énergie de rayons X. L'existence d'espèces de Fe sous la forme d'un atome de fer a été confirmée par les spectres d'énergie de rayons X. L'existence d'espèces de Fe sous la forme de cations Fe³⁺ a joué un rôle important sur la composition de la phase et la structure électronique de ces échantillons. L'étude ouvre la voie à la dégradation simultanée du MB et à la réduction du Cr(VI) en utilisant une série d'éléments suivants Silice contenant du Fe-Ti préparée par une procédure facile.

III-3-1/Propriétés chimiques et applications:

L'oxyde de fer(III) se dissout facilement dans les acides forts tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Il se dissout également très bien dans les agents de chélation tels que l'EDTA et l'acide oxalique.

Il entre souvent dans la composition des thermites, dont la combustion est très exothermique :



Cette réaction est utilisée pour souder de grandes pièces métalliques telles que des rails de voies ferrées en guidant le fer fondu entre les pièces à souder au moyen d'un entonnoir en céramique[65].

Le minerai d'oxyde de fer(III) est la principale source de fer pour l'industrie sidérurgique.

III-4/Partie expérimentale :

III-4-1/Synthèse de la SBA-15 :

La préparation de matériau mésoporeux SBA-15 se fait comme suit :4g de tribloc copolymère P123(agent structurant) est additionnée avec 7.5 ml de solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH}=0.83$,ce mélange est mis sous agitation à une température de 40°C jusqu'à dissolution de P123.Une fois la température est atteinte on ajoute goutte à goutte 4.6ml de tétraéthylorthosilicate (TEOS).Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h.Ensuite la solution est mise dans des autoclaves en Téflon pendant 24h à 100°C . Le solide ensuite filtré et séché sous air à une température ambiante. Pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité, le matériau SBA-15 est calciné sous air à 500°C pendant 4 heures.

III-4-2/Synthèse d'oxyde de Fer Fe_2O_3 :

La synthèse des oxydes mésoporeux réductibles Fe_2O_3 par la méthode Hard Template en utilisant la SBA-15 comme agent structurant se fait selon le protocole suivant :

On mélange 1 milimole de nitrate de fer (précurseur) avec 0.45 g du SBA-15 calciné ; dans un mortier mélangé doucement .ensuite le mélange est mis dans un creser pour calciné à 500°C pendant 24h. Après le solide est lavé avec NaOH (2M)(50ml de NaOH pendant 7h à 80°C). Le solide Fe_2O_3 est récupéré par centrifugation avec 6 lavage avec l'eau ionisé.

III-5/Résultats :

III-5-1/Caractérisations de l'oxyde mésoporeux :

A l'aide de plusieurs techniques (DRX, UV-Vis et BET -IR) nous avons étudié l'évolution structurale.

III-5-1-1-Diffraction par rayon x :

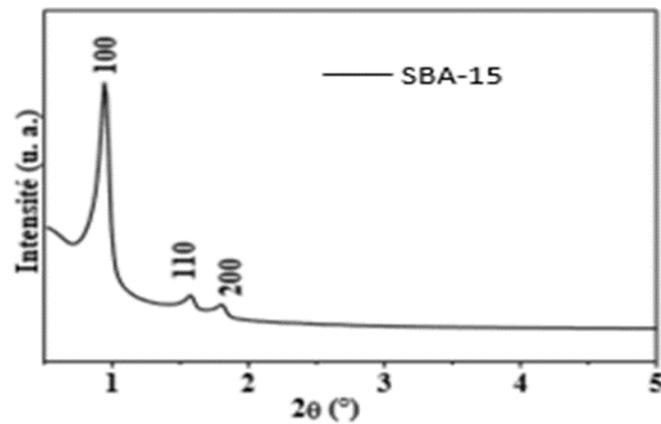


Figure III.5 : Diffractogramme de rayon X du matériau méoporeux SBA-15 calciné à 500°C
Aux petits angles, le diffractogramme du matériau mésoporeux SBA-15 calciné à 500°C (figure III.5) montre trois pics indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale.

