



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 الشاذلي بن جديد - الطارف

Université Chadli Bendjedid – El Tarf

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم الكيمياء

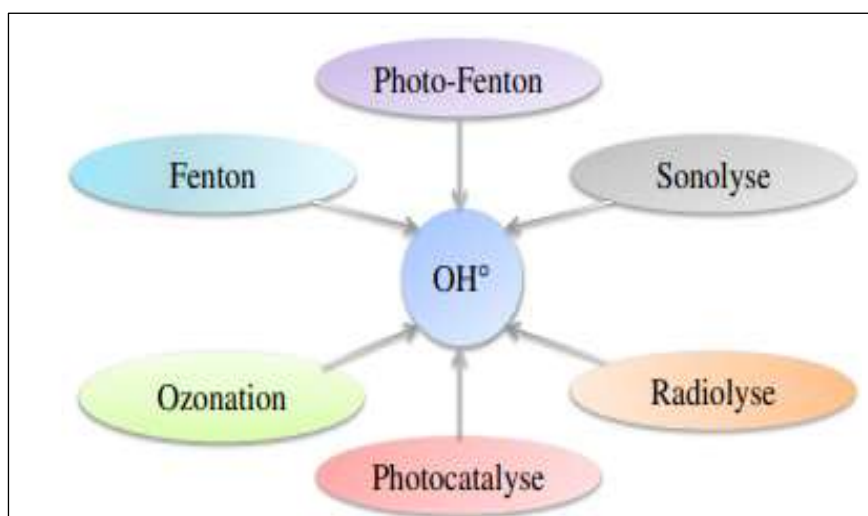
Département de Chimie

# *COURS DE MÉTHODES D'OXYDATION AVANCÉE*

**Destiné aux étudiants en :**

**2<sup>ème</sup> année Master chimie**

**Dr. Khadidja OTMANE RACHEDI**



**Année Universitaire 2022-2023.**

## Avant - propos

Ce polycopié est de méthodes d'oxydation avancée qui est une matière de l'unité fondamentale 2 du troisième semestre. Il s'adresse aux étudiants en LMD de deuxième année master, spécialité chimie analytique, avec un volume horaire global semestriel de 45h00 d'enseignement (1.5 heure de cours et 1.5 heure de TD par semaine) au sein du département de chimie, il est rédigé en vue de mon inscription à l'habilitation universitaire à l'université de Chadli Bendjedid El-Tarf.

Le contenu de ce polycopié regroupe le programme enseigné dans le département de chimie de l'université de Chadli Bendjedid El-Tarf. Il est rédigé sous forme de cours détaillés, avec des exercices résolues. Il est présenté avec un style très simple qui permet aux étudiants une compréhension très rapide.

L'objectif de ce cours est de permet de maîtriser les procédés d'oxydation avancée électrochimiques et photochimique. Ce cours est subdivisé en quatre chapitres, le premier est consacré à des généralités sur les procédés d'oxydation avancée et le radical  $\text{OH}^\bullet$ , le deuxième est une illustration des procédés d'oxydation avancée en phase homogène en présence des UV, le chapitre 3 concerne les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène en présence des UV, le quatrième chapitre contient une comparaison entre le radical  $\text{OH}^\bullet$  et le radical anion  $\text{SO}_4^{\bullet -}$

**Intitulé du Master :** Chimie Analytique

**Semestre :** S3

**Intitulé de l'UE :** Fondamentale 2

**Intitulé de la matière :** Méthodes d'oxydation avancées

**Nombre d'heures d'enseignement :** Cours : 22,5 h TD : 22,5 h TP : 00 h

**Crédits :** 2

**Coefficients :** 4

**Objectifs de l'enseignement :** Développer les connaissances des étudiants sur les procédés d'oxydation avancée électrochimiques et photochimiques

**Connaissances préalables recommandées :** Une connaissance sur l'électrochimie\*

**Contenu de la matière :**

- Généralités sur l'oxydation chimique dans le traitement des eaux
- Etude des procédés d'oxydation avancés : production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (phase homogène et hétérogène)
- Mécanisme d'oxydation par le radical  $\text{OH}^\bullet$  :
  - Réactivité
  - Mode d'action
  - Constantes de vitesse de réaction vis-à-vis des composés aliphatiques et aromatiques.
- Phase homogène : présence des UV
- \* Etude de cas concrets :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{Fe(III)}/\text{UV}$ 
  - Modélisation cinétique
  - Influence de paramètres : pH, température, carbone minéral, et  $\text{H}_2\text{O}_2$
  - Réactions secondaires
  - Couplage  $\text{Fe(III)}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
- Phase homogène : absence des UV
- \* Etude de cas concrets tels que :  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$  (procédé Fenton) et  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$  (procédé Like Fenton).
  - Modélisation cinétique.
  - Influence de paramètres : pH, température, carbone minéral et  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Phase homogène : présence des UV
- \* Etude de cas concrets :  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  ou  $\text{ZnO}/\text{UV}$ 
  - Mode de production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$
  - Modélisation cinétique
  - Influence de paramètres : pH, température,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et carbone minéral
  - Réactions secondaires
- Comparaison avec le radical anion  $\text{SO}_4^{\bullet-}$

**Références :**

- 1- *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.* S. Parsons. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 2004.
- 2- *The Kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry: Theory and practice.* A. Leifer. American Chemical Society, 1988.
- 3- *Chimie des oxydants et traitement des eaux.* M. Doré. TEC. DOC. Lavoisier, Paris, 1989.

**Mode d'évaluation :** Note examen (67%) ; Evaluation continu (33%)

Etablissement : **Université Chadli Bendjedid El Tarf**

Intitulé du master : **Chimie Analytique**

Année universitaire : **2017/2018**

# SOMMAIRE

Avant - propos.....

**CHAPITRE I**  
**GÉNÉRALITÉS SUR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION**  
**AVANCÉE ET RADICAL OH<sup>•</sup>**

I. 1. Objectif des traitements d'oxydo-réduction.....	1
I. 1. 1. L'oxydation par voie physico-chimique .....	1
I. 1. 2. La réduction par voie physico-chimique .....	1
I. 2. Généralité sur les procédés d'oxydation avancée.....	2
I. 3. Radical hydroxyle.....	3
I. 3. 1. Description et caractéristiques de OH <sup>•</sup> .....	3
I. 3. 2. Réactivité des radicaux hydroxyles.....	4
I. 3. 3. Cinétiques de réaction avec les composés organiques.....	6
I. 3. 4. Mécanisme d'oxydation par le radical libre (OH <sup>•</sup> ).....	8
I. 3. 5. Production des radicaux OH <sup>•</sup> .....	9
I. 3. 5. 1. La production directe des radicaux.....	9
I. 3. 5. 2. La production des radicaux par l'ajout d'oxydant.....	9
I. 3. 5. 3. La génération des radicaux par l'utilisation des catalyseurs solides.....	9

**CHAPITRE II**  
**PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE EN PHASE HOMOGÈNE**  
**EN PRÉSENCE DES UV**

II. 1. Photolyse Directe (UV seule).....	11
II. 2. Photolyse H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	12
II. 2. 1. Cinétique de photolyse H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	12
II. 2. 2. Facteurs influençant sur la photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	13
II. 2. 2. 1. Influence du pH sur la photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	13
II. 2. 2. 2. Influence de la concentration initiale en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	13
II. 2. 2. 3. Influence des ions bicarbonates et carbonates.....	14
II. 2. 2. 4. Influence de la température sur le procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	14
II. 3. Procédé de photo-Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe/UV).....	15

II. 3. 1. Principe de fonctionnement .....	16
II. 3. 2. Cinétique de photo-Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe/UV).....	16
II. 3. 3. Facteurs influençant sur le procédé Photo-Fenton .....	17
II. 3. 3. 1. Influence des concentrations initiales des réactifs.....	17
II. 3. 3. 2. Influence de la luminosité.....	17
II. 3. 3. 3. Influence du potentiel hydrogène (pH).....	18
II. 3. 4. Avantages et inconvénients de procédé Photo-Fenton.....	18
II. 4. Procédé de (Fe <sup>3+</sup> /UV).....	19
II. 5. Procédés Fenton.....	19
II. 5. 1. Réactif de Fenton : couplage Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Mécanisme réactionnel).....	19
II. 5. 2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	20
II. 5. 2. 1. Choix du pH.....	20
II. 5. 2. 2. Influence de la concentration des réactifs – rapport $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}$ .....	21
II. 5. 2. 3. Choix de la température.....	21
II. 6. Procédé like-Fenton $\frac{[Fe^{3+}]}{[H_2O_2]}$ .....	22
II. 6. 1. Influence du pH.....	22
II. 6. 2. Influence du rapport initiale $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{3+}]}$ .....	23
II. 6. 3. Influence de la température sur like-Fenton.....	24
II. 7. Mécanisme de décomposition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par Fe <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup> en solution aqueuse.....	24
<p><b>CHAPITRE III</b></p> <p><b>PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE EN PHASE</b></p> <p><b>HÉTÉROGÈNE EN PRÉSENCE DES UV</b></p>	
III. 1. Procédé photocatalytique au TiO <sub>2</sub> (phase hétérogène).....	26
III. 1. 1. Cinétique de l'adsorption .....	28
III. 1. 1. 1. Influence du pH .....	29
III. 1. 1. 2. Influence de la température.....	30
III. 1. 1. 3. Influence de la masse du TiO <sub>2</sub> .....	31
III. 1. 1. 4. Influence de la [Polluant] initial.....	31
III. 1. 2. Inconvénient du procédé TiO <sub>2</sub> /UV .....	32
III. 2. Procédé photocatalytique au ZnO /UV (phase hétérogène).....	32
III. 2. 1. Cinétique de l'adsorption .....	33

III. 2. 1. 1. Influence du pH .....	34
III. 2. 1. 2. Influence de la masse en catalyseur (ZnO).....	35
III. 2. 1.3. Influence de la concentration initiale en polluant .....	35
III. 2. 1. 4. Influence de la température .....	36
III. 3. Comparaison de l'influence de quelques paramètres sur TiO <sub>2</sub> /UV et ZnO/UV.....	36
III. 3. 1. Influence du pH .....	36
III. 3. 2. Influence de la masse en catalyseur .....	36
III. 3. 3. Influence de la concentration initiale du SMT .....	36
III. 4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse .....	37
<div style="border: 1px dashed red; padding: 10px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> <p style="text-align: center; color: magenta; margin: 0;"><b>CHAPITRE IV</b></p> <p style="text-align: center; color: magenta; margin: 0;"><b>COMPARAISON ENTRE LE RADICAL OH<sup>•</sup> ET LE RADICAL</b></p> </div>	
IV. 1. Le radical SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup> .....	39
IV. 1. 1. Activation du persulfate et génération du radical SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup> .....	39
IV .1. 1. 1. Activation thermique du persulfate.....	39
IV .1. 1. 2. Activation par les ions métalliques.....	40
IV .1. 1. 3. Activation par photolyse du persulfate.....	40
IV .1. 2. Propriétés du radical sulfate .....	40
IV. 1. 3. Modes d'action du radical sulfate .....	40
IV 2. Réactivité du radical sulfate .....	40
IV. 2. 1. Réactivité avec les composés aromatiques .....	40
IV .2. 2. Réactivité avec les anions (composés inorganiques).....	41
IV. 3. Comparaison entre les radicaux hydroxyles et sulfates.....	41
IV. 3. 1. Sélectivité.....	41
IV. 3. 2. Réactivité avec les composés aromatiques.....	41
IV. 3. 3. Réactivité avec les composés inorganiques.....	42
Références bibliographiques.....	43
Exercices corrigés.....	49

**CHAPITRE I**

**GÉNÉRALITÉS SUR LES**

**PROCÉDÉS D'OXYDATION**

**AVANCÉE ET RADICAL OH'**

Dans la quasi-totalité des domaines du traitement de l'eau tels que la préparation d'eaux de consommation, d'eaux industrielles, ou épuration des effluents, les phénomènes d'oxydoréduction présentent une grande importance. Ils sont utilisés pour modifier l'état physique de certains composés pour les rendre insolubles ou non toxiques. Elles peuvent exercer leurs effets par voie physico-chimique ou biologique, et avec divers objectifs, notamment la précipitation d'un métal dissous, la solubilisation, l'oxydation ou la transformation de formes minérales dissoutes indésirables, ou encore l'action sur les organoleptiques des eaux potables. Ces réactions, notamment l'oxydation peuvent également dégrader les substances organiques qui peuvent présenter une mauvaise biodégradabilité. L'oxydation est utilisée pour oxyder les composés inorganiques tels que le fer, le manganèse, les nitrites, le sulfure d'hydrogène, etc. à l'état réduit et pour l'oxydation partielle de certaines matières organiques. Elle peut également réduire les odeurs et la couleur des eaux usées traitées. Les agents oxydants les plus couramment utilisés dans cette étape sont l'ozone (O<sub>3</sub>), le dioxyde de chlore (ClO<sub>2</sub>) et le permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>). Le choix et le dosage du réactif dépendent de la qualité des eaux usées brutes, des objectifs du traitement et, en particulier pour le dioxyde de chlore, des limites fixées pour la formation de chlorite.

## **I. 1. Objectif des traitements d'oxydo-réduction**

### **I.1. 1. L'oxydation par voie physico-chimique**

Elle est utilisée pour le traitement de tous les types d'eau. Les différents objectifs de cette technique sont la désinfection avant usage domestique ou industriel pour éviter tout risque de contamination bactériologique, la précipitation des composés dissous (fer, manganèse, sulfures), la dégradation des composés organiques en particulier responsables de la couleur, de l'odeur et du goût de l'eau, ou toxiques et qui, plus généralement, contribuent à la demande chimique en oxygène de l'eau, l'élimination de l'azote ammoniacal et la transformation des polluants non biodégradables en substances assimilables par les bactéries dans un traitement biologique ultérieur.

Le choix de l'oxydant à utiliser est selon son pouvoir oxydant aussi élevé que possible, sa bonne sélectivité vis-à-vis de la pollution ciblée, ses effets secondaires maîtrisés en terme de toxicité induite, le coût de traitement associé non prohibitif.

### **I.1. 2. La réduction par voie physico-chimique**

Cette technique est plus rarement mise en œuvre. Ses applications sont très spécifiques avec principalement l'élimination de l'oxygène dissous pour limiter le risque de

corrosion dans les circuits d'eau industrielle, la conversion du chrome hexavalent en chrome trivalent, la destruction des oxydants résiduels.

## I.2. Généralité sur les procédés d'oxydation avancée

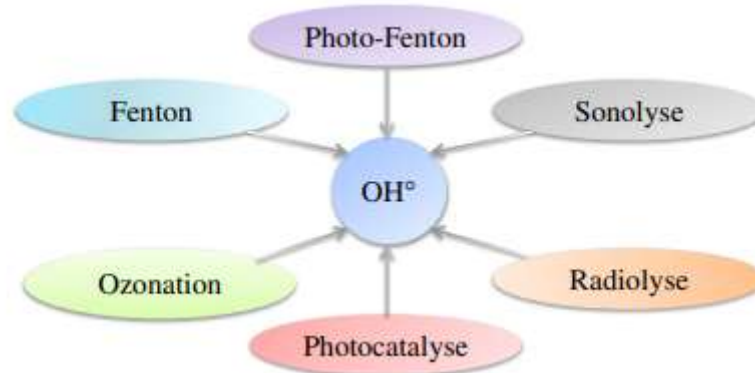
Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés d'oxydation en phase aqueuse qui exigent l'utilisation des dérivés de haute réactivité pour détruire les polluants cibles. Dans l'eau ces méthodes mettent généralement en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de génèrent un radical hydroxyle (oxydant secondaire plus puissant). Les radicaux libres sont des espèces de haute activité qui réagissent rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables, soit par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels. Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes :

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

Le système d'oxydation avancée le plus connu et le moins complexe est le couplage  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ , il est souvent appliqué dans le traitement des effluents industriels. Tandis que, dans le domaine de la potabilisation des eaux, le système le plus employé et le plus éprouvé est le couplage  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ , il est couramment utilisé pour éliminer les composés phytosanitaires (pesticides). En comparaison aux autres POA, les procédés d'oxydation électrochimiques, photocatalytiques et sonochimiques nécessitent en général moins de réactif. Afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'enlèvement de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens, ces derniers sont très étendus dans le domaine des technologies environnementales. Cependant, son développement dans les filières de traitement des eaux reste encore limité, vu, les coûts d'investissement et les coûts opératoires associés.

Les POA peuvent être regroupés en quatre catégories qui sont les procédés d'oxydation chimique en phase homogène, photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène, sonochimique, et d'oxydation électrochimique. Ces procédés sont toutes basés sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui sont

les espèces oxydantes les plus puissantes, que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels.



**Figure I.1.** Différents procédés d'oxydation avancée [3].

Ces radicaux peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation  $10^9$  fois plus élevée à celle de l'ozone. Ce sont des radicaux libres hautement actifs, peuvent réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ils réagissent avec les doubles liaisons (C=C) et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires. Ces procédés ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines, pour l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles, la décoloration des eaux, la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, le traitement des eaux de piscine, la désinfection des eaux, la production d'eau ultra pure, le traitement des eaux usées industrielles, etc. Elles peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels. La plupart de ces techniques n'ont été développées et appliquées qu'à l'échelle de laboratoire, par contre, le couplage  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ont fait leur preuve à l'échelle industrielle.

### I.3. Radical hydroxyle

#### I.3. 1. Description et caractéristiques de $\text{OH}^\bullet$

C'est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène, elle possède sur son orbital externe un électron non apparié (électron célibataire). Contrairement aux ions, ces radicaux sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, de telle sorte que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome, ce qui lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquent, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et

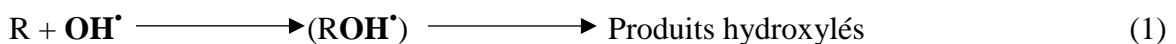
aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81eV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (Tableau 1).

Selon Dirany, le radical hydroxyle est parmi les oxydants les plus puissants susceptibles d'être employé à la dépollution des eaux, car il répond à un ensemble de critères d'exigence, citons : ne pas induire de pollution secondaire, ne pas être toxique et corrosif pour les équipements, être le plus rentable possible et relativement simple à manipuler.

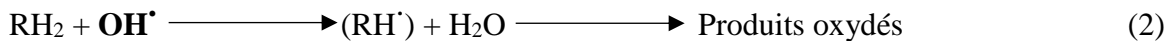
### I.3.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation par les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'arrachement d'hydrogène. Les équations (1) et (2) ont été proposées par Striolo pour décrire ces réactions d'addition et d'arrachement :

**1<sup>er</sup> cas** : Addition du radical OH<sup>•</sup> sur le composé organique R



**2<sup>ème</sup> cas** : Elimination d'un atome d'hydrogène



Dans ces deux réactions, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation).

**Tableau 1.** Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux [7].

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25°C	Références
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2(g)</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup>	1.36	Doré 1989
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2(l)</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2 Br <sup>-</sup>	1.06	Doré 1989
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2 I <sup>-</sup>	0.53	Doré 1989
OH <sup>•</sup> /H <sub>2</sub> O	OH <sup>•</sup> + H <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	2.81	Schaller (1996)
O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + 2 H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.07	Guivarch (2004)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2 H <sub>2</sub> O	1.77	Doré 1989
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>+2</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	1.51	Doré 1989

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25°C	Références
HClO/Cl <sup>-</sup>	HClO + H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	1.49	Doré 1989
ClO <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.95	Doré 1989
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.05	Doré 1989

En fait, la génération de ces radicaux est souvent accompagnée par des réactions en chaîne comprenant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La deuxième réaction permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O, ect.) qui participent également à l'oxydation des polluants. Mais ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles. Il faut donc mentionner que certains composés organiques possèdent des groupements attracteurs d'électrons susceptibles d'appauvrir la densité électronique au point de valence libre, inhibent la propagation de la chaîne d'oxydation induite par les radicaux hydroxyles. Les composés satisfaisants ce type d'inhibition sont principalement les alcools tertiaires et les esters. La liste des principaux composés aliphatiques, capables ou non d'initier des réactions en chaîne établie par Mertz et Waters, et le groupe de composés réfractaires à l'oxydation par les radicaux OH<sup>•</sup> à température ambiante sont réunies dans le tableau 2.

**Tableau 2.** Oxydabilité des composés organiques par les radicaux hydroxyles [8].

<p><b>Composés oxydables par un mécanisme en chaîne</b></p> <p><b>Alcools primaires et secondaires</b> : dérivés méthyl, éthyl, n-propyl, isopropyl</p> <p><b>Hydroxy-acides</b> : acides glycolique, lactique, hydroxybutyrique, thioglycolique</p> <p><b>Éthers</b> : diéthyl éther, dioxane, tétrahydrofurane, tétrahydrofurane, tétra hydropyranne</p> <p><b>Aldéhydes</b> : formol, acétaldéhydes</p> <p><b>Acides aminés</b> : glycine, alanine</p>
<p><b>Composés oxydables par un mécanisme sans chaîne</b></p> <p><b>Alcools tertiaires</b> : butanol, alcoolamylique, pinacol, phényldiméthylcarbinol</p> <p><b>Esters</b> : acétate de méthyl, acétate d'éthyle, acétate d'isopropyle</p> <p><b>Acides carboxyliques</b> : acide propionique, butyrique, valérique, succinique, adipique</p> <p><b>Amines</b> : diéthylamines, triéthylamines, pyridine</p> <p><b>Glycols</b> : éthylènes, butylène</p>
<p><b>Composés non oxydables par les radicaux OH<sup>•</sup></b></p> <p><b>Acides carboxyliques</b> : acétique, malonique, maléique, fumarique</p> <p><b>Cétones</b> : acétone, méthyl-éthylène-cétone</p> <p><b>Amides</b> : urée, acétamides</p>

En effet, le radical OH<sup>•</sup> possède un caractère électrophile marqué, il réagit plus rapidement avec les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons, conduisant principalement la formation de composés ortho ou para hydroxylés. Cette différence de réactivité des noyaux aromatiques porteurs d'un groupement donneurs d'électrons (ex. OH, NH<sub>2</sub>, etc.) comme le phénol et l'aniline par rapport aux cycles porteurs d'un groupement attracteurs d'électrons (-NO<sub>2</sub>, -COOH, etc.) comme le nitrobenzène ou l'acide benzoïque a été montré clairement par Doré. Particulièrement, avec le phénol, qui a été le plus étudié, on observe la formation de pyrocathécol ou hydroquinone. Ces produits di-hydroxylés sont à leur tour attaqués par les radicaux libres pour former des composés plus hydroxylés. La réaction subséquente conduit à l'ouverture du cycle aromatique. L'ouverture du cycle aromatique conduit à la formation des principaux produits tels que : l'aldéhyde formique, l'acide maléique, l'acide cétomalonique, l'acide oxalique et l'acide formique.

### I.3.3. Cinétiques de réaction avec les composés organiques

En Comparaison à la réaction d'oxydation de certains oxydants (ex. O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ces espèces radicalaires sont peu sélectives vis-à-vis de l'oxydation des polluants. Ils réagissent sur les composés organiques avec des constantes cinétiques de réaction de l'ordre 10<sup>9</sup> m<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>. La comparaison des constantes cinétiques de l'ozone et des radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques est mentionnée dans le tableau 3.

**Tableau 3.** Comparaison des constantes de vitesse pour l'ozone et les radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques [9].

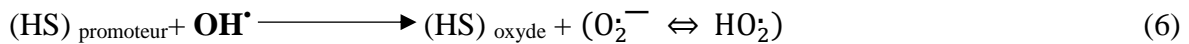
Composés organiques	Constantes cinétiques (m <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )	
	O <sub>2</sub>	OH <sup>•</sup>
<b>Benzène</b>	2	7.8 x 10 <sup>9</sup>
<b>Toluène</b>	14	7.8 x 10 <sup>9</sup>
<b>Chlorobenzène</b>	0.75	4.0 x 10 <sup>9</sup>
<b>Trichloroéthylène</b>	17	4.0 x 10 <sup>9</sup>
<b>Tétrachloroéthylène</b>	< 0.10	1.7 x 10 <sup>9</sup>
<b>n-Butanol</b>	0.60	4.6 x 10 <sup>9</sup>
<b>t-Butanol</b>	0.03	0.4 x 10 <sup>9</sup>

Les radicaux OH<sup>•</sup> oxydent les molécules comme le benzène, le toluène, le chlorobenzène, le trichloréthylène et le butanol avec une vitesse de dégradation largement supérieure à celle de l'ozone (10<sup>9</sup> fois plus élevée par rapport à l'ozone). La cinétique de réaction de OH<sup>•</sup> sur les composés organiques aliphatiques et aromatiques a été largement

étudié par Buxton et al. D'après cette étude, on peut déduire que ces radicaux réagissent plus vite avec les composés monosubstitués qu'avec les composés polysubstitués. En outre, ces radicaux réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements, ce qui active que ceux présentent les groupements désactivés. En revanche certains éléments présents dans une eau à traiter pourraient limiter leur production ou leur action, ce sont donc, les inhibiteurs de radicaux qui réagissent avec les radicaux OH<sup>•</sup> sans toutefois générer le radical superoxyde (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>). Dans les eaux naturelles, les principaux inhibiteurs rencontrés sont les carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), les bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et les hydrogénophosphates (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).



Dans les eaux naturelles, il est également possible de rencontrer des espèces appelées promoteurs de radicaux libres tels que les ions formiates, alcools et acides humiques, qui génèrent un nouveau radical actif, par exemple l'ion radical superoxyde en consommant un radical hydroxyle



La constante de vitesse (K<sub>OH</sub>) de réaction des OH<sup>•</sup> avec les différentes molécules organiques en milieu aqueux sont présentés dans le tableau 4.

**Tableau 4.** Constante de vitesse (K<sub>OH</sub>) de réaction des OH<sup>•</sup> avec les différentes molécules organiques en milieu aqueux [11].

Composé	Substituant	K <sub>OH</sub> (L <sup>-1</sup> mol.sec <sup>-1</sup> )	Composé	Substituant	K <sub>OH</sub> (L <sup>-1</sup> mol.sec <sup>-1</sup> )
Benzène	-H	7.8 x 10 <sup>9</sup>	Méthanol	-OH	9.7 x 10 <sup>8</sup>
Chlorobenzène	-Cl	5.5 x 10 <sup>9</sup>	Méthylamine	-NH <sub>2</sub>	4.2 x 10 <sup>9</sup>
Nitrobenzène	-NO <sub>2</sub>	3.9 x 10 <sup>9</sup>	Diméthyl Ether	-OCH <sub>3</sub>	1.0 x 10 <sup>9</sup>
Aniline	-NH <sub>2</sub>	1.5 x 10 <sup>10</sup>	Acétone	-COCH <sub>3</sub>	1.1 x 10 <sup>8</sup>
Acide Benzoïque	-COOH	4.3 x 10 <sup>9</sup>	Acétonitrile	-CN	2.2 x 10 <sup>7</sup>
Phénols	-OH	1.4 x 10 <sup>10</sup>	Acétamide	-CONH <sub>2</sub>	1.9 x 10 <sup>8</sup>
Méthane	-H	1.1 x 10 <sup>8</sup>	Acétaldéhyde	-CHO	7.3 x 10 <sup>8</sup>

Ce tableau montre que le radical (OH<sup>•</sup>) réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques. De même, nous

avons constaté que les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH<sub>2</sub>) ont une affinité plus grande que les composés qui possèdent des groupements désactivants (-NO<sub>2</sub>, -COOH). D'autre part, le (OH<sup>•</sup>) présente une faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation.

### I.3.4. Mécanisme d'oxydation par le radical libre (OH<sup>•</sup>)

Selon Ambuludi et Oturan et al. les (OH<sup>•</sup>) sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réactions

\* **Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)**

Il mène à la rupture homolytique d'une liaison  $\text{RH} + \text{OH}^{\bullet} \longrightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$  (7)

\* **Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation)**

$\text{ArX} + \text{OH}^{\bullet} \longrightarrow \text{OHA rX}^{\bullet}$  (8)

\* **Transfert électronique**

Ce phénomène conduit à l'ionisation de la molécule, ce type de réaction ne s'observe pas souvent avec les composés organiques.

$\text{RX} + \text{OH}^{\bullet} \longrightarrow \text{RX}^{+\bullet} + \text{OH}^{\bullet}$  (9)

En outre, l'oxydation des molécules organiques par des radicaux (OH<sup>•</sup>) se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

\* **Des réactions d'initiation** : Au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R<sup>•</sup>

$\text{RH} + \text{OH}^{\bullet} \longrightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$  (10)

\* **Des réactions de propagation** : Faisant intervenir les espèces radicalaires R<sup>•</sup> qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution.

$\text{R}^{\bullet} + \text{R}'\text{H} \longrightarrow \text{RH} + \text{R}'^{\bullet}$  ou  $\text{R}^{\bullet} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROO}^{\bullet}$  (11)

\* Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

$\text{R}^{\bullet} + \text{R}^{\bullet} \longrightarrow \text{R-R}$  (12)

$\text{R}^{\bullet} + \text{OH}^{\bullet} \longrightarrow \text{R-OH}$  (13)



### I.3.5. Production des radicaux OH<sup>•</sup>

D'après Sievers, les POAs peuvent être classés par la voie de la génération des radicaux. Ainsi, trois classes principales sont évoquées :

#### I.3.5.1. La production directe des radicaux

Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), Oxydation anodique (H<sub>2</sub>O → OH<sup>•</sup> + H<sup>+</sup> + e), Ozonolyse (O<sub>3</sub>/UV)

#### I.3.5.2. La production des radicaux par l'ajout d'oxydant

Réactif de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup>), Photo-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV), Photocatalyse homogène (Fe<sup>3+</sup>/UV).

#### I.3.5.3. La génération des radicaux par l'utilisation des catalyseurs solides

Photocatalyse hétérogène (TiO<sub>2</sub>/UV), Photo-Fenton hétérogène (utilisation de Fe de valence zéro ou oxydes de Fe).

Certains POAs comprennent des combinaisons de (I.3.5.1) et (I.3.5.3), tels que (O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/irradiation solaire, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, ... etc.). Des classifications complémentaires peuvent inclure le type d'approvisionnement énergétique pour activer les réactions de production du radical de départ comme l'irradiation de lumière ultraviolette (UV) à différentes longueurs d'onde et l'énergie électrochimique.

**CHAPITRE II**

**PROCÉDÉS D'OXYDATION**

**AVANCÉE EN PHASE**

**HOMOGÈNE EN PRÉSENCE**

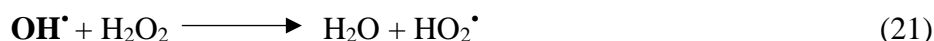
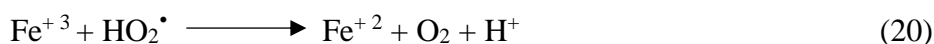
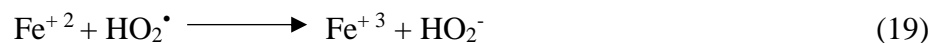
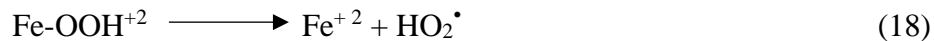
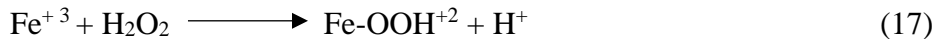
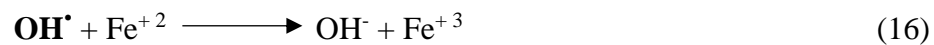
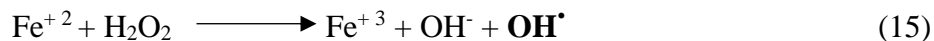
**DES UV**

Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène sont des procédés chimiques ou photochimiques, ils utilisent soit l'ozone ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ), soit les UV ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), soit les ions Fe (II) tels que le procédé Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) afin d'activer le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A la fin du 19<sup>e</sup> siècle à Cambridge, H. Fenton, a observé pour la première fois que lors de l'ajout d'une petite quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  à une solution contenant le  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le mélange résultant, principalement contenant les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , qui pourrait oxyder en milieu acide un nombre important de composés organiques en peu de temps. L'ensemble  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  à pH inférieur à 3 est appelé alors réactif de Fenton.

La nature des espèces produites par la réaction de Fenton est encore en discussion dans la littérature. Les voies de mécanismes qui ont été avancées sont :

- La voie radicalaire qui considère la production des radicaux  $\text{HO}^\bullet$
- La voie non radicalaire impliquant la production des ions ferryls ( $\text{FeO}^{2+}$ ).

Parmi ces deux voies, la voie radicalaire est la plus usuelle, en raison de son faible coût. Les équations de cette voie sont :



Le pH, la température ainsi que la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et celle initiale des polluants sont les trois paramètres qui influent principalement sur la réaction de Fenton.

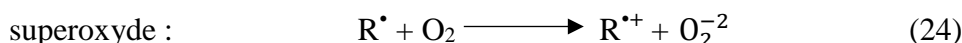
### II.1. Photolyse Directe (UV seule)

Elle consiste à irradier le milieu par des rayonnements UV avec une intensité lumineuse de longueur d'onde adéquate, l'énergie des photons est absorbée dans le milieu par les polluants à dégrader. Selon leur propriété à absorber la lumière UV, les polluants organiques peuvent être détruits directement par photolyse ou être activés par les photons. Pour le traitement des eaux et des effluents aqueux, il est possible d'utiliser un procédé photolytique direct, sans ajout de réactif chimique. Il faut prendre en considération que, par

exemple, un photon de longueur d'onde de 254 nm représente une énergie de 4,89 eV, l'énergie suffisante pour produire des ruptures homolytiques ou hétérolytiques des liaisons d'une molécule organique R.



En présence d'oxygène dissous dans l'eau, des réactions supplémentaires générant le radical superoxyde :



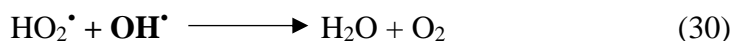
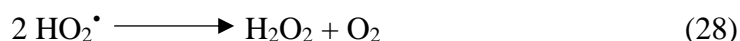
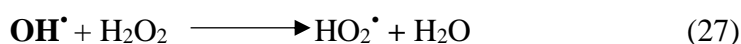
Parmi les inconvénients de ce procédé est sa faible efficacité, l'application de ce procédé est limitée aux composés absorbant dans la région 200-300 nm et il peut traiter un seul composé cible avec des résultats assez bons.