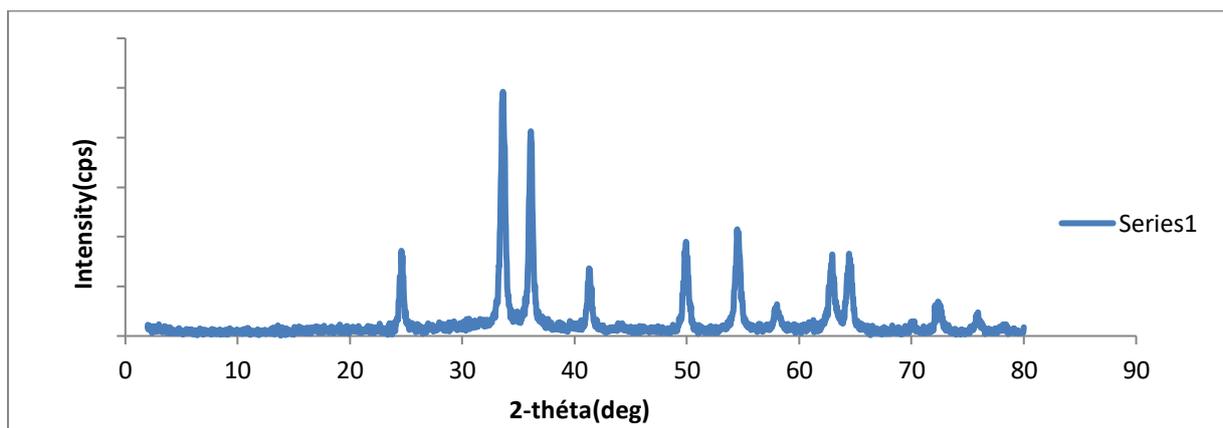


Figure III.6 : Caractérisation par diffraction des rayons X des oxydes mésoporeux

Le diffractogramme de l'oxyde de fer présente une structure bien ordonnée. Les raies de diffraction ($2\theta = 32.8, 35.2, 38, 39.4, 48.65, 53.65, 61.7, 62.25$) sont caractéristiques de la phase hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS Data file 33-664). La raie à 35° est attribuée à la magnétite.

III-5-1-2-Adsorption-désorption d'azote :

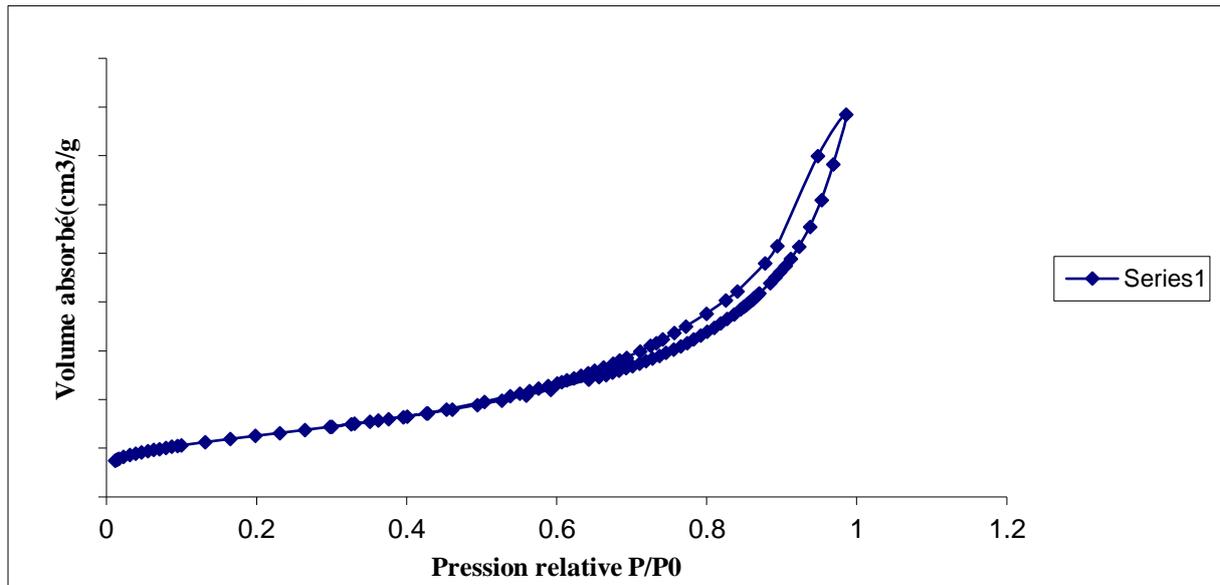


Figure III.7: Isotherme d'adsorption-désorption d'oxydes mésoporeux

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 de matériau Fe_2O_3 est représentée dans la (figure III.7). En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC[66] l'isotherme d'adsorption et désorption est de type IV. Ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux ce qui confirme la mésoporosité des oxydes synthésés.

-Le catalyseur Fe_2O_3 synthésés par la méthode hard Template. le saut de condensation capillaire n'est plus aussi prononcé indiquant des tailles de pores moins homogènes.

Les distributions poreuses de Fe_2O_3 le confirment, elles sont plus larges; ces distributions poreuses sont centrées à 11 nm, 9,8nm et 6,4nm respectivement pour Fe_2O_3 .

Les caractéristiques texturales d'oxyde de Fer sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques texturales des oxydes mésoporeux

Catalyseur	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)
Fe_2O_3	184	0.41

III-5-1-3- Caractérisation par l'UV-Visible :

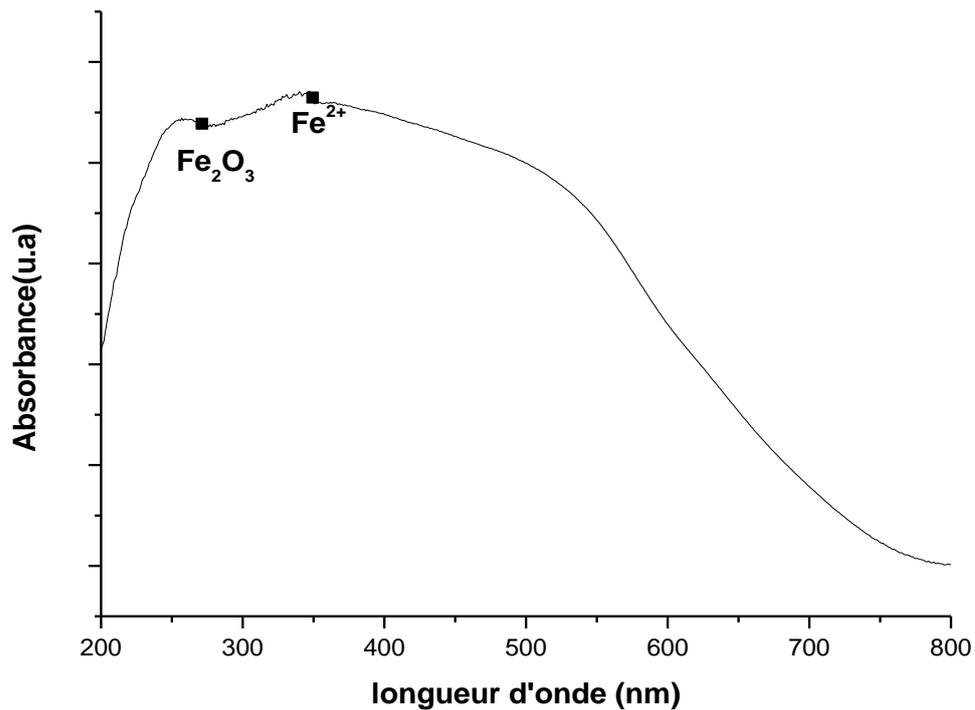


Figure III.8 : Caractérisation par spectroscopie UV d'oxyde de fer Fe₂O₃

La Spectroscopie UV-visible est une méthode très utile pour caractériser l'environnement de coordination des espèces de l'oxyde de fer ; la (figure III.8) montre le spectre d'échantillon Fe₂O₃ après la calcination. L'échantillon présente deux bandes d'absorption à 270 et à 350 nm.

La bande à 270 nm est caractéristique du Fe₂O₃, on observe d'une part que l'intensité de l'absorption dans cette zone a baissé ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction de métal.

Par conséquent, la présence d'une large bande à environ 350 nm due au Transition du champ cristallin de Fe²⁺.

III-5-1-4-Caractérisation par IR -TF :

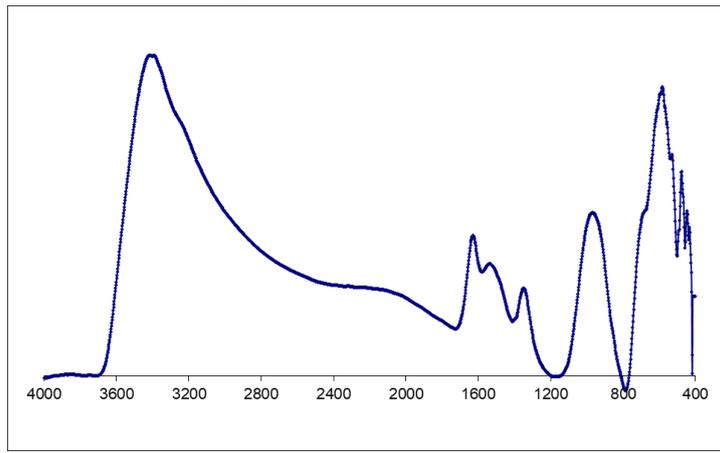


Figure III.9 : Spectre IR d'oxyde de fer

-Le spectre IR contient plusieurs bandes à divers positions et intensités.

Les spectres FT-IR des mésoporeux oxyde de fer sont présentés sur la (Figure III.9). La bande d'absorption centrée à environ 974 cm^{-1} observée dans l'oxyde de fer peut être reliée aux vibrations d'étirement des groupes Si-OH. Son intensité. Comme nous le savons tous, l'incorporation de métal dans le cadre de la silice a été déduite des changements de l'intensité de la bande située à 960-970 cm^{-1} attribuée à la vibration d'étirement de la liaison Si-O-Me.

III-6-Application sur la dégradation du phénol :

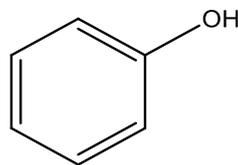
III-6-1-Introduction :

- une liste prioritaire de polluants organiques répertoriés par l'EPA (agence de protection de l'environnement) parmi eux en dans notre étude nous allons choisi le phénol qui est des polluants du prieré et c'est aussi un polluant toxique commun de diverses industries il forme des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité, sa solubilité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau.

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels on le trouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries[67].

-Le phénol est un composé organique aromatique compose de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle (-OH). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique (figure III.10). Le phénol est présent dans de nombreux végétaux[68].

STRUCTURE :



phenol

Figure III.10 : Structure de phénol.