## II.2. Photolyse H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

L'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel améliore la photolyse directe, il s'agit du procédé de photo-peroxydation. En effet, une rupture homolytique entre la liaison O-O a été provoquée par la photolyse du peroxyde d'hydrogène, résultant la formation de deux radicaux hydroxyles **OH<sup>•</sup>**. Bien que la longueur d'onde d'absorption maximale soit 260 nm, des longueurs d'ondes de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, qui résulte une en génération des radicaux hydroxyles



Le schéma de réaction basé sur la réaction Haber-Willstätter est le plus accepté.



On peut distinguer autres POAs en phase homogène tel que l'ozonation : A cause de leur réactivité lente avec la majorité des composés organiques, l'ozone est couplé par combinaison avec : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour trouver la Peroxonation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV pour avoir la Photo-peroxénation O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/Fe<sup>+3</sup>/UV ou O<sub>3</sub>/Cu<sup>+2</sup>/UV.

### II.2.1. Cinétique de photolyse H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

La réactivité du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV dépend de la nature du produit organique à oxyder et peut être très nettement diminuée en présence de pièges à radicaux comme les ions

bicarbonates et carbonates. Les expériences de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été réalisées avec une surface d'irradiation correspondant à 20 % de la surface utile de la lampe.

## II.2.2. Facteurs influençant sur la photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$

### II.2.2.1. Influence du pH sur la photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$

Les résultats dans la littérature montrent que la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus rapide en milieu basique.

#### Exemple

Les solutions de peroxyde d'hydrogène de concentration initial  $C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$  mol/L ont été irradiées à des différentes valeurs du pH de (2 à 12). Les résultats illustrés dans la figure II.1. Le calcul montre que la vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  obéit à une loi cinétique d'ordre 1 pour  $[\text{H}_2\text{O}_2] < 10^{-4}$  mol/L, donc  $-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$

où la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  représente la somme des concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et en  $\text{HO}_2^-$ . Selon la figure II.2, les valeurs des constantes  $k$  obtenues sont égales à  $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour tout pH inférieur à pH 10. Par contre en milieu basique, l'augmentation de la constante cinétique  $k$  indique une plus grande vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  lorsque celui-ci se dissocie en  $\text{HO}_2^-$ .

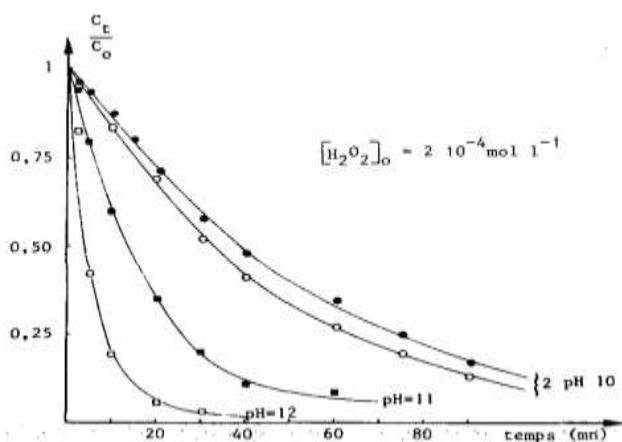


Figure II.1 : Influence du pH sur la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [24]

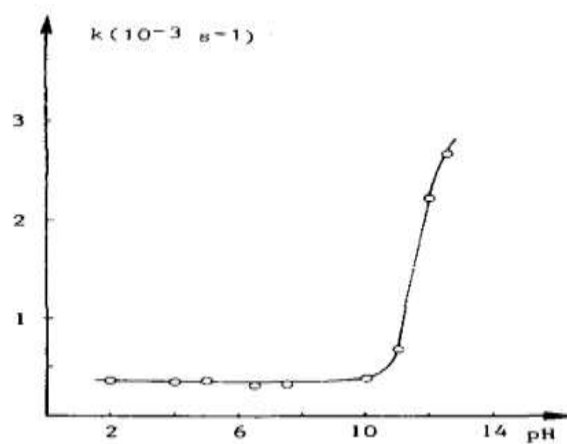


Figure II.2 : Evolution de la constante de vitesse en fonction du pH [24].

### II.2.2.2. Influence de la concentration initiale en $\text{H}_2\text{O}_2$

La littérature indique que la vitesse de photolyse ne dépend pas de la concentration en milieu dilué. Cette vitesse diminue lorsque les concentrations initiales en  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmentent.

#### Exemple

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des constantes  $k$  obtenues à pH 7,5 pour des concentrations initiales en  $\text{H}_2\text{O}_2$  comprises entre  $2 \cdot 10^{-5}$  et  $10^{-1}$  mol/L.

**Tableau 5.** Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH = 7,5) [24].

<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mol/L)</b>	2 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
<b>K (S<sup>-1</sup>) x 10<sup>3</sup></b>	0.300	0.267	0.300	0.142	0.024

L'expérience montre que les valeurs des constantes cinétiques obtenues ne dépendent pas de la concentration en milieu dilué ( $C_0 < 10^{-4}$  mol/L) et diminuent lorsque les concentrations initiales en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmentent. Pour des concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inférieures à 10<sup>-3</sup> mol/L, la constante cinétique expérimentale est égale à 0,3 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> à pH 7,5.

### II.2.2.3. Influence des ions bicarbonates et carbonates

Selon données expérimentales aucune différence significative n'a été mentionnée, au niveau des valeurs des constantes cinétiques.

#### Exemple

Une étude de l'influence de la concentration en bicarbonates (pH = 7,5) et en carbonates (pH = 12) sur la vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $C_0 = 2 \cdot 10^{-5}$  mol/l) a été effectuée. Les résultats obtenus ne montrent pas de différence significative, au niveau des valeurs des constantes cinétiques calculées, dans la gamme de concentrations employée (tableau 6).

**Tableau 6 :** Influence de la concentration en ions bicarbonates (pH = 7,5) et en ions carbonates (pH = 12) sur la valeur de la constante apparente k [24].

<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (mol L<sup>-1</sup>) x 10<sup>3</sup></b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>40</b>
<b>K (S<sup>-1</sup>) x 10<sup>3</sup> à pH = 7.5</b>	0.300	0.300	0.320	0.350
<b>K (S<sup>-1</sup>) x 10<sup>3</sup> à pH = 12</b>	2.2	-	2.4	2.2

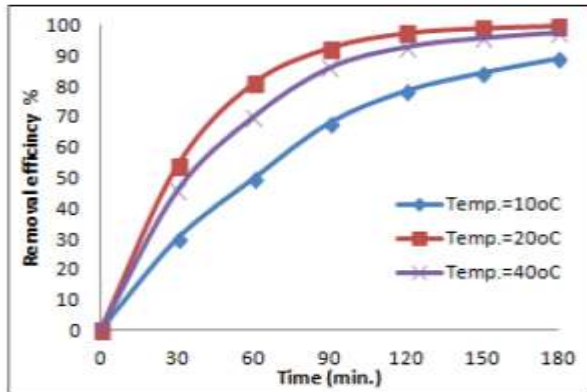
### II.2.2.4. Influence de la température sur le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

La température de la solution est un paramètre important qui influe sur le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, particulièrement sur la dégradation du colorant. La littérature montre que la vitesse augmente jusqu'à une certaine température, après cette valeur une légère diminution de vitesse avec l'augmentation de la température.

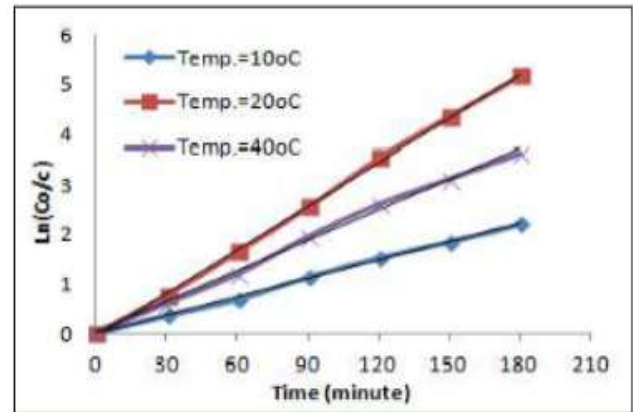
#### Exemple

Différentes températures (10, 20 et 40 °C) ont été étudiées pour étudier leurs effets sur l'efficacité d'élimination du colorant. Avec les doses de réactifs et d'autres paramètres sont constantes (colorant = 50 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 25 mg/L et pH = 3). La figure II.3 montre que l'efficacité d'élimination du colorant augmente de 88,96 % à 10 °C à 99,43 % à 20 °C, tandis qu'au-dessus de 20 °C, il y avait une légère diminution avec l'augmentation de la température.

L'augmentation de la température a accéléré la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , augmentant ainsi la génération de radicaux  $\text{OH}\cdot$ , améliorant la procédure de désintégration. Au-dessus de  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , l'efficacité de l'exploitation du peroxyde d'hydrogène est réduite en raison de la décomposition accélérée du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène. La figure II.4 indique que l'analyse est adaptée à une réaction de premier ordre. La constante de vitesse de réaction atteint sa valeur maximum de  $0,0293\text{ min}^{-1}$  à  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .



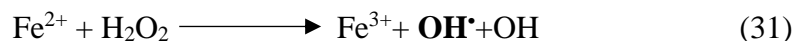
**Figure II.3 :** Effet de la température sur la dégradation du colorant par le processus UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  [25].



**Figure II.4 :** Constante de vitesse de dégradation du colorant à différentes températures par le processus UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  [25].

### II.3. Procédé de photo-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$ )

Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) à des valeurs du pH acide variant de 2,8 à 3, en vue de générer le radical hydroxyle ( $\text{OH}\cdot$ ).



Le procédé Photo-Fenton est un procédé d'oxydation hybride qui utilise une source d'irradiation d'UV pour augmenter le taux de radicaux libres en catalysant la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , l'irradiation au cours de la réaction Photo-Fenton possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer le  $\text{H}_2\text{O}_2$  par photolyse pour former deux radicaux hydroxyles mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.

Grâce à l'irradiation (UV), le procédé Photo-Fenton vient de pallier à quelques inconvénients du procédé Fenton conventionnel. En effet, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé classique de Fenton est la réaction de réduction de  $\text{Fe}^{3+}$ , En plus l'irradiation permet de régénérer plus facilement  $\text{Fe}^{2+}$  sans consommer du  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pour former un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation

augmente d'une façon considérable la production de radicaux libres et, ainsi, augmente le taux de dégradation des contaminants organiques. Le procédé Photo-Fenton fait appel au fer et  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour produire les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  qui vont être responsable dans la dégradation des polluants émergents.

### II.3.1 Principe de fonctionnement

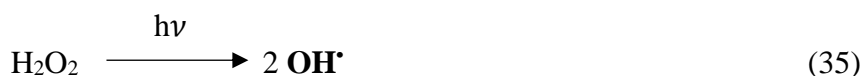
La régénération du  $\text{Fe}^{2+}$  à partir de la photolyse du  $\text{Fe}^{3+}$  est favorisé par l'irradiation UV du procédé de Fenton. C'est pour cela, dans certains cas, le système Fenton classique ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) est appliqué en présence de rayonnements (UV). Généralement, le  $\text{Fe}^{2+}$  initial est remplacé par le  $\text{Fe}^{3+}$  en quantités catalytiques.

- Dans les conditions optimales de pH ( $\text{pH} \approx 3$ ), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  (équation 32).

- L'irradiation UV ( $400 > \lambda > 300 \text{ nm}$ ) de  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  permet de générer in situ le  $\text{Fe}^{2+}$  (équation 33), qui réagit à son tour avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ ) (équation 34), régénérant ainsi le  $\text{Fe}^{3+}$  dans le milieu.

Basé sur le concept où le sel de Fer sert de catalyseur et le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) d'agent oxydant, le procédé Photo-Fenton est le plus efficace et moins coûteux pour le traitement de l'eau et produit plus des  $\text{OH}^\bullet$  comparé aux systèmes  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

La formation des radicaux par Photo-Fenton se fait selon suivant le cycle suivant :



### II.3.2. Cinétique de photo-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$ )

Les deux paramètres qui influent sur la vitesse de la photo-réduction de fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ainsi que la vitesse de production du radical  $\text{OH}^\bullet$  sont la longueur d'onde d'irradiation et le pH, car chaque espèce de ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ne présente pas la même photo réactivité. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  se présente à des concentrations relativement élevées dans des conditions d'acidité faible, d'où sa prédominance dans le milieu. L'efficacité de ce procédé sera augmentée à cause de la production des  $\text{OH}^\bullet$  par la photolyse de  $\text{Fe}^{3+}$  et la réaction de Fenton à la fois. En revanche, la contribution de la photolyse de peroxyde d'hydrogène est

négligeable car le  $\text{H}_2\text{O}_2$  absorbe peu les rayonnements UV et visibles (équation 35). En terme de production de radicaux hydroxyles, le complexe  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  est l'espèce la plus réactive. Grâce à la production des radicaux hydroxyles in situ par la réaction de Fenton et par la photolyse de  $\text{Fe}^{3+}$  à la fois ; la dégradation de la matière organique a lieu. L'étape dominante de ce système est la réaction photochimique avec la génération de complexes hydroxo-ferriques, avec la production des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires qui sont utilisés pour la dégradation de la matière organique.

### II.3.3. Facteurs influençant sur le procédé Photo-Fenton

L'efficacité du traitement Photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , du pH et évidemment de l'intensité lumineuse.

#### II.3.3.1. Influence des concentrations initiales des réactifs

Le rapport des concentrations  $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  présent dans la solution est le majeur paramètre qui influe fortement sur l'efficacité du procédé Photo-Fenton, mais le pH de la solution influe également sur ce procédé. La formation des radicaux hydroxyles est accélérée lorsque la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente, ce qui conduit à une plus grande vitesse pour la dégradation, notamment du colorant. Au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose et se combine avec les radicaux hydroxyles, Cette augmentation atteint une limite. D'autre part, une étude expérimentale montre que le taux d'abattement de la minéralisation du colorant diminue, lorsque la concentration des ions ferreux est limitée par une valeur optimale.

Le procédé Photo-Fenton est généralement inapplicable aux eaux usées très chargées en matière organique tels que les effluents hospitaliers, les effluents des usines pharmaceutiques et les eaux résiduaires urbaines (DCO élevé,), puisque la turbidité empêche la pénétration du rayonnement UV. Il est plutôt applicable aux matrices caractérisées par de faibles DCO.

#### II.3.3.2. Influence de la luminosité

Le procédé Photo-Fenton peut utiliser comme source d'énergie les UVA ( $\lambda = 315-400 \text{ nm}$ ), UVB ( $\lambda = 285-315 \text{ nm}$ ), et UVC ( $\lambda < 285 \text{ nm}$ ). L'intensité de la radiation et sa longueur d'onde ont une grande importance dans la destruction des polluants organiques. L'inconvénient de ce procédé est son coût très élevé à cause de l'utilisation d'une lumière artificielle. Des études récentes ont montré qu'il est possible d'utiliser l'énergie des rayons solaires ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ). En effet, il a été montré que l'utilisation des rayons solaires est préférable à celle d'une lampe UV vu que cela respecte à la fois les côtés économique et

environnemental.

### II.3.3.3. Influence du potentiel hydrogène (pH)

En milieu très acide, la régénération du fer ferreux devient problématique. Le pH idéal est compris entre 2,5 et 3,0. A cet intervalle on peut éviter la précipitation du fer et augmenté aussi la concentration des complexes aqueux de  $\text{Fe}^{3+}$ , mono- et dihydroxylés, qui absorbent la lumière UV plus efficacement que les complexes  $\text{Fe}^{3+}$  non hydroxylés. Cependant, le fer pouvant former des complexes avec plusieurs bases de Lewis, certains auteurs ont suggéré qu'en présence d'agents complexant la nécessité d'acidification pourrait être contournée ; Par exemple, les eaux usées peuvent contenir des acides carboxyliques ou ces derniers peuvent être générés au cours du processus d'oxydation lui-même. Rappelons la photo réduction des complexes  $\text{Fe}^{3+}$  peut être établie à des longueurs d'onde plus élevées, lorsque les ligands aqueux et hydroxyles sont remplacés par des agents complexant plus forts, qui absorbent à des longueurs d'onde plus élevées. Par conséquent, en présence d'irradiation solaire, ces complexes contribuent plus à la photo réduction. C'est pourquoi, il faut préciser que la gamme de pH optimale de 2,5-3,0, choisie d'après les spectres d'absorption des différents complexes aqueux et hydroxyles de  $\text{Fe}^{3+}$ , ne vaut qu'en l'absence d'agents complexant. Par conséquent, la seule véritable contrainte semble être la nécessité d'éviter la précipitation du fer.

#### Exemple

Une étude sur la dégradation des chlorobiphényles en solution aqueuse par la réaction de Photo-Fenton a montré qu'à pH = 2, bien qu'il y ait une dégradation satisfaisante des composés parents, une grande quantité d'intermédiaires était formée en début de réaction et n'était dégradée qu'ultérieurement. La dégradation optimale est obtenue à pH = 3. A ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement dégradés. A pH = 4, les composés parents et les intermédiaires sont lentement dégradés. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ce précipité étant très stable ( $K_s = 10^{-38}$ ), la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  devient très lente et la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , comme initiateur de production de radicaux  $\text{OH}\cdot$ , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

### II.3.4. Avantages et inconvénients de procédé Photo-Fenton

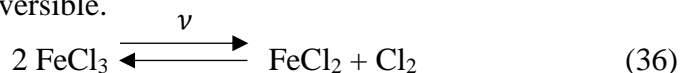
Le procédé Photo-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$ ) a plusieurs avantages par rapport aux autres POA. Quelques avantages et inconvénients sont résumés dans le tableau.7

**Tableau 7 :** Avantages et inconvénients de procédés Photo-Fenton [26]

AVANTAGES	INCONVENIENTS
-Technique peut être utilisé seule ou comme prétraitement ; -Facile de mise en œuvre ; -Utilisation de l'énergie solaire ; -Enlèvement rapide de la matière organique ; -Augmenter le taux de dégradation des contaminants organique ; - Génère plus des <b>OH•</b> comparé aux procédé Fenton ;	-Ajustement de pH avant et après traitement de l'eau ; -Durée de vie de lampes UV ; -Consommation de réactifs chimiques ; -Ne peut être utilisé sur tous les endroits de globe : il a des limitations tels que la forte turbidité, la présence de particules solides, de métaux lourds, la forte DCO et DBO

#### II.4. Procédé de (Fe<sup>3+</sup>/UV)

L'exposition d'un composé ionique de fer (Fe<sup>3+</sup>) à des radiations UV ( $\lambda < 500$  nm) et en présence d'un réducteur, peut transformer un composé ionique de fer (Fe<sup>2+</sup>). A priori tous les composés ioniques de fer (Fe<sup>3+</sup>) peuvent convenir. Par exemple un papier imprégné de chlorure de fer (Fe<sup>3+</sup>) et exposé au soleil ne tarde pas à se décolorer partiellement. Il y a transformation du chlorure de fer (Fe<sup>3+</sup>) en chlorure de fer (Fe<sup>2+</sup>) grâce à la matière organique du papier suivant la réaction réversible.



#### II.5. Procédés Fenton

La réaction de Fenton a largement été étudiée, même si il n'y a pas toujours d'harmonie sur le rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{Fe}^{2+}$  qui donne les meilleurs résultats. Néanmoins, il est noté que l'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou Fe<sup>2+</sup> est défavorable, car ces espèces peuvent réagir avec des intermédiaires tels que les radicaux **HO•**, qui est responsable de l'oxydation directe du composé cible.

##### II.5.1. Réactif de Fenton : couplage Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Mécanisme réactionnel)

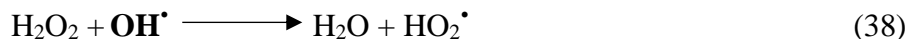
Le réactif de Fenton est le système d'oxydation radicalaire le plus connu. Le traitement chimique par ce réactif est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par des sels métalliques, particulièrement les métaux de transition afin de générer des espèces radicalaires (**HO•**, HO<sub>2</sub>•, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques . Ces ions métalliques peuvent être trouvés dans l'effluent à traiter, sous forme

libre ou le plus souvent complexée. Haber et Weiss ont proposé la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les ions ferreux. La réaction est du type radicalaire :

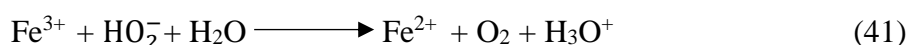
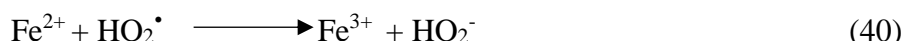
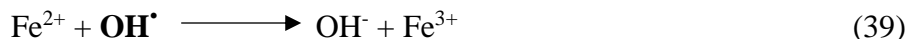
**\* Initiation**



**\* Propagation**



**\* Terminaison**



Pour des rapports de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  faibles et en milieu suffisamment acide ( $0 < \text{pH} < 3$ ), les réactions prédominantes sont celles d'initiation et de terminaison. L'augmentation de ce rapport favorise, par contre, la réaction de propagation et la formation du radical hydroperoxyde ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), qui est capable ensuite de réduire le  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et de propager le cycle de décomposition. La décomposition du ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :



Plusieurs métaux contribuent aux réactions d'initiation de décomposition du peroxyde d'hydrogène, selon la réaction suivante :

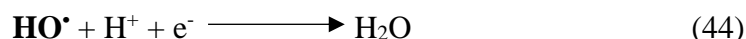


Avec : (n) est le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux qui favorisent la décomposition radicalaire du  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont le Fe,  $\text{Cr}^{6+}$ , Ti, Cu, Mn,  $\text{Co}^{1+}$ , Al, etc. Les catalyseurs les plus utilisés restent toujours le cuivre et l'aluminium.

## II.5.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

### II.5.2.1. Choix du pH

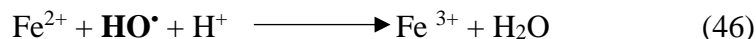
L'efficacité de la dégradation et les formes intermédiaires sont contrôlées par le pH de la solution. La réaction de Fenton est généralement effectuée en milieu très acide pour prévenir la précipitation des sels de fer, notamment les sels ferriques en hydroxydes correspondants. Cependant, pour une concentration très élevée en protons, il peut y avoir une consommation des radicaux hydroxydes ( $\text{HO}^\bullet$ ), par la demi-réaction d'oxydo-réduction suivante :



Les électrons peuvent provenir de la demi-réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferriques



Il s'ensuit la réaction globale suivante :



Sachant que la constante de vitesse de réaction d'oxydation de la plupart des substrats organiques par le radical hydroxyle est de l'ordre de  $10^7$ - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , à des pH inférieurs à 2, les protons peuvent inhiber la dégradation de ces substrats par la consommation en radicaux à partir de la réaction précédente. En outre, les milieux très acides inhibent la complexation du fer ferrique, en déplaçant l'équilibre vers le  $(\text{Fe}^{3+})$  libre dans la solution :



De ce fait, en milieu très acide, la régénération du  $(\text{Fe}^{2+})$  devient problématique. Aussi est-il généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton est environ 2,5-3,5. Ces prédictions théoriques ont été confirmées par l'expérience.

#### II.5.2.2. Influence de la concentration des réactifs – rapport $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

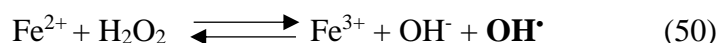
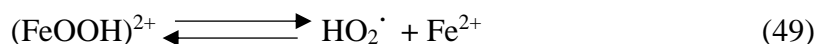
Une élévation de la concentration en fer, conduit à une accélération de la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. En revanche, une augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influence significatif sur la cinétique. Une augmentation de la concentration des deux réactifs peut conduire à une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, La présence d'un très grand excès de réactifs, peut être un facteur limitant, puisque, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

#### II.5.2.3. Choix de la température

Peu de travaux ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Néanmoins, il a été noté l'absence d'influence de ce paramètre lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation.

## II.6. Procédé like-Fenton $\frac{[Fe^{3+}]}{[H_2O_2]}$

Le procédé  $Fe^{3+}/H_2O_2$  est appelé like-Fenton, il est largement employé dans la décomposition des polluants. Ce procédé est basé sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferriques à pH acide pour produire les radicaux  $OH^\bullet$  selon le mécanisme suivant :



En comparaison avec le procédé de Fenton, Ce procédé est bien moins efficace. Cependant, sa combinaison avec les irradiations UV donne des taux de dégradation très importants.

### II.6.1. Influence du pH

Comme déjà mentionné, le pH joue un rôle important dans la formation de nouvelles espèces du Fer en solution aqueuse. Les données de la littérature ont indiquées que la vitesse de dégradation des composés organiques dans ce processus, notamment de disparition du colorant dépend du pH.

#### Exemple

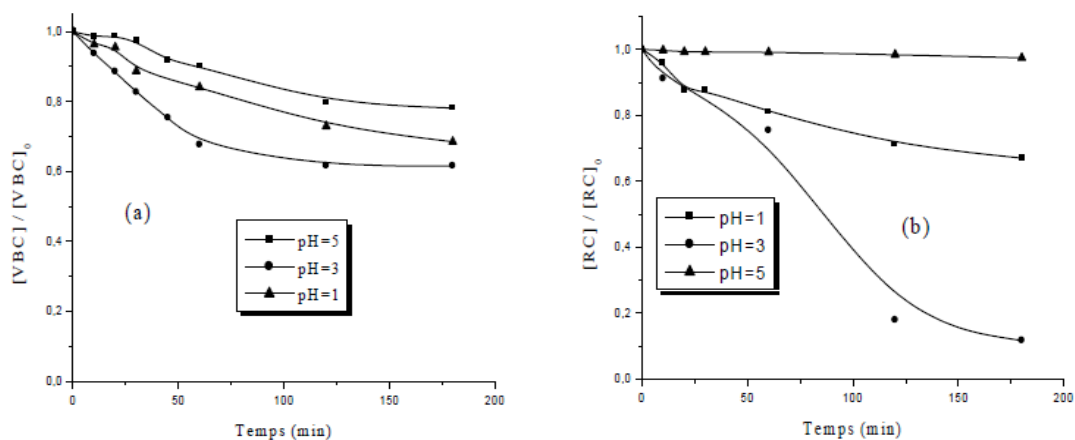
L'évolution des solutions contenant deux différents colorants, le Vert de Bromocésol (VBC) et le Rouge de Crésol (RC) à des concentrations fixes de  $[Fe^{3+}]$  et  $[H_2O_2]$  (Tableau 7) a été suivie pendant 180 minutes à différents pH (1, 3 et 5) en ajustant le milieu aux valeurs désirées avec NaOH (0,1M) ou HCl (0,1M).

**Tableau 7** : Concentration du colorant,  $[Fe^{3+}]$  et  $[H_2O_2]$  pour les deux solutions étudiées [40].

Colorant	[Colorant]	$[Fe^{3+}]$	$[H_2O_2]$
VBC	$6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$10^{-4} \text{ M}$	$3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
RC	$6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$10^{-4} \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Selon les courbes représentées (Figure II.5), il apparaît que la vitesse de disparition de deux colorants dans ce processus dépend du pH. En effet, au pH du mélange (pH=3), on remarque une élimination très rapide du colorant RC (87%) et moins rapide pour le colorant VBC (38%). Cependant, à pH=1, où l'espèce  $Fe(OH)^{2+}$  est minoritaire, la disparition de VBC et RC a atteint un taux d'élimination moins rapide que précédemment (31% pour le

VBC et 33% pour le RC). Par ailleurs, à une valeur du pH > 5, nous avons constaté une formation rapide de floccs.



**Figure II.5** : Influence du pH sur la décoloration du VBC et du RC par le système like-Fenton [40].

### II.6.2. Influence du rapport initiale $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{3+}]}$

Selon la littérature, il a été constaté que le processus like-Fenton dépend du rapport de concentration initiale  $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{3+}]}$

#### Exemple

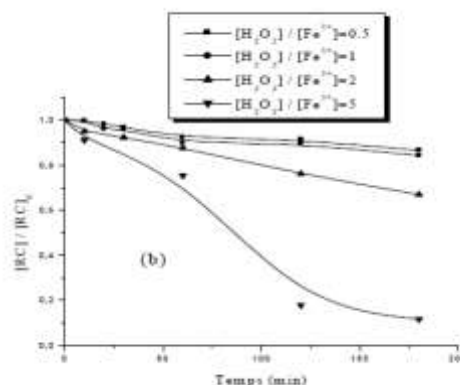
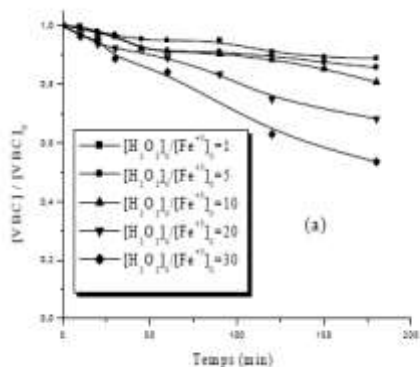
Afin de déterminer le meilleur rapport  $\frac{[H_2O_2]_0}{[Fe^{2+}]_0}$  de décoloration d'une solution en VBC ou RC à pH acide, il a été préparé des mélanges contenant une concentration fixe pour les deux colorants (VBC, RC) et  $Fe^{3+}$  et différents  $[H_2O_2]$ , pour avoir différents rapports  $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{3+}]}$  (Tableau 8).

**Tableau 8** : Concentration du colorant,  $[Fe^{3+}]$  et  $\frac{[H_2O_2]_0}{[Fe^{2+}]_0}$  pour les deux solutions étudiées [40].

Colorant	[Colorant]	$[Fe^{3+}]$	$\frac{[H_2O_2]_0}{[Fe^{2+}]_0}$
VBC	$6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$10^{-4} \text{ M}$	1,5, 10, 20 et 30
RC	$6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$10^{-4} \text{ M}$	0.5, 1, 2 et 5

L'examen de la figure II.6, nous a indiqué que la décoloration du VBC et du RC a été lente dans les 60 premières minutes de la réaction, pour devenir plus rapide avec l'augmentation du temps de la réaction entre 60 et 180 minutes pour les différents rapports. Nous il a été remarqué d'une part que la vitesse d'oxydation du VBC est lente, donc caractérisée par une diminution faible en VBC (38%) et d'autre part que la vitesse

d'oxydation du RC est plus rapide, caractérisée par une diminution sensible de son taux de dégradation (87%).



Influence du rapport sur la décoloration du VBC et du RC par le système like-Fenton [40].

### II.6.3. Influence de la température sur like-Fenton

Les données expérimentales confirment que la vitesse du système like-phonton est proprement proportionnelle avec la température de la réaction.

#### Exemple

L'augmentation de la température dans une plage assez étroite (35–65°C) augmente considérablement le taux de disparition du colorant carbamazépine (CBZ). L'évolution temporelle de ce colorant est décrite par une simple équation de taux de pseudo-premier ordre. Les valeurs des constantes de vitesse apparentes obtenues sont reportées dans le tableau 9.

**Tableau 9** : valeurs des constantes de vitesse apparentes obtenues pour la réaction de disparition du colorant (CBZ) [41].

Température (°C)	35	50	65
<b>K' (min<sup>-1</sup>)</b>	0.37 10 <sup>-2</sup>	4.09 10 <sup>-2</sup>	32.99 10 <sup>-2</sup>

Des études récentes, montre que l'oxydation de CBZ (15 mg/L) avec complexes ferriques-nitrilotriacétate par like-Fenton, à des concentrations élevées de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (527 mg/L) et 5.56 mg/L de Fe<sup>3+</sup>, conduit à une augmentation importante de la constante de vitesse apparente avec la température (de 0.014 min<sup>-1</sup> à 15 °C à 0.28 min<sup>-1</sup> à 45 °C).

### II.7. Mécanisme de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> en solution aqueuse

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par les espèces Fe<sup>2+</sup> et/ou Fe<sup>3+</sup> en solution aqueuse, acide et homogène (pH < 4) passe par la formation des radicaux hydroxyles (OH•) et hydroperoxydes (HO<sub>2</sub>•), en mettant en jeu la formation des complexes du fer.

**CHAPITRE III**

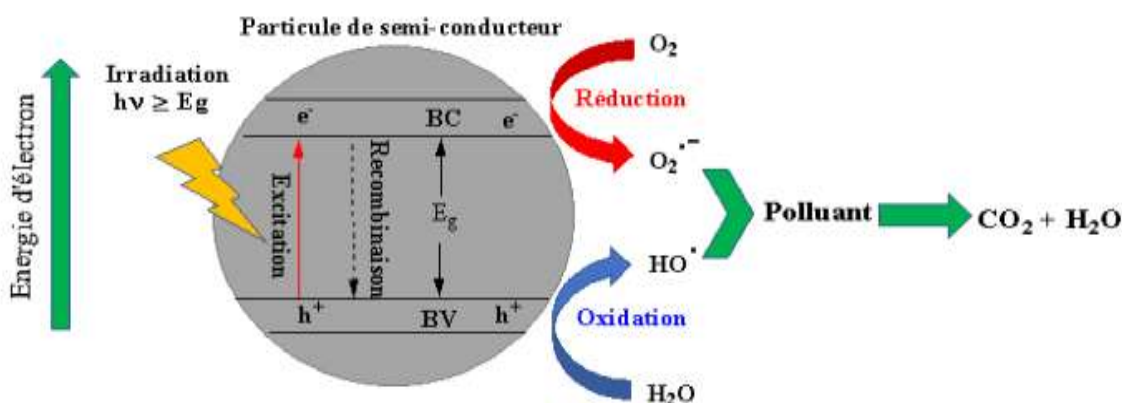
**PROCÉDÉS D'OXYDATION**

**AVANCÉE EN PHASE**

**HÉTÉROGÈNE EN**

**PRÉSENCE DES UV**

La photocatalyse hétérogène est une technique reposée sur l'irradiation d'un catalyseur, généralement un semi-conducteur (ex.  $\text{TiO}_2$ ), ce dernier peut être photo-excité pour créer des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons, donc induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si l'énergie des photons absorbés est supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, il résulte une création des paires d'électron-trou dans le semi-conducteur (les trous au niveau de la bande BV et les électrons au niveau de la bande BC). Le principe de ce procédé est illustré dans la figure III.1. Ces paires électron-trou peuvent se combiner pour dégager de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, afin de réagir avec les espèces adsorbées à la surface.