III-6-2-Propriétés chimique et physique du phénol :

III-6-2-1-Propriétés oxydantes :

-Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800°C et en présence de zinc, la molécule du phénol se réduit en benzène.

A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. A chaud ,le phénol liquide attaque certains métaux, tels que le plomb, le zinc, l'aluminium... et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène[67].

III-6-2-2-Propriétés acido-basique :

-En solution, le phénol forme un acide très faible. Par contre son acidité est plus forte que ceux des alcools (pKa à 25°C du couple phénol/phénolate est de l'ordre de 9,9). Le phénol peut perdre un ion hydrogène et l'ion phénolate (phénoxyde) se stabilise dans la solution. En effet, lors de la prise du proton H⁺ du groupement hydroxyle (-OH), la charge négative est ainsi délocalisée autour du cycle en en position ortho ou para selon la stabilité de résonance de l'ion phénolate comme le présente la (figure III.11). L'une des paires d'électrons libres sur l'atome d'oxygène s'interfère avec les électrons délocalisés sur le noyau benzénique[69].

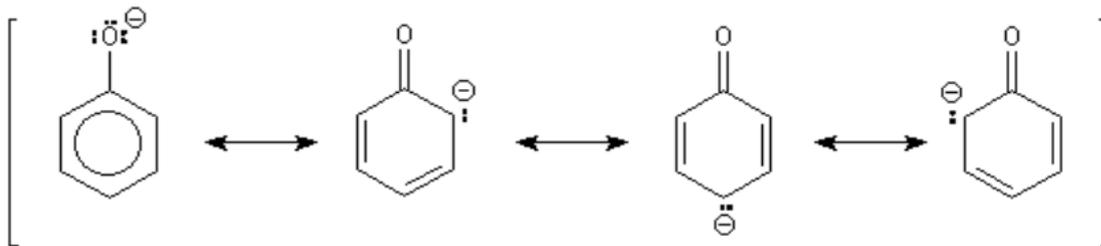


Figure III.11: Stabilité ion phénolate

Cet acide est toutefois un acide relativement faible; en conséquence, sa base conjuguée, l'ion phénolate, est une base très forte.

III-6-3-Toxicité du phénol :

Le phénol est une substance irritante et fortement corrosive. Il a une forte capacité à pénétrer dans l'organisme en traversant la peau et les muqueuses. Les systèmes cardiovasculaire et nerveux sont également des cibles.

En raison de sa forte toxicité dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses du phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel. Comme le phénol est un produit toxique et qu'il n'est pas fortement biodégradable, il présente un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs sociétés environnementales considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs et toxique même à faible concentration[67].

III-6-4-Dégradation du phénol :

Plusieurs procédés destructifs ont été étudiés. Dans notre étude, nous avons choisi les procédés d'oxydation avancées pour la dégradation du polluant organique (phénol), parce que dans certains cas, l'oxydation classique reste insuffisante, soit pour des raisons de rapidité

(Cinétique lente), soit parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxique que le polluant initial.

-Il s'agit Des procédés(POA) qui produisent in situ un oxydant très puissant : le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$. L'oxydation est ensuite réalisée par l'action de ces radicaux sur les polluants. Dans le cas des polluants organiques, comme les produits finaux de l'oxydation sont CO_2 et H_2O , il s'agit d'une minéralisation.)

-Antover Panazzolo Sarmento et al[68], ont étudié la dégradation du phénol, en utilisant Mn^{2+} comme catalyseur de support dans le processus de Fenton. L'effet des facteurs indépendants $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Mn}^{2+}]$ et t (temps de réaction) a été évalué sur l'efficacité de la dégradation du phénol à deux pH(3 et 5) observé que le procédé conventionnel de Fenton était la alternative la plus efficace, en considérant la condition optimale : 2.65 mmol L^{-1} pour $[\text{H}_2\text{O}_2]$, 0.36 mmol L^{-1} pour $[\text{Fe}^{2+}]$, et 90 min pour t. Il a été observé que l'ajout de Mn^{2+} a favorisé la dégradation du phénol à un pH plus acide (3), en obtenant la condition optimale suivante condition optimale : 6.17 mmol L^{-1} pour $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $0,36 \text{ mmol L}^{-1}$ pour $[\text{Fe}^{2+}]$, $1,09 \text{ mmol L}^{-1}$ pour $[\text{Mn}^{2+}]$, et 90 min pour t.

-Eleonora Aneggi et al[70], ont évaluées l'oxydation du phénol par un processus hétérogène de type Fenton sur des catalyseurs à base d'argent chargés de CeO_2 , ZrO_2 et Al_2O_3 . Les propriétés structurelles et morphologiques ont été étudiées par des techniques conventionnelles et les tests catalytiques ont été réalisés dans un autoclave à 343K. La conversion du phénol a été évaluée par chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse à ionisation par électronébulisation. L'oxyde de cérium dopé à l'argent a montré une bonne activité dans l'oxydation du phénol et l'optimisation des variables de la réaction (pH et température) a conduit à une augmentation de l'activité jusqu'à une dégradation presque complète du phénol.