**Figure III.1** : Schéma du principe général de la photocatalyse hétérogène [15]

Parmi les différents catalyseurs photocatalytiques, le semi-conducteur dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, grâce à son inertie chimique et biologique, sa production et utilisation facile, son faible coût, en plus qu'il est actif d'un point de vue photocatalytique.

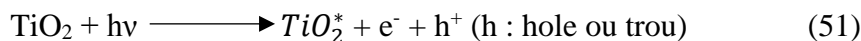
### III.1. Procédé photocatalytique au $\text{TiO}_2$ (phase hétérogène)

La photocatalyse au  $\text{TiO}_2$  est basée sur l'aptitude du semi-conducteur à adsorber les réactifs et son aptitude à absorber les photons simultanément. Le processus de réaction d'une catalyse hétérogène classique peut se décomposer en 5 étapes indépendantes, qui sont :

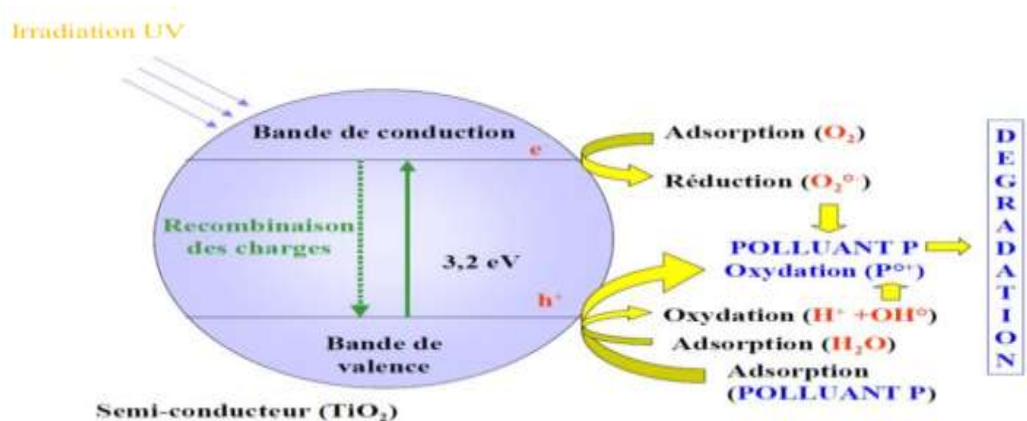
- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur,
- Adsorption de l'un des réactifs,
- Réaction photocatalytique dans la phase absorbée,
- Désorption du produit,
- Elimination du produit de la région interfaciale à partir de la surface.

En photocatalyse en principe, lorsqu'un semi-conducteur, soit oxyde tel que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  ou sulfure tel que  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , ... est irradié par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande d'interdite  $E_G$  ( $h\nu \geq E_G$ ), l'absorption de ces photons

créé une excitation au niveau de la surface du semi-conducteur. Ce qui conduit à la migration d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), il en résulte la formation des paires électron-trou positif ( $e^-/h^+$ ) qui sont des systèmes oxydo-réducteur puissants, capables de dégrader la majorité des composés adsorbés, comme illustré dans la figure II.1. Dans ce cas la réaction principale de création des paires d'oxydo-réduction est :



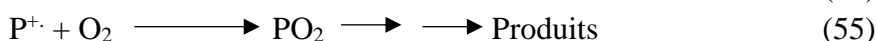
Le mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  en présence d'un polluant aqueux (P) est représenté dans la figure suivante :



**Figure III.2** : Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  en présence d'un polluant aqueux (P) [15].

D'autres réactions ont lieu par la suite :

✓ **Bande de valence**

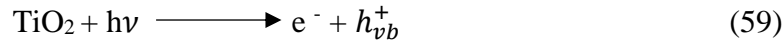


✓ **Bande de conduction**

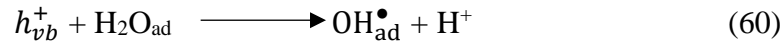


Le  $\text{TiO}_2$  est le semi-conducteur le plus efficace et le plus habituellement utilisé. Cependant, quelques paramètres comme la masse du catalyseur, la longueur d'onde des photons émis, la concentration initiale du substrat, la température et le flux radiant influencent la cinétique photocatalytique. C'est un procédé très performant, largement utilisé pour le traitement des eaux usées. Mais l'inconvénient majeur de ce procédé est la désactivation du catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ).

A partir des réactions d'oxydation causées par les trous positifs, il y a deux voies par lesquelles les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  peuvent être formés.



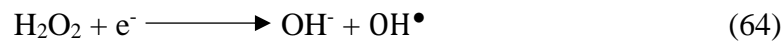
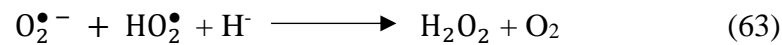
La réaction de la bande de valence "trous"  $h_{vb}^+$  doit être soit avec  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbé



Où avec les groupes  $\text{OH}^-$  sur la surface de la particule de  $\text{TiO}_2$



La réaction de réduction résultante du transfert d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction, est une autre réaction prévue



À cela, s'ajoute, l'oxydation directe du polluant organique (P) les trous positifs (équation 65) et par les radicaux (équation 66)

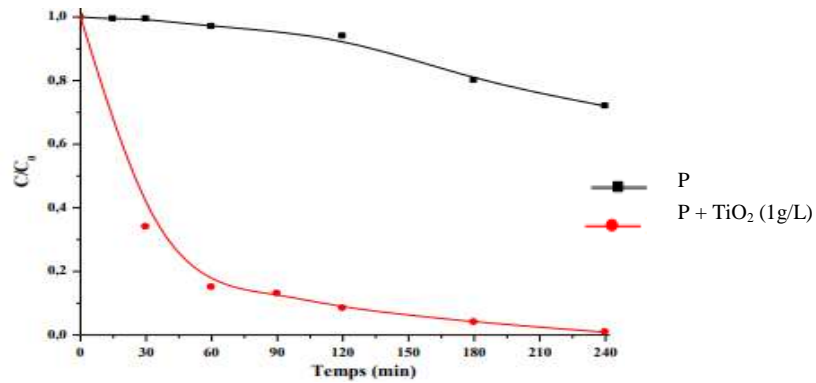


### III.1.1. Cinétique de l'adsorption

A une valeur de pH constante, la présence de  $\text{TiO}_2$  influe sur la cinétique de dégradation de polluant. La littérature confirme que l'ajout de  $\text{TiO}_2$  accélère nettement la dégradation.

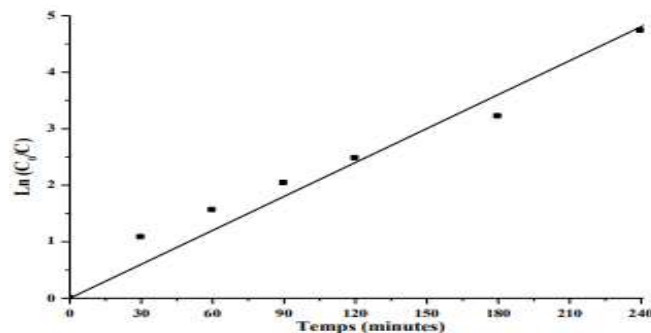
#### Exemple

Une irradiation en lumière solaire d'une solution contenant le colorant bleu de méthylène (BM) à une concentration de  $5 \cdot 10^{-5}$  M et  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) à pH = 6,7 a été effectuée pendant 240 min. la figure III.3 montre qu'en présence de  $\text{TiO}_2$ , la vitesse initiale de la disparition de BM augmente régulièrement au cours de l'irradiation, jusqu'au sa disparition après 240 minutes d'irradiation. En revanche, en son absence, on remarque seulement 20 % de la disparition du BM, ce qui confirme la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de  $\text{TiO}_2$ , donc, sont à l'origine de cette activation. Elles vont absorber les radiations lumière solaire afin de donner naissance des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ), qui sont des espèces très réactives, conduiront à la dégradation des substances en solution.



**Figure III.3** : Influence de TiO<sub>2</sub> sur le processus de dégradation (pH constant) [43]

Comme dans le cas de nombreux polluants, la cinétique de la photodégradation de BM est d'ordre 1, pour des temps d'irradiation inférieurs à 240 minutes. Sachant que C et C<sub>0</sub> sont respectivement la concentration restante et la concentration initiale du composé étudié. La figure III.4 montre que la courbe  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  en fonction du temps est linéaire, avec une constante de vitesse apparente,  $k' = 0,024 \text{ min}^{-1}$ . Après 60 minutes d'irradiation, l'apparition des intermédiaires de réaction avec des concentrations non négligeables, ce qui ralentit la cinétique de dégradation du composé de départ.



**Figure III.4** : Détermination de l'ordre de la réaction photocatalytique du BM sur TiO<sub>2</sub> [43]

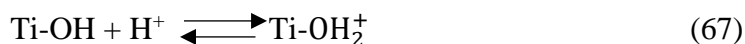
#### III.1.1.1. Influence du pH

Le pH a une influence très importante sur la photocatalyse car il peut jouer sur différents paramètres dont les plus importants sont : les charges de surface de TiO<sub>2</sub>, l'équilibre des réactions radicalaires et la taille des agrégats.

Par définition le pH de point de charge zéro (pH<sub>PCN</sub>) est la valeur du pH auquel la charge de surface est nulle, elle dépend de catalyseur. Le TiO<sub>2</sub> a un pH<sub>PCN</sub> = 6,6. Donc, pour des valeurs inférieures ou supérieures à cette valeur, sa surface peut capter ou libérer des protons (figure III.5).

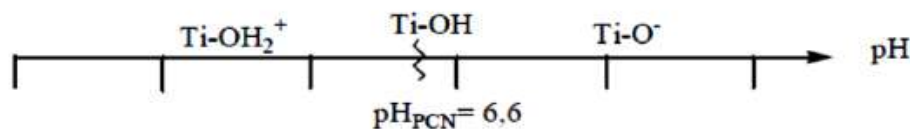
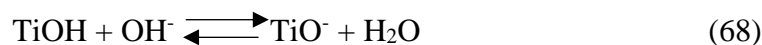
##### - Pour des valeurs de pH < pH<sub>PCN</sub>

C'est la forme cationique (Ti-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) qui domine, selon la réaction :



- Pour  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$  :

C'est la forme anionique ( $\text{TiO}^-$ ) qui domine, selon la réaction :



**Figure III.5** : Charge surfacique de semi-conducteur TiO<sub>2</sub> [44].

Dans ce contexte, à de faibles valeurs de pH, la surface sera donc chargée positivement et aura une affinité importante pour les espèces de charge négative tandis qu'à des pH élevés elle sera chargée négativement, donc les espèces de charge positive s'adsorberont plus facilement. En revanche, les espèces neutres n'ont pas d'interaction électrostatique avec la surface du TiO<sub>2</sub>, donc, leur dégradation est peu sensible aux variations du pH. On peut conclure, alors, que le pH est un paramètre qui peut influencer la charge de la surface du semi-conducteur et sur la structure moléculaire du polluant (forme anionique et forme moléculaire).

### Exemple

Dans le but d'étudier l'effet du pH sur la photodégradation de l'herbicide fénuron par le procédé TiO<sub>2</sub>/UV, une série de cette solution à 10<sup>-4</sup> M a été irradiée à 365 nm, une solution concentrée de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH a été utilisée pour ajuster le pH acide ou basique. Les irradiations ont été effectuées dans les mêmes conditions d'acidité de l'étude de l'adsorption du fénuron sur TiO<sub>2</sub> à différentes valeurs du pH (3, 7, 12). Les résultats obtenus ne montrent aucune influence significative du pH sur la vitesse et le rendement de dégradation, confirmant que le fénuron ne possède qu'une seule forme à différents pH et il ne s'adsorbe pas sur le TiO<sub>2</sub> quel que soit le pH de la solution. Ces résultats confirment la charge neutre du fénuron, vu que le pH peut seulement influencer sur la surface de TiO<sub>2</sub> en la chargeant positivement lorsque le pH < 6,3 et négativement lorsque le pH > 6,3 car le point de charge nulle (PH<sub>PCN</sub>), pour le TiO<sub>2</sub> est de 6,3.

#### III.1.1.2. Influence de la température

Les données expérimentales indiquent une très faible dépendance de la température sur l'efficacité de dégradation des polluants par le procédé TiO<sub>2</sub>/UV, puisque l'excitation de ce système est plus affectée par l'irradiation que par la température.

**Exemple**

L'influence de la température de la solution sur la vitesse de dégradation de l'herbicide fénuron et l'efficacité du traitement photocatalytique par le procédé  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  a été suivie à différentes températures (20, 30 et 40°C). Les résultats montrent l'absence d'influence significative de l'augmentation de la température dans l'intervalle [20 °C et 40°C] sur la vitesse de dégradation du fénuron, ce résultat est expliqué par le fait que le système photocatalytique utilisé ne nécessite aucune énergie d'activation thermique, il opère à température ambiante.

**III.1.1.3. Influence de la masse du  $\text{TiO}_2$** 

Les travaux expérimentaux montrent que la vitesse de la réaction de dégradation par le procédé  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  est proportionnelle à la concentration du  $\text{TiO}_2$ , jusqu'à sa stabilisation à une valeur maximum, qui correspond à la concentration optimale de  $\text{TiO}_2$ , au-dessus de cette concentration, la vitesse de la réaction atteint un maximum. Cette limite correspond à la quantité maximale de  $\text{TiO}_2$  pour laquelle toutes les particules sont totalement radiées, cette quantité dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Il s'agit de l'effet d'écran dû à l'opacité de la solution causée par la suspension de  $\text{TiO}_2$  dans la solution. Le rayonnement UV ne peut pas pénétrer dans la solution, donc, il n'y a pas d'excitation de la surface du  $\text{TiO}_2$  et par conséquent il n'y a pas de production de radicaux hydroxyles).

**Exemple**

Une étude de l'effet de la masse du photocatalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) sur la vitesse de dégradation du fénuron par le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  a été effectuée à l'aide des échantillons contenant une concentration initiale fixe de substrat ( $10^{-4}$  M) et différents concentrations de  $\text{TiO}_2$  allant de 0.2 à 2 g/L, sous irradiation monochromatique à 365nm. Les études montrent que la réaction de dégradation est pseudo-premier ordre, sa constante cinétique apparente est proprement proportionnelle à la concentration du  $\text{TiO}_2$ . Il a été constaté que la dégradation totale du fénuron en présence du  $\text{TiO}_2$  est obtenue seulement après 120 minutes d'irradiation.

**III.1.1.4. Influence de la [Polluant] initial**

Des études montrent que la vitesse initiale de la dégradation par  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  augmente avec l'augmentation de la concentration du polluant dans le milieu avant d'obtenir un palier.

**Exemple**

Afin d'analyser l'influence de la concentration initiale du fénuron sur l'efficacité du procédé photocatalytique  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , une irradiation de plusieurs solutions de fénuron à différentes concentrations en présence du  $\text{TiO}_2$  (1g/L) a été réalisée. Les résultats montrent

que la vitesse initiale de la dégradation est proportionnelle avec la concentration du fenuron dans le milieu avant d'atteindre un maximum (Tableau III.1).

**Tableau III.1 :** Vitesses initiales de dégradation du fenuron à différentes concentrations [45]

[fenuron] <sub>0</sub> (M)	V <sub>0</sub> ((μM/min)
5 10 <sup>-5</sup>	5.6 10 <sup>-2</sup>
10 <sup>-4</sup>	2.6
5 10 <sup>-4</sup>	2.9
10 <sup>-3</sup>	3.33

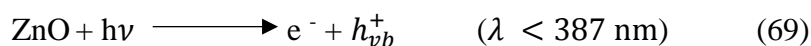
### III.1.2. Inconvénient du procédé TiO<sub>2</sub>/UV

Les études expérimentales par le procédé TiO<sub>2</sub>/UV, indique que la photocatalyse hétérogène par le TiO<sub>2</sub> peut donner des bons résultats de dégradation. Par ailleurs, cette technique nécessite un apport de l'énergie (UV) en permanence, de plus l'utilisation du TiO<sub>2</sub> ne permet d'exploiter que 5% du spectre solaire. En plus de cet inconvénient, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé en 2006 le TiO<sub>2</sub> nanométrique comme cancérigène pour l'homme (classe 2B) lorsqu'il est inhalé.

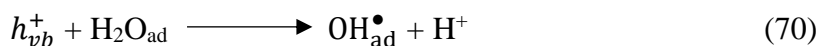
Il est indispensable, donc, d'utiliser un autre matériau qui possède une capacité d'absorption plus importante dans le domaine du visible, afin de mieux exploiter la lumière solaire et de réduire le coût énergétique du traitement. L'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est un oxyde de fer qui peut être un bon candidat pour la photocatalyse hétérogène, grâce à sa stabilité, faible coût et sa bande interdite suffisamment petite (2.1 eV) pour absorber 45% de la lumière solaire incidente. De plus, ce oxyde naturel vient des minerais naturels, donc, son utilisation nous a permis d'éviter la synthèse du matériau et ces rejets, ce composé nous permis également d'effectuer le traitement des eaux polluées à partir de la matière organique, par l'irradiation d'un minerai naturel, utilisant la lumière solaire naturelle.

### III.2. Procédé photocatalytique au ZnO /UV (phase hétérogène)

Ce semi-conducteur est le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des micropolluants organiques, grâce à sa stabilité photochimique et son activité photocatalytique favorable au traitement des polluants. Les photocatalyseurs ont la propriété d'absorber l'énergie lumineuse supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (énergie du gap optique  $E_g=3,2$  eV,  $\lambda=387$  nm). Les électrons de la bande de valence (BV) une fois excité passent vers la bande de conduction (BC). Le principe de fonctionnement de ce procédé est comme suit :



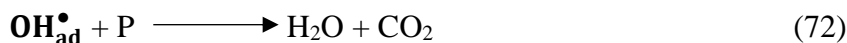
Le radical hydroxyle est formé par transfert direct de trous dans l'eau



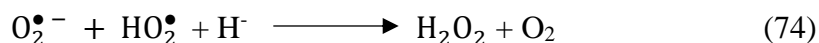
ou des ions hydroxydes pour former de puissants radicaux  $\text{OH}^\bullet$



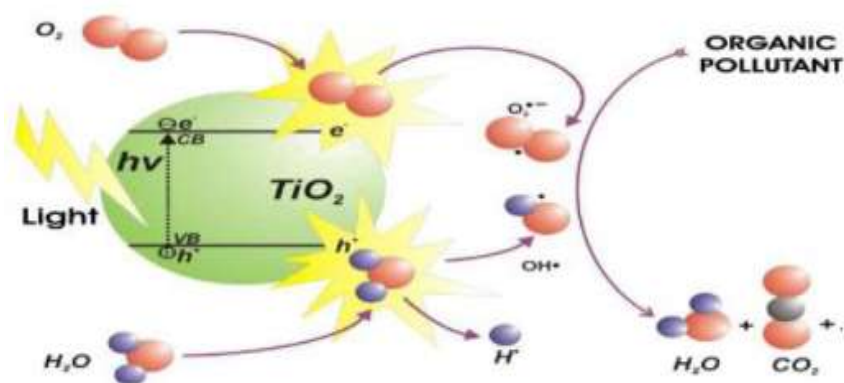
L'eau et P (molécules organiques) peuvent ainsi déclencher la dégradation oxydante, ce qui peut conduire à une minéralisation complète.



Lorsque l'oxygène moléculaire est disponible, il est adsorbé sur la surface de ZnO et peut balayer un électron pour former le radical anion superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ) selon :



La figure III.6 représente le mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur ZnO en présence d'un polluant aqueux (P)



**Figure III.6** : Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur ZNO en présence d'un polluant aqueux (P) [15].

### III.2.1. Cinétique de l'adsorption

A des valeurs de température et pH constantes, l'ajout de semi-conducteur ZnO dans un milieu joue un rôle sur la cinétique de dégradation de polluant. La littérature confirme que la présence d'une quantité de ZnO augmente l'activité de la réaction de dégradation.

#### Exemple

Une irradiation en lumière UV à 365 nm d'une solution contenant le colorant Gentiane Violet (GV) à une concentration de 10 mg/L et ZnO (1 g.L<sup>-1</sup>) à pH = 6,1 a été effectuée. La figure III.8 montre qu'en présence de ZnO, Une augmentation de la vitesse initiale de disparition de GV au cours de l'irradiation, jusqu'au sa disparition complète après

120 minutes d'irradiation. En revanche, en son absence (figure III.7), on remarque que la décoloration est négligeable, en effet la diminution de la concentration du (GV) est seulement de 1.2 % après deux heures d'irradiation.

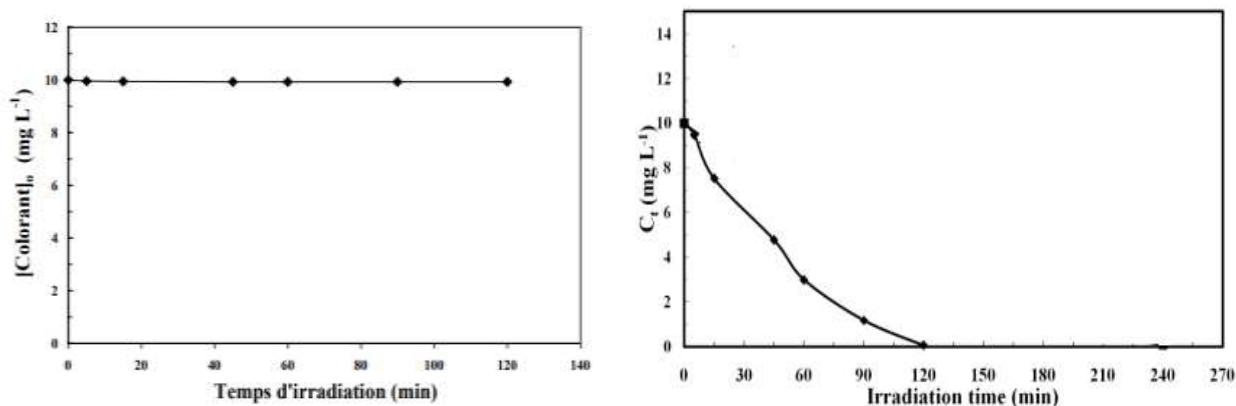


Figure III.7 : Cinétique de la décoloration de GV par la photolyse sous l'irradiation UV(a) et sous l'irradiation UV en présence de ZnO (b) [48].

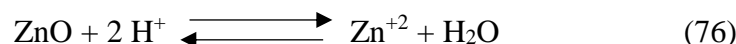
### III.2.1.1. Influence du pH

Le pH de point de charge zéro  $pH_{PCN}$  de semi-conducteur ZnO est entre 8,7 et 9,7.

La dissolution de ZnO a lieu selon deux mécanismes dépendant du pH proposés par Zhang :

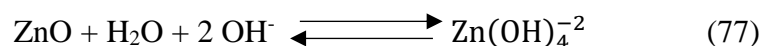
#### - En milieux acides

Le ZnO subit une photocorrosion qui conduit à une dissolution des particules de ZnO selon la réaction suivante :



#### - En milieux basiques

La dissolution du ZnO est selon cette réaction



L'efficacité du système photocatalytique de dégradation est influencée à la fois par la nature des charges de surfaciques du ZnO, l'état ionique des polluants à dégrader, l'adsorption du polluant et la concentration des radicaux hydroxyles produits. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc indispensable d'étudier l'influence de ce paramètre sur la dégradation photocatalytique des polluants.

#### Exemple

L'influence du pH sur la dégradation et l'adsorption du polluant vert acide25 (AG25) par le procédé photocatalytique en ZnO a été étudiée à différents pH (2, 4, 6, 8 et 10) tout en gardant la concentration en AG25 constante ( $75 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ), une solution concentrée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaOH}$  a été utilisée pour ajuster le pH acide ou basique. Cette étude de l'influence du pH sur le taux d'adsorption d'AG25 par ZnO indique que ce taux atteint un minimum

pour des pH basique. Il est de 10.5 % à pH = 10. Une étude de l'influence du pH sur le taux de dégradation d'AG25 par ZnO a été également réalisée. Les résultats obtenus indiquent un taux de dégradation considérable pour les différentes valeurs du pH. Néanmoins, en tenant compte du taux d'adsorption minimal et d'un taux de dégradation maximal, le meilleur rendement est celui lors de l'utilisation d'un pH = 4. D'autre part, l'utilisation d'un pH = 8 est favorable pour une bonne dégradation de l'AG25, avec un taux de 55 %. Le pH n'influe pas seulement sur les propriétés de surface du ZnO mais également sur la dissociation des molécules à dégrader et la formation des radicaux hydroxyles. Dans les conditions basiques l'augmentation des ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) conduit à une grande formation de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui sont responsables du phénomène de dégradation des polluants. Dans un milieu acide, l'ion superoxyde ( $\text{O}_2^-$ ) peut former le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), qui à son tour donne naissance aux radicaux hydroxyles.

### III.2.1.2. Influence de la masse en catalyseur (ZnO)

L'efficacité de la dégradation photocatalytique des polluants par ZnO augmente avec l'augmentation de la concentration du ZnO.

#### Exemple

Une étude de l'effet de la concentration en catalyseur (ZnO) sur le taux de dégradation de l'AG25 a été effectuée. Les expériences ont été réalisées sur une solution d'AG25 de concentration de  $75 \mu\text{mol.L}^{-1}$  avec différentes concentrations de ZnO (1, 1.5 et 2  $\text{g.L}^{-1}$ ). Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la dégradation de l'AG25 est proportionnelle avec la concentration du ZnO, avec des taux de décoloration de 40.8 %, 51.34 % et 62.2 %, pour des concentrations en catalyseur de 1, 1.5 et 2  $\text{g.L}^{-1}$ , respectivement.

### III.2.1.3. Influence de la concentration initiale en polluant

En présence de ZnO, le taux de dégradation d'un polluant est inversement proportionnel avec sa concentration initiale, ce qui conduit à la diminution de la vitesse de sa dégradation. Ce phénomène, d'une part dû à la compétition entre les polluants et ses sous-produits de dégradation pour réagir avec les entités photoactives telles que les radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ ) et d'autre part, il est possible que la grande concentration en polluant et en sous-produits de dégradation empêche le rayonnement d'atteindre la surface du semi-conducteur, ce qui réduit la concentration en trous  $\text{h}^+$  et/ou en radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ )

#### Exemple

L'étude de la cinétique de dégradation de la sulfaméthazine (SMT) a été réalisée en faisant varier la concentration initiale en STM entre 10 et 50 mg/L dans les conditions optimales en pH, et masse de catalyseur. Cette étude montre qu'en présence de ZnO, le taux

de dégradation de la SMT diminue de 100% à 27% après 30 min d'irradiation lorsque la concentration initiale en SMT augmente de 10 mg/L à 50 mg/L.

#### III.2.1.4. Influence de la température

Comme tous Les systèmes photocatalytiques, le système ZnO/UV ne nécessite pas l'apport thermique, car qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. Il est noté que les photo-réactions généralement, ne sont pas sensibles à la petite variation de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. En revanche, si la température augmente au-dessus de 80 °C, l'adsorption exothermique des polluants sera défavorisée.

### III.3. Comparaison de l'influence de quelques paramètres sur TiO<sub>2</sub>/UV et ZnO/UV

Selon la littérature le ZnO présente une meilleure activité photocatalytique que le TiO<sub>2</sub> mais il présente l'inconvénient d'être photocorrosif.

#### III.3.1. Influence du pH

D'après la littérature, les particules de TiO<sub>2</sub> ont tendance à s'agglomérer dans des milieux acides, ce qui réduit le nombre de sites actifs pour produire des radicaux hydroxyles. Concernant le ZnO, celui-ci résiste moins en le milieu acide.

Dans le but de comparer les deux procédures photocatalytiques (TiO<sub>2</sub>/UV et ZnO/UV), une étude comparative de l'effet de la masse en catalyseur, ainsi que en antibactérien Sulfaméthazine (SMT) sur la cinétique de sa dégradation a été effectuée.

#### III.3.2. Influence de la masse en catalyseur

Cette étude montre que pour le TiO<sub>2</sub>, la variation de la masse en TiO<sub>2</sub> dans l'intervalle (0.25-2 g/L) n'influe pas de manière très significative sur le taux de dégradation du SMT. Tandis que pour le ZnO, dans cet intervalle, il a été constaté que le taux de dégradation du SMT passe de  $\cong 31\%$  à 25 % après 30 min d'irradiation

#### III.3.3. Influence de la concentration initiale du SMT

L'influence de la concentration initiale en SMT sur la cinétique de sa dégradation en présence des deux catalyseurs (ZnO et TiO<sub>2</sub>) sont résumés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : Concentration initiale en SMT et constantes cinétiques apparentes de la réaction de sa dégradation [52]

Catalyseur	Concentration en SMT (mg/L)	K' (min <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	10	0.0122
	50	0.0052
ZnO	10	0.0480
	50	0.0143

Le meilleur taux de dégradation de la SMT est obtenu avec ZnO quel que soit la concentration initiale en SMT.

Parmi les semi-conducteurs utilisés, le TiO<sub>2</sub> est actuellement le plus employé en photocatalyse, grâce à son rendement élevé dans le domaine des UV, ses propriétés cristallographiques et surfaciques, son abondance, en plus qu'il est non toxique et son coût de production est faible. Par contre, son énergie de la bande interdite, lui permet seulement d'être activée par des photons d'énergie supérieure à  $\gamma$ ,  $\beta$  eV, qui correspondant à une longueur d'onde de 388 nm. Cet inconvénient, rend le domaine spectral d'absorption au rayonnement UV limité, et pose un problème majeur d'utilisation du rayonnement solaire dans les applications photocatalytiques. L'utilisation du rayonnement visible fournit des gains importants du rendement catalytique si l'utilisation des photons est efficace. En raison des résultats expérimentaux dans le domaine solaire, le ZnO, jusqu'à cette heure-ci, continue de susciter l'intérêt des industriels en raison de ses propriétés remarquables. Néanmoins, le catalyseur TiO<sub>2</sub> reste plus étudié dans la littérature que le ZnO.

#### III.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Par rapport aux autres procédés de traitements, la photocatalyse a beaucoup d'avantages et peu d'inconvénients, ceci est illustré dans le tableau III.3

**Tableau III.3 :** Avantages et inconvénients de la photocatalyse [56].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Installation simple.</li> <li>- Une technologie destructive et non sélective.</li> <li>- Minéralisation totale possible</li> <li>- Fonctionne à température et pression ambiante.</li> <li>- Efficace pour des faibles concentrations en polluants.</li> <li>- Nécessite une faible consommation d'énergie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessité l'utilisation des procédés de séparation (filtration ou centrifugation) du catalyseur en suspension.</li> <li>- Cout de traitement.</li> <li>- Eventuelle formation de sous-produit.</li> </ul>

**CHAPITRE IV**

**COMPARAISON ENTRE LE**

**RADICAL OH<sup>•</sup>**

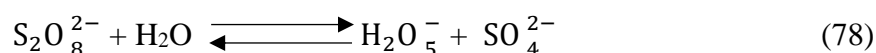
**ET LE RADICAL ANION SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>**

Les procédés d'oxydation avancées (POA) se reposent généralement sur la génération des radicaux HO<sup>•</sup> qui oxydent une large gamme de polluants organiques d'une manière rapide et non sélective. L'oxydation chimique par le persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) est également un POA récemment utilisé pour la dégradation des polluants organiques. Ce procédé se base sur la génération directe des radicaux sulfates (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>), qui à leur tour peuvent générer des radicaux hydroxyles (HO<sup>•</sup>). Quel que soit le procédé d'oxydation utilisé, l'ensemble des POAs a le même objectif, il s'agit de la génération d'espèces radicalaires très réactives, les radicaux (HO<sup>•</sup>, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>). Afin de connaître la sélectivité et la réactivité de ces deux radicaux dans les réactions de dégradation des polluants, cette partie est consacrée à une étude comparative entre ces deux radicaux.

#### IV.1. Le radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>

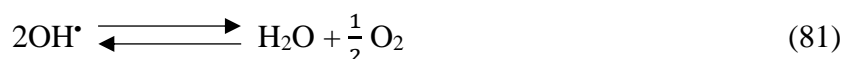
##### IV.1.1. Activation du persulfate et génération du radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>

Le radical sulfate SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> est généralement produit par activation de l'ion persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). L'ion persulfate est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Cependant, ce sel est très stable à température ambiante, ce qui rend les réactions avec cet ion généralement lentes. Peu de données sont disponibles sur ses constantes d'acidité. Il est très soluble dans l'eau, mais, sa solubilité est difficile à quantifier à cause de l'existence de la réaction d'hydrolyse.



##### IV.1.1.1. Activation thermique du persulfate

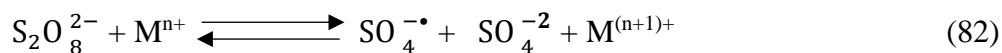
Cette activation en solution aqueuse conduit à une coupure homolytique de la liaison O-O. Le mécanisme de la décomposition du persulfate en solution aqueuse a été proposé comme suit :



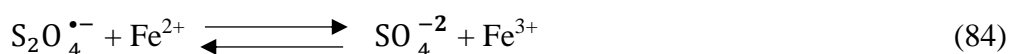
Pour une réaction non catalysée, l'énergie d'activation nécessaire pour avoir la rupture thermique de la liaison O-O est de 120 à 140 kJ/mol. Cette énergie d'activation est relativement grande, ce qui confirme que la réaction de décomposition non catalysée du persulfate sera lente à la température ambiante.