III-6-4-1-Dégradation du phénol par procédé fenton :

-Dans cette étude, Nous avons étudié l'oxydation du phénol via un processus hétérogène de type Fenton le processus que nous présentons avant.

Nous avons étudié la cinétique de destruction et de minéralisation du phénol par les procédés Fenton et photo-Fenton sur les catalyseurs mésoporeux à base d'oxyde de fer synthétisés via différentes stratégies.

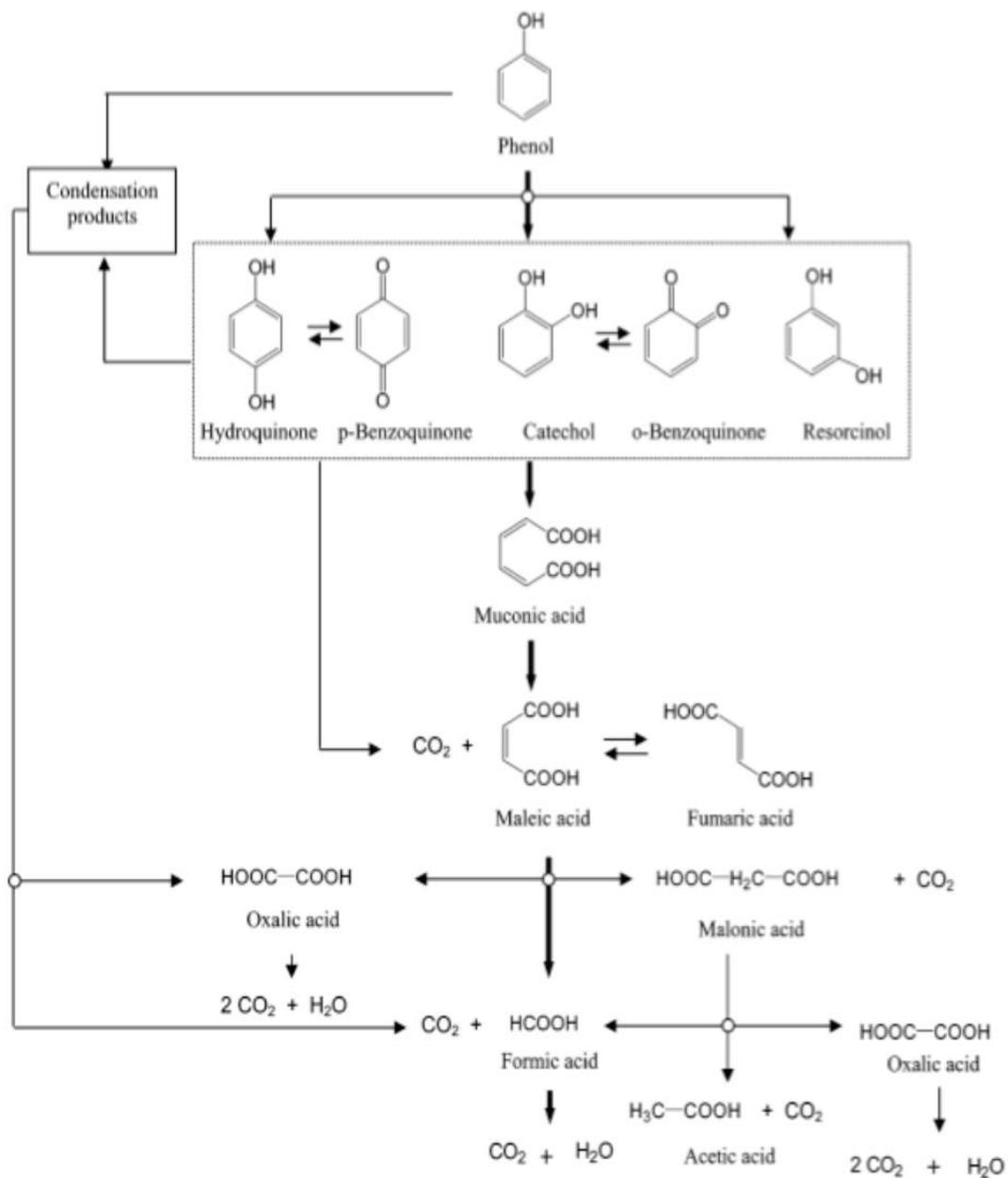


Figure III.12 : Mécanisme de dégradation du phénol par réaction de fenton

III-6-5-Partie expérimentale :

III-6-5-1-Mode opératoire :

Dans un milieu réactionnel nous avons utilisé 0.1g du catalyseur (Fe_2O_3) en suspension dans 100mL d'une solution de phénol préparé de concentration $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est mis sous agitation pendant 15 min à 80°C . Ensuite on procède l'ajout de 100 μL d'une solution H_2O_2 à pH acide. Cette réaction a été effectuée sous une lampe UV Visible à 254 nm.