### IV.1.1.2. Activation par les ions métalliques

La réaction des éléments de transitions (Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>) avec le persulfate peut être produit comme le radical sulfate suit :



Le traitement des eaux usées utilise le procédé de persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) activé par Fe<sup>2+</sup>, notamment, pour l'oxydation chimique in situ en utilisant des radicaux sulfates (SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>)



Cependant, l'application du procédé de persulfate activé par Fe<sup>2+</sup> est limitée, car la réaction exige des conditions acides et l'efficacité a été trop faible. La preuve de cette faiblesse est que certains des radicaux de sulfate produits réagissent avec l'excès de Fe<sup>2+</sup>, diminuant ainsi la concentration de radicaux de sulfate qui sont disponibles pour la dégradation des contaminants dans le système

### IV.1.1.3. Activation par photolyse du persulfate



Cette réaction est effectuée à une longueur d'onde 193 < λ > 351 nm.

### Propriétés du radical sulfate

Le radical SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> est un oxydant utilisé pour la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques ; son potentiel d'oxydoréduction élevé le classe parmi les espèces les plus oxydantes. La valeur de potentiel d'oxydoréduction du couple SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est égale à 2,4 V.

### Modes d'action du radical sulfate

Le radical SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>, comme HO<sup>•</sup>, peut réagir de trois façons qui sont l'arrachement d'un atome d'hydrogène, l'addition sur double liaison et le transfert d'électron.

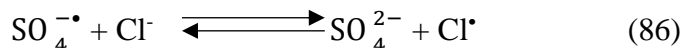
## IV.2. Réactivité du radical sulfate

### IV.2.1. Réactivité avec les composés aromatiques

Comme le radical hydroxyle, le radical SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>, réagit très rapidement avec les composés aromatiques. D'après la littérature, le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron afin de produire le radical cation.

### IV.2.2. Réactivité avec les anions (composés inorganiques)

Souvent le radical sulfate réagit avec les anions par transfert d'un électron ; mais dans certains cas, il y a une possibilité que le  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  s'additionne sur l'anion. Ce radical peut être utilisé pour produire des radicaux à partir de nombreux anions inorganiques, particulièrement le  $\text{Cl}^-$ . En revanche la réaction de  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{Cl}^-$  donne le radical  $\text{Cl}^\bullet$ , il permet la formation de ce radical en toutes conditions.



Cette réaction est suivie par la réaction



### IV.3. Comparaison entre les radicaux hydroxyles et sulfates

Les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) et sulfate anion ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) peuvent être générés par la décomposition catalysée du persulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Ces radicaux possèdent un potentiel redox élevé pour le transfert d'électrons, ils sont capables d'oxyder rapidement plusieurs composés organiques. Le pouvoir oxydant du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ( $E_{\text{SO}_4^{\bullet-}}^0 = 2.60 \text{ eV}$ ) et celui du radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  ( $E_{\text{OH}^\bullet}^0 = 2.70 \text{ eV}$ ) sont proches.

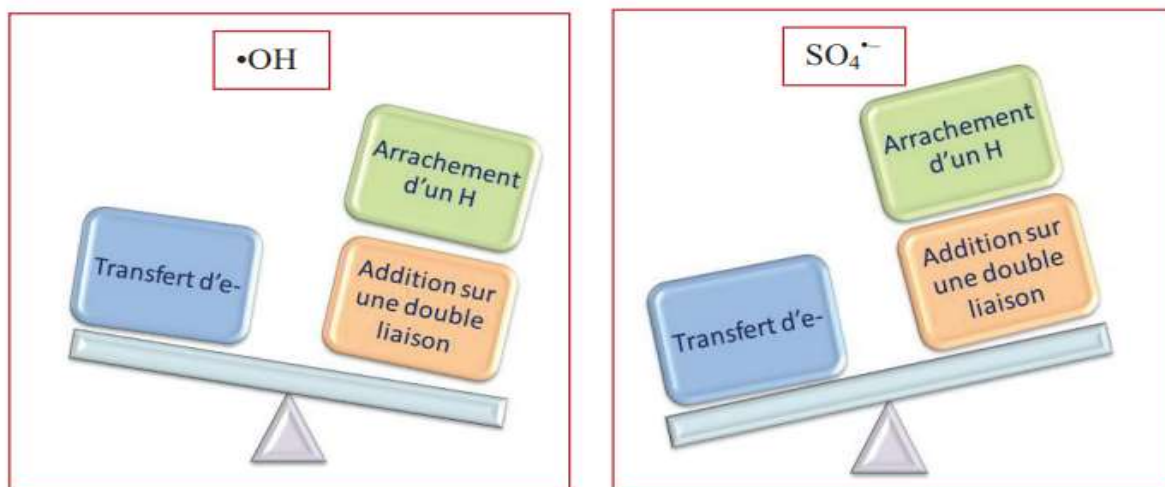
#### IV.3.1. Sélectivité

Comme le radical  $\text{OH}^\bullet$ , le  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est une espèce hautement réactive, son temps de vie est très court, ce dernier lui permet d'oxyder une large gamme des composés organiques. Cependant, le radical hydroxyle est un oxydant qui réagit avec la plupart des composés organiques et des contaminants chlorés, ce qui lui rend non spécifique, pendant que le radical sulfate  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  présente une plus grande sélectivité, ce radical étant plus sensible à la nature du substituant. Le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est une espèce électrophile ; sa réactivité est influencée par les groupements fonctionnels du cycle aromatique. La présence des groupements électro-attracteurs ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ), conduit à l'appauvrissement de la densité d'électrons, donc la diminution de la vitesse de réaction du radical sulfate, alors que la réactivité des radicaux sulfates augmente lors de présence des donneurs d'électrons ( $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{NH}_2$ ).

#### IV.3.2. Réactivité avec les composés aromatiques

Le radical sulfate  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  arrache un électron aux molécules organiques afin de former des radicaux cations, par contre le radical  $\text{OH}^\bullet$  arrache un hydrogène ou il s'additionne sur une

double liaison. En plus le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est très sélectivité, car, il est plus sensible à la nature des substituant. La figure IV.1 illustre le mode d'action du chacun des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ .



**Figure IV.1.** Comparaison entre le mode d'action des  $\text{OH}^\bullet$  et celui des  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  [62].

Le tableau IV.1 présente quelques constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyles et radicaux sulfates avec quelques aromatiques et aliphatiques

**Tableau IV.1.** Constantes de vitesse de réactions ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) entre  $\text{OH}^\bullet$  ou  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et quelques composés organiques [63].

Composé aromatique	Avec $\text{OH}^\bullet$	Avec $\text{SO}_4^{\bullet-}$
Méthanol	$9.7 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^7$
Ethanol	$1.9 \cdot 10^9$	$4.3 \cdot 10^7$
Isopropanol	$1.9 \cdot 10^9$	$8.2 \cdot 10^7$
Tert-butanol	$5.2 \cdot 10^8$	$\leq 10^6$
1-Hexanol	$5.2 \cdot 10^9$	$1.6 \cdot 10^8$
Anisole	$6.0 \cdot 10^9$	$4.9 \cdot 10^9$
Benzène	$7.8 \cdot 10^9$	$3.0 \cdot 10^9$
Acide Benzoïque	$4.0 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^9$
Nitrobenzène	$3.9 \cdot 10^9$	$< 10^6$

### IV.3.3. Réactivité avec les composés inorganiques

Le radical sulfate peut être employé pour la production des radicaux à partir de nombreux anions inorganiques, notamment  $\text{Cl}^\bullet$ . Alors que la réaction entre  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{Cl}^\bullet$ , exige un milieu acide pour donner le radical  $\text{Cl}^\bullet$ ; En revanche, le  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  permet la formation de ce radical en toutes conditions.

**Références bibliographiques**

1. S. Baig, P. Mouchet, Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau – Principes généraux, Techniques de l'ingénieur, Technologies de l'eau, **2008**.
2. S. Degrémont, Mémento technique de l'eau, Tome 1 et 2, 10<sup>ème</sup> édition, Lavoisier, Paris, **2005**.
3. F. Zaviska, G. Mercier, P. Drogui, J.F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Rev. Des Sci. De L'Eau.*, 22, 535-564, **2009**.
4. A. Dirany, S. Ignasi, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere.*, 81, 594–602, **2010**.
5. Z. Manaa, Elimination des composés pharmaceutiques par photo-fenton hétérogène (goethite et argile synthétique) Etude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution, Mémoire de Mgister, Université de Setif, **2015**.
6. P. Striolo, Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température. Procédé WPO, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, **1992**.
7. M. Doré, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, **1989**.
8. J. Mertz, W. Waters, Some oxidation involving the free hydroxyl radical, *J. Chem. Soc.*, 15, 515-525, **1949**.
9. S. parsons, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, vol. 4, IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, **2005**.
10. G.U. Buxton G, C.L. Greenstock, W.C Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O<sup>-</sup>) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-759, **1988**.
11. S. Hammami, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, **2008**.
12. S.L. Ambuludi, Étude cinétique mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, **2012**.
13. M.A. Oturan, N. Oturan, J.J. Aaron, Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, *Actual. Chim.*, 277-278, 57-64, **2004**.
14. M. Sievers, Advanced oxidation processes, in *Treatise on Water Science*. P, Wilderer, Elsevier, Paris, Chapter 4.13, 377-408, **2011**.

15. S. Dalhatou, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries, Thèse de doctorat, INSA Grenoble, **2014**.
16. H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc., Tran.*, 65, 899-910, **1894**.
17. H.J.H. Fenton, H.O. Jones, The oxidation of organic acids in presence of ferrous iron, *J. Chem. Soc., Tran.*, 1, 69-76, **1900**.
18. F. Haber, J. Weiss J, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London (A)*, 147, 332-351, **1934**.
19. K. Barbusinski, Fenton reaction, controversy concerning the chemistry, *Ecol. Chem. Eng.*, 16, 347-358, **2009**.
20. P. Bautista, A.F. Mohedano, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Application of fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *J. Hazard. Mater.*, 143, 128-134, **2007**.
21. M. Litter, Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, *Handb. Environ. Chem.*, Part M. 2, 325-366, **2005**.
22. D. Chebli, Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de doctorat, université de Sétif, **2012**.
23. J. Hoigne, H. Bader, The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Res.*, 10: 377-386, **1974**.
24. S. Guittonneau, J. De Laat, M. Dore, J. P. Duguet, C. Honnel, Etude de la dégradation de quelques composés organochlorés volatils par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieux aqueux, *Rev. Des. sci. de l'eau / Journal of Water Science.*, 1, 35-54, **1988**.
25. R.M. Khalaf, N.O. Kariem, A.M. Khudhair, Removal of textile dye from aqueous media using an advanced oxidation process with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 433 012039, **2018**.
26. F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Rev. Des. sci. de l'eau / Journal of Water Science.*, 22, 4, 461-573, **2009**.

27. S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, P. Lafrance, Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides, *Rev. Des. sci. de l'eau / Journal of Water Science.*, 29, 241-242, **2016**.
28. J.B.Tarkwa, Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton : optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, **2019**.
29. V. Flotron, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduares, Thèse de doctorat, Institut National Agronomique, PARIS- Grignon, (2004).
30. H. Zazou, Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, **2015**.
31. F. Fdil, J.J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch, M.A. Oturan, Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux, *Rev. Des. sci. de l'eau / Journal of Water Science.*, 16, 123–142, **2003**.
32. Z. Huaili, P. Yunxia, X. Xinyi, Oxydation of acidic dye Eosin Y by the solar Photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.*, 141, 457–464, **2007**.
33. M. Dorsaf, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton – Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, **2015**.
34. S. Trabelsi, Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir", Thèse de doctorat, Université Paris-Est, **2011**.
35. V. Maroga Mboula, Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire, Thèse de doctorat, université de Nantes, **2012**
36. F.A. Velichkova, Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, **2014**.
37. S.I. Belayachi, Elimination d'un colorant anionique par Fenton et traitement biologique : Modélisation par plan d'expériences, mémoire de master, Université de Mostaganem, **2019**.
38. M. Dubusc, A.Soulie, Réactions photochimiques et anciens procédés de photographie, *Bulletin de l'union des physiciens*, 718, 1299-1320.

39. M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech, J. Peral, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Res.*, 36, 2703-2710, **2002**.
40. S. Fassi, Elimination de deux colorants (*Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol*) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène, thèse de doctorat, Université de Constantine, **2014**.
41. V.M. Monsalvo, J. Lopez, M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, Application of Fenton-like oxidation as pre-treatment for carbamazepine Biodegradation, *Chem. Eng. J.*, 264, 856–862, **2015**.
42. J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.*, 53, 115-129, **1999**.
43. K. Chetouane, Etude cinétique de la dégradation photo catalytique et photo induite du colorant bleu de méthylène en solution aqueuse, mémoire de master, université de Jijel, **2021**.
44. A. Chaa, Élimination d'un colorant par des procédés couplés, mémoire de master, université de Mostaganem, **2021**.
45. M.A. Kribéche, Dégradation photocatalytique des composés organiques en solution aqueuse en présence de TiO<sub>2</sub> et des oxydes de fer, thèse de doctorat, université de constantine, **2017**.
46. H. Zeghioud, N. Khellaf, H. Djelal, A. Amrane, M. Bouhelassa, Photocatalytic reactors dedicated to the degradation of hazardous organic pollutants: Kinetics, mechanistic aspects, and design - A Review, *Chem. Eng. Commun.*, 203, 1415–1431, **2016**.
47. S. Nam, V. Renganathan, P.G. Tratnyek, Substituents effects on azo dye oxidation by the Fe<sup>3+</sup>-EDTA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, *Chemosphere.*, 59-65, **2001**.
48. S. Harouni, Elaboration et étude des propriétés physiques et chimiques de nanopoudres d'oxyde de zinc pour une application en photocatalyse hétérogène, thèse de doctorat, université de constantine, **2020**.
49. L. Zhang, H. Cheng, R. Zong, Y. Zhu, Photocorrosion suppression of ZnO nanoparticles via hybridization with graphite-like carbon and enhanced photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C.*, 113, 2368–2374, **2009**.
50. U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub> –based photocatalysts: A review *J. Hazard. Mater.* 170, 520–529, **2009**.
51. Z. Qiang, C. Adams, Potentiometric determination of acid dissociation constants. (pKa) for human and veterinary antibiotics, *Water Res.*, 38, 2874–2890, **2004**.

52. T. Aissani, S. AIT Chikh, Étude cinétique de la dégradation de la Sulfaméthazine par le procédé photocatalytique (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO) et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique, université de Bejaïa, **2015**.
53. F. Correia, V. Goetz, G. Plantard, D. Sacco, A model for solar photocatalytic mineralization, *J. Sol. Energy Eng.*, 133, 031002, **2011**.
54. S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, New insights into the mechanism of visible light photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 2543–2554, **2014**.
55. R. Slama, F. Ghribi, A. Houas, C. Barthou, L. El Mir, Visible photocatalytic properties of vanadium doped zinc oxide aerogel nanopowder, *Thin Solid Films.*, 519, 5792–5795, **2011**.
56. N.M. Mahoodi, M. Arami, N.Y. Limaee, N.S. Tabrizi, Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. *J. Chem. Eng.*, 112, 191-196, **2005**.
57. N Azzouz, Dégradation du bleu de méthylène par les radicaux sulfates, mémoire de master, université de M'Sila, **2021**.
58. P.D. Bartlett, J.D. Cotman, The kinetics of the decomposition of potassium persulfate in aqueous solutions of methanol, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1419-1422, **1949**.
59. M.S. Tsao, W.K. Wilmarth, The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate–hydroxyl radical interconversion equilibrium, *J. Phys. Chem.*, 63, 346-353, **1959**.
60. P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, R.W. Fessenden, Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 163-164, **1977**.
61. Y. Zhao, B. Huang, J. Jiang, W. Xia, G. Li, N. Fan, R. Jin, Polyphenol-metal network derived nanocomposite to catalyze peroxydisulfate decomposition for dye degradation, *Chemosphere*, 244, 125577, **2020**.
62. L. Ismail, Étude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux OH<sup>•</sup> et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations, thèse doctorat, université de Lyon, **2018**.
63. P. Neta, V. Madhavan, Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 163-164, **1977**.
64. S. Wang, A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes Pigm.*, 76, 714-720, **2008**.

# **EXERCICES CORRIGÉS**

## I. Généralités sur les procédés d'oxydation avancée et radical OH<sup>•</sup>

**I. 1 :** Donner le mode d'action du radical OH<sup>•</sup> sur les composés organiques et minéraux

**I. 2 :** Donner le mode d'action du radical OH<sup>•</sup> sur les composés organiques suivants

1 - Nitrates d'Alkyles

2 - Nitrate d'Isobutyle (IBNT)

3 – Ester de Nitrate C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>

**I. 3**

1 - Donner le mode d'action du radical OH<sup>•</sup> sur les es carbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), bicarbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et les hydrogénophosphates (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

2 – La même question pour les ions formiates (HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>), alcools et acides humiques

3 – Donner votre conclusion

**I. 4**

1 - Donner le mode d'action du radical OH<sup>•</sup> sur le phénol

2 – illustrer un schéma réactionnel de minéralisation des composés aromatiques qui comportent des hétéroatomes par des radicaux hydroxyles.