III-6-5-2-Résultat et discussion :

Tableau III.4 : Représente la conversion du phénol

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30
Conversion(%)	0	84	100	100	100	100	100

-Les résultats utilisés dans le tableau III.4 représentent la conversion du phénol en fonction du temps :

* Après 5min 84% de conversion de phénol avec l'apparition de l'hydroquinone et catéchol (produit secondaire).

*Après 10 min on constate l'apparition d'hydroquinone et catéchol jusqu'au 25 min.

*Après 25 min l'apparition de catéchol seulement et au de la 25 min la conversion du phénol est totale (minéralisation en CO_2 et H_2O).

III-7-Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié la photodégradation d'une molécule organique modèle, le phénol, par des réactions de type Fenton et photo Fenton sur le catalyseur Fe_2O_3 mésoporeux. L'activité Photocatalytique a été évaluée sous irradiation UV. Les résultats exposés dans ce chapitre montrent que :

-La Photodégradation du phénol a été effectuée en milieu Acide en fonction du temps.

-Une conversion totale du phénol est observée après 15min de réaction.

-Le Fe_2O_3 présente une dégradation totale après 30 min de réaction en CO_2 et H_2O .



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Ce travail de mémoire est divisé en deux volets.

- Le premier volet concerne la préparation d'oxyde mésoporeux Fe_2O_3 afin de développer une application dans la dépollution de l'eau. A l'aide de plusieurs techniques (DRX, UV-Vis, adsorption-désorption d'azote et IR) nous avons étudié l'évolution structurale et texturale des catalyseurs préparés. Les résultats obtenus ont montré que :

-L'oxyde de fer est connu beaucoup par ses propriétés photo catalytiques uniques,

-L'oxyde de fer est sous la forme hématite et est mésoporeux.

-L'introduction du Fer dans la matrice de SBA-15 mésoporeux par méthode Hard Template.

Le deuxième volet concerne la dégradation de molécule organique modèle le phénol par procédé photo-fenton .L'activité Photocatalytique a été évaluée sous irradiation UV.

Les résultats obtenus ont montré que :

-L'augmentation de la température améliore l'activité Photocatalytique des catalyseurs préparés.

-Le Fe_2O_3 présente une dégradation totale après 30 min de réaction donne une minéralisation en CO_2 et H_2O .



REFERENCES

Référence :

1. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, **2008**, Université de Marne la Vallée.
2. Dalhatou, S., *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: Cas des savonneries*, **2014**, Université de Grenoble.
3. Chen, R. and J.J. Pignatello, *Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds*. *Environmental science & technology*, **1997**. 31(8): p. 2399-2406.
4. Velichkova, F.A., *Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques*, **2014**.
5. Kodom, T., *Études et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux*, **2011**, Poitiers.
6. Haddou, M., *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*, **2010**, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
7. Gergova, K., et al., *Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor*. *Carbon*, **1992**. 30(5): p. 721-727.
8. Mogensen, M., N.M. Sammes, and G.A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. *Solid State Ionics*, **2000**. 129(1-4): p. 63-94.
9. Utrera-Hidalgo, E., et al., *Activated carbon columns as adsorbents of gallic acid from aqueous solutions: Effect of the presence of different electrolytes*. *Carbon*, **1992**. 30(1): p. 107-111.
10. Strelko Jr, V. and D.J. Malik, *Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon*. *Journal of colloid and interface science*, **2002**. 250(1): p. 213-220.
11. Verma, A.K., R.R. Dash, and P. Bhunia, *A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters*. *Journal of environmental management*, **2012**. 93(1): p. 154-168.

12. Farhadian, M., et al., *Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review*. *Water research*, **2008**. 42(6-7): p. 1325-1341.
13. Crini, G., A.J. Montiel, and P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique***2007**: Presses Univ. Franche-Comté.
14. Glaze, W.H., Y. Lay, and J.-W. Kang, *Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1, 2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1995**. 34(7): p. 2314-2323.
15. Parsons, S., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment***2004**: IWA publishing.
16. Buxton, G.V., et al., *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O^-$ in aqueous solution*. *Journal of physical and chemical reference data*, **1988**. 17(2): p. 513-886.
17. Legrini, O., E. Oliveros, and A. Braun, *Photochemical processes for water treatment*. *Chemical reviews*, **1993**. 93(2): p. 671-698.
18. Vogler, A. and H. Kunkely, *Excited state properties of lanthanide complexes: beyond ff states*. *Inorganica Chimica Acta*, **2006**. 359(12): p. 4130-4138.
19. Wang, S., et al., *Study of the Raman spectrum of CeO₂ nanometer thin films*. *Materials Chemistry and Physics*, **2001**. 68(1-3): p. 246-248.
20. Pérez, M., et al., *Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents*. *Water research*, **2002**. 36(11): p. 2703-27
21. Barbusiński, K., *Fenton reaction-controversy concerning the chemistry*. *Ecological Chemistry and Engineering. S*, **2009**. 16(3): p. 347-358.
22. Centi, G., S. Perathoner, and G. Romeo, *31-O-03-Fe/MFI as a new heterogeneous Fenton-type catalyst in the treatment of wastewater from agroindustrial processes*. *Studies in surface science and catalysis*, **2001**. 135: p. 181.
23. Bautista, P., et al., *Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment*. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**. 143(1-2): p. 128-134.
24. Westermann, A. and B. Azambre, *Performances of novel sulfated ceria-zirconia catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol*. *Catalysis today*, **2011**. 176(1): p. 441-448.

25. Baltrusaitis, J., *Experimental and theoretical studies of the adsorption of atmospherically relevant gases on metal oxide and carbonate surfaces* 2007: The University of Iowa.
26. Konstantinou, I.K. and T.A. Albanis, *Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways*. Applied Catalysis B: Environmental, **2003**. 42(4): p. 319-335.
27. Ammari, Y., et al., *Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO₂), en suspension aqueuse (Kinetic study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye in the presence of titanium dioxide (TiO₂), in aqueous suspension)*. J Mater Environ Sci, **2015**. 7: p. 671-678.
28. Neyens, E. and J. Baeyens, *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials, **2003**. 98(1-3): p. 33-50.
29. Herney-Ramirez, J., M.A. Vicente, and L.M. Madeira, *Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review*. Applied Catalysis B: Environmental, **2010**. 98(1-2): p. 10-26.
30. Siegrist, R.L., M. Crimi, and T.J. Simpkin, *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*. Vol. 3. 2011: Springer Science & Business Media.
31. Koyama, O., Y. Kamagata, and K. Nakamura, *Degradation of chlorinated aromatics by Fenton oxidation and methanogenic digester sludge*. Water research, **1994**. 28(4): p. 895-899.
32. El Aidani, R., *Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies*, **2012**, École de technologie supérieure.
33. KHAYRA, B., *Etude de l'activité antibactérienne des matériaux nanostructurés à base d'argent*, **2019**.
34. Buchwalter, P., *Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés*, **2013**, Université de Haute Alsace-Mulhouse.
35. Gratien, A., *Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques*, **2008**, Université Paris-Est.
36. Lesage, O., *Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires: étude d'un procédé de*

- décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté*, **2014**, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI; Université Laval (Québec, Canada
37. MOKHTAR BELMOKHTAR, Y., *Essai d'introduction des techniques marketing chez les editeurs de livres en Algérie: Etude descriptive et analytique: 2005-2006*, **2007**, Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed.
 38. Eustis, S. and M.A. El-Sayed, *Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes*. Chemical society reviews, **2006**. 35(3): p. 209-217.
 39. Nabila, C., *utilisation des matériaux siliciques mésoporeux: elimination et piégeage des contaminants.*, **2015**.
 40. Chine, M.K., F. Sediri, and N. Gharbi, *Hydrothermal synthesis of V3O7· H2O nanobelts and study of their electrochemical properties*. Mater. Sci. Appl, **2011**. 2: p. 964-970.
 41. Kresge, C., et al., *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. nature, **1992**. 359(6397): p. 710-712.
 42. Zhao, D., et al., *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. science, **1998**. 279(5350): p. 548-552.
 43. Zhao, D., et al., *Novel mesoporous silicates with two-dimensional mesostructure direction using rigid bolaform surfactants*. Chemistry of materials, **1999**. 11(10): p. 2668-2672.
 44. Khodakov, A.Y., et al., *Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials*. Microporous and mesoporous materials, 2005. **79**(1-3): p. 29-39.
 45. Linssen, T., et al., *Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability*. Advances in Colloid and Interface Science, **2003**. 103(2): p. 121-147.
 46. Di Renzo, F., H. Cambon, and R. Dutartre, *A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica*. Microporous Materials, **1997**. 10(4-6): p. 283-286.
 47. Yanagisawa, T., et al., *The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, **1990**. 63(4): p. 988-992.

48. Inagaki, S., Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, **1993**(8): p. 680-682.
49. Beck, J.S., et al., *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. Journal of the American Chemical Society, **1992**. 114(27): p. 10834-10843.
50. Huo, Q., et al., *Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials*. nature, **1994**. 368(6469): p. 317-321.
51. Tanev, P.T. and T.J. Pinnavaia, *A neutral templating route to mesoporous molecular sieves*. science, **1995**. 267(5199): p. 865-867.
52. Bagshaw, S.A. and T.J. Pinnavaia, *Mesoporous alumina molecular sieves*. Angewandte Chemie International Edition in English, **1996**. 35(10): p. 1102-1105.
53. Bu, X., et al., *Hydrothermal synthesis and structural characterization of zeolite-like structures based on gallium and aluminum germanates*. Journal of the American Chemical Society, **1998**. 120(51): p. 13389-13397.
54. Zhao, D., et al., *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*. Journal of the American Chemical Society, **1998**. 120(24): p. 6024-6036.
55. ZIOUECHE, A., *Préparation de matériaux nanostructurés «Application en catalyse d'oxydation»*.
56. Yue, W. and W. Zhou, *Synthesis of porous single crystals of metal oxides via a solid-liquid route*. Chemistry of Materials, **2007**. 19(9): p. 2359-2363.
57. Zhu, K., et al., *Preparation of three-dimensional chromium oxide porous single crystals templated by SBA-15*. Chemical communications, **2003**(1): p. 98-99.
58. Yue, B., et al., *Preparation and characterization of three-dimensional mesoporous crystals of tungsten oxide*. Chemical Physics Letters, **2005**. 407(1-3): p. 83-86.
59. Jiao, F., et al., *α -Fe₂O₃ nanowires. Confined synthesis and catalytic hydroxylation of phenol*. Chemistry letters, **2003**. 32(8): p. 770-771.
60. Naboulsi, I., *Synthèse et caractérisation d'oxyde de titane et de zirconium mésoporeux: applications en catalyse*, **2017**, Université de Lorraine.
61. Bazine, A. and M.S. Ferah, *Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type: α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques*, **2017**, Université frères Mentouri de Constantine.

62. Arslan, I., *Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation*. Journal of Hazardous Materials, **2001**. 85(3): p. 229-241.
63. Shukla, P., et al., *Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂*. Chemical Engineering Journal, **2010**. 164(1): p. 255-260.
64. Chang, F., et al., *Facile fabrication of mesoporous Fe-Ti-SBA15 silica with enhanced visible-light-driven simultaneous photocatalytic degradation and reduction reactions*. Applied Surface Science, **2018**. 435: p. 708-717.
65. Tomkouani, K., *Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux*. UNIVERSITE DE POITIERS. Chimie Théorique Physique, analytique (Poitiers), **2011**.
66. De Laat, J. and H. Gallard, *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling*. Environmental science & technology, **1999**. 33(16): p. 2726-2732.
67. Ehtash, M., *Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants*, **2011**, INSA de Rouen.
68. Sarmento, A.P., et al., *Phenol degradation by Fenton-like process*. Environmental Science and Pollution Research, **2016**. 23(18): p. 18429-18438.
69. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85. 2004: CRC press.
70. Aneggi, E., A. Trovarelli, and D. Goi, *Degradation of phenol in wastewaters via heterogeneous Fenton-like Ag/CeO₂ catalyst*. Journal of environmental chemical engineering, **2017**. 5(1): p. 1159-1165.

ملخص:

في هذا العمل تم دراسة مختلف عمليات الأكسدة المتقدمة، وشرح مبدأ عملها، وتحديد العوامل المختلفة التي تحكمها، وكذلك تطبيقاتها في معالجة مياه الصرف الصحي والملوثات العضوية.

درسنا تحلل الملوثات العضوية السامة الفينول عن طريق عمليات فنتون الضوئية على محفزات أكسيد الحديد المتوسطة " المركبة بطريقة "القالب الصلب Fe_2O_3 المسامية.

المستخدمة لتوصيف المادة تظهر بوضوح أنها مسامية في مرحلة (IR و BET و UV-VIS و DRX) التقنيات المختلفة الهيماتيت .

يظهر المحفز تحويلاً كلياً للفينول إلى CO_2 et H_2O .

الكلمات المفتاحية: تدهور الملوثات, الفينول, عملية الأكسدة المتقدمة, أكسيد ميسوبوروس, فنتون, فوت فنتون, Fe_2O_3

Résumé :

-Dans Ce travail ont a étudié des différents procédés d'oxydation avancée, d'en expliquer leur principe de fonctionnement, de déterminer les différents paramètres les gouvernant, ainsi que leurs applications dans le traitement des eaux usée et des polluants organiques.

-nous avons étudié la dégradation du polluant organique toxique le phénol par les procédés photo-Fenton sur les catalyseurs d'oxyde mésoporeux à base de fer Fe_2O_3 synthétisés par la méthode de « hard Template ».

-Les différentes techniques (DRX, UV-VIS, BET et IR) utilisées pour caractériser le matériau mettent bien en évidence que ce dernier est mésoporeux en phase hématite.

- le catalyseur présente une conversion totale du Phénol en CO_2 et H_2O .

Mots clés : Dégradation des polluants ,Phénol ,Procédé d'oxydation avancée ,Oxyde mésoporeux ,Fenton, Photo-Fenton, Fe_2O_3 .

Abstract:

-In This work have studied different advanced oxidation processes, explain their operating principle, determine the different parameters governing them, as well as their applications in the treatment of wastewater and organic pollutants.

-we will study the degradation of the toxic organic pollutant phenol by photo-Fenton processes on iron-based mesoporous oxide catalysts Fe_2O_3 synthesized by the "hard Template" method.

-The different techniques (DRX, UV-VIS, BET and IR) used to characterize the material clearly show that it is mesoporous in the hematite phase.

-the catalyst exhibits a total conversion of the phenol into CO_2 and H_2O .

Keywords: Pollutant degradation, Phenol, Advanced oxidation process, Mesoporous oxide, Fenton, Photo-Fenton, Fe_2O_3