**I. 5**

1 - Des calculs théoriques effectués sur le radical OH<sup>•</sup> ont permis d'évaluer les énergies des transitions électroniques. Il a été montré que la transition de plus basse énergie 7.75 eV permettrait d'exciter un électron vers le plus bas orbital moléculaire non occupé (BV).

D'après ces calculs, quelle serait la longueur d'onde d'absorption maximale de OH<sup>•</sup>

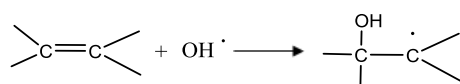
2 - Le dioxygène, O<sub>2</sub>, composé indispensable aux organismes aérobies, subit *in vivo* une réduction tétravalente qui implique un échange global de quatre électrons et qui conduit à la formation d'eau. Écrire les demi-équations électroniques de cet échange.

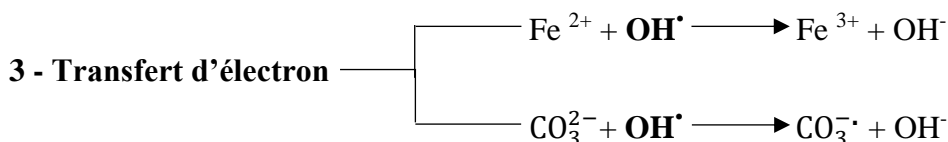
**Corrigé**

**I. 1**

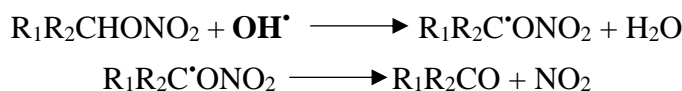
1 - Arrachement d'atome d'hydrogène :  $\text{RH} + \text{OH}^{\bullet} \longrightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$

2 - Addition sur liaisons non saturées (éthyléniques et aromatiques) :

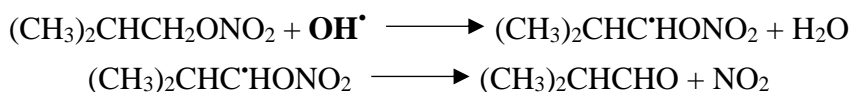


**I. 2**

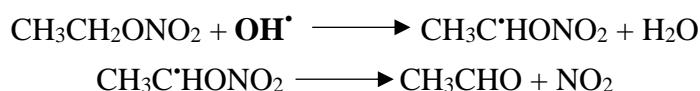
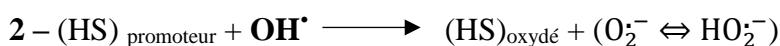
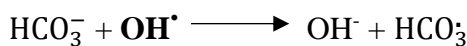
**1** - Lors des réactions entre les nitrates d'alkyles et les radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$ , la réaction procède via l'arrachement d'un atome d'hydrogène présent sur l'un des carbones. Par exemple, l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le carbone en position  $\alpha$  par rapport au groupement ( $-\text{ONO}_2$ ) pour former un radical alkyle  $\alpha$  substitué. Le radical ainsi formé est connu pour être instable et se dissocie spontanément pour former un composé carbonylé et  $\text{NO}_2$ .



**2** - Cette réaction nous conduit à un arrachement d'un atome d'hydrogène sur le carbone en position  $\alpha$  par rapport au groupement ( $-\text{ONO}_2$ ). Le radical formé n'est pas stable et se dissocie spontanément pour former un aldéhyde et  $\text{NO}_2$ .



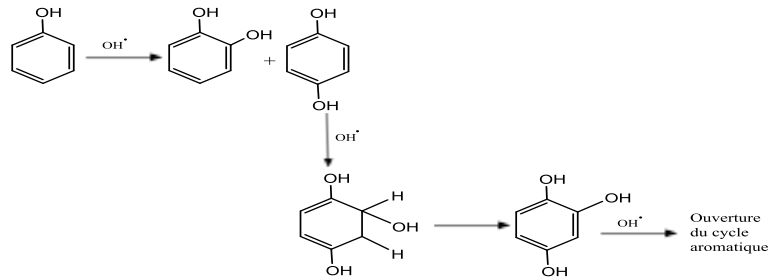
**3** - L'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le carbone en position  $\alpha$  par rapport au groupement ( $-\text{ONO}_2$ ), nous donne un radical n'est pas stable qui se dissocie spontanément pour former un aldéhyde et  $\text{NO}_2$ .

**I. 3**

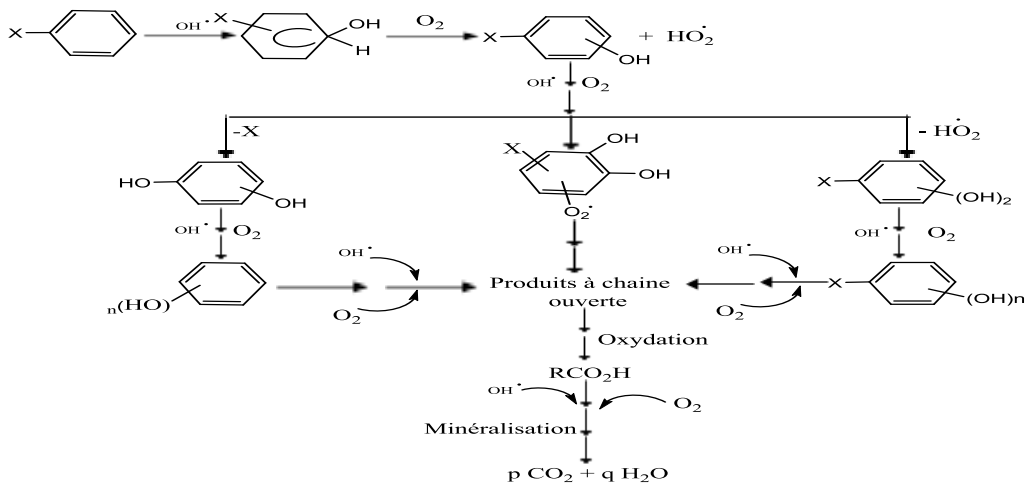
**3** - Les carbonates, les bicarbonates et les hydrogénophosphates pourraient limiter leur production ou leur action, ce sont donc, les inhibiteurs de radicaux qui réagissent avec les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^{\bullet}$  sans générer le radical superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). En revanche, les ions

formiates, les alcools et les acides humiques sont des promoteurs de radicaux libres, qui génèrent un nouveau radical actif (ion radical superoxyde) en consommant un radical hydroxyle

I. 4



2 -



I. 5

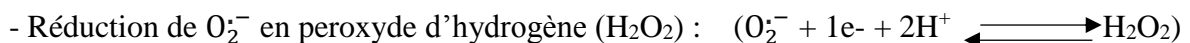
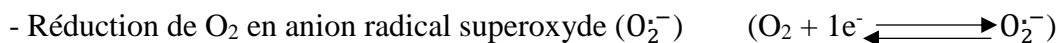
1 - La plus basse énergie est  $7.75 \text{ eV} = 7.75 (1.6 \cdot 10^{-19}) = 1.24 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

Cette énergie est celle des photons de la radiation de longueur d'onde  $\lambda$  telle que :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow 1.24 \cdot 10^{-18} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} (3 \cdot 10^8)}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} (3 \cdot 10^8)}{1.24 \cdot 10^{-18}} = 1.60 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 160 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 160 \text{ nm}$$

C'est une longueur d'onde appartenant au domaine des UV.

2 - En réalité, ces quatre électrons ne sont pas échangés simultanément, mais lors de quatre étapes monoélectroniques successives :  $\text{O}_2^{\cdot -}$



- Réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), avec production de radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ )



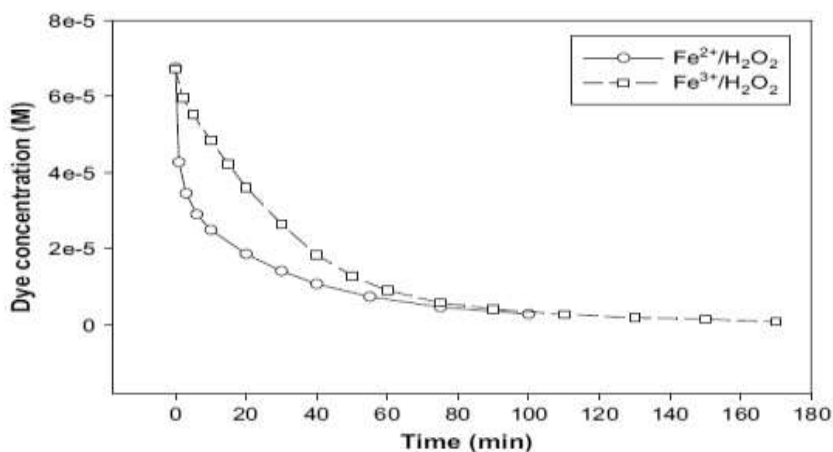
## II. Procédés d'oxydation avancée en phase homogène en présence des UV

### II. 1 : Compléter ce paragraphe avec les mots appropriés

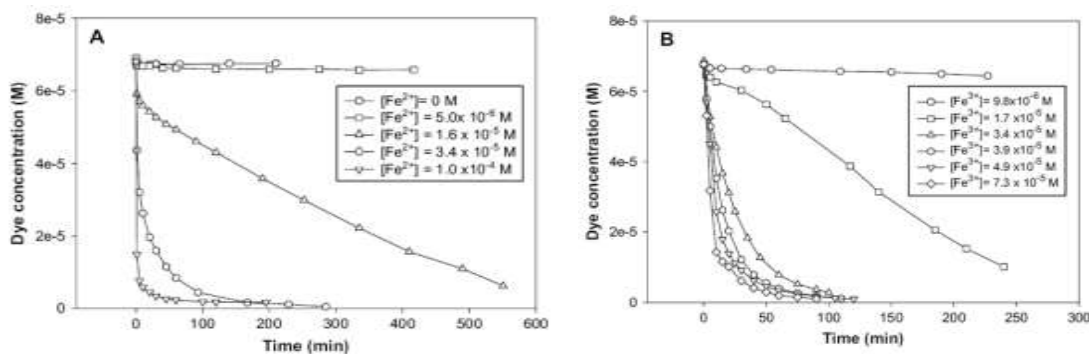
Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène sont des procédés ..... ou ....., ils utilisent soit ....., soit ....., soit les ions de ..... afin d'activer le ..... En photolyse directe les polluants organiques peuvent être détruits directement par ....., dans le procédé de photo-peroxydation l'ajout de ..... au milieu réactionnel ..... la photolyse directe, la photolyse du peroxyde d'hydrogène provoque la ..... entre la liaison O-O pour former deux ..... Un autre procédés d'oxydation avancée utilise le réactif de fenton qui est une solution de ..... en solution pour former le ..... à partir des réactions de décomposition du ..... par ..... à des valeurs du pH ....., les ions ferriques ..... sert à décomposé le ..... à pH ..... pour produire les radicaux ..... dans le procédé .....

### II. 2

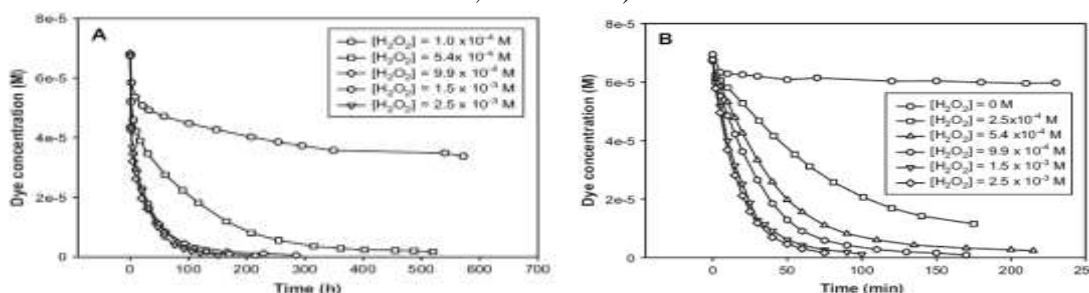
Dans un réacteur un mélange de 200 ml de solution de colorant (Acid Black 1) à une température de 15-45°C avec certaines quantités de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et une solution de FeSO<sub>4</sub> ou Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0,1 M. Le pH initial a été fixé à 6,3. Pour étudier l'effet du pH, les valeurs ont été ajustées à l'aide de solutions de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH, des prélèvements ont été effectués du réacteur à des intervalles sélectionnés pour une analyse spectrophotométrique. Une étude comparative de la cinétique de réaction de la dégradation de ce colorant par fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et like-fenton (Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a été effectuée. Interpréter les résultats illustrés dans les graphes suivants.



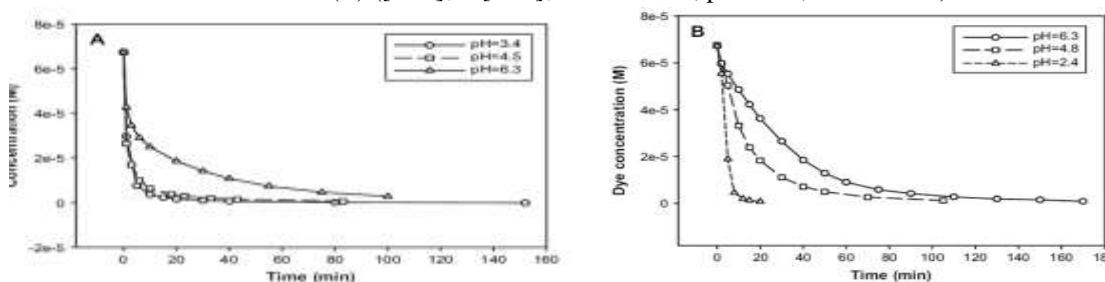
Comparaison des réactions de Fenton et like-Fenton ( $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , pH = 6.3, et T = 30 °C)



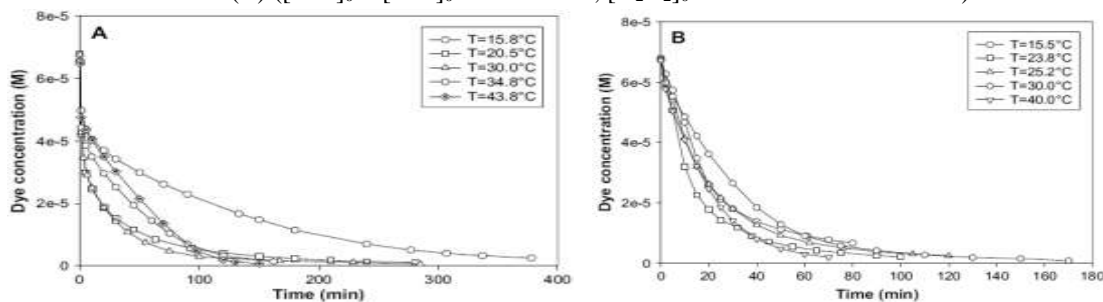
Effet de  $[Fe]_0$  sur la dégradation de la couleur par Fenton et like-Fenton ( $[H_2O_2]_0 = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 6,3$  et  $T = 30^\circ\text{C}$ )



Effet de la concentration initiale de  $H_2O_2$  sur la dégradation de la couleur par la réaction de Fenton (A) et like-Fenton (B) ( $[Fe^{2+}]_0 = [Fe^{3+}]_0 = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 6,3$ , et  $T = 30^\circ\text{C}$ )



Effet du  $\text{pH}$  initial de la solution sur la dégradation de la couleur par réaction de Fenton (A) et like-Fenton (B) ( $[Fe^{2+}]_0 = [Fe^{3+}]_0 = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  et  $T = 30^\circ\text{C}$ )



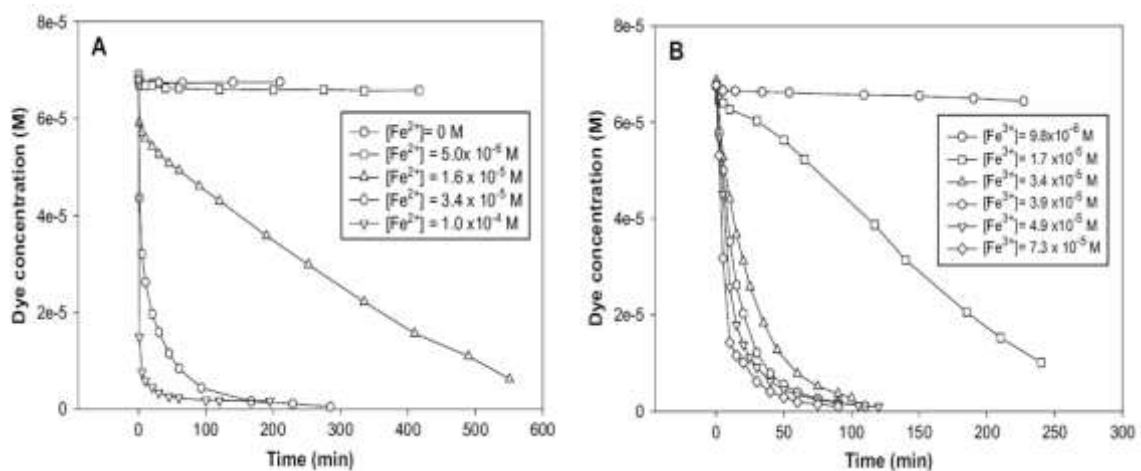
Effet de la température sur la dégradation de la couleur par réaction de Fenton (A) et like-Fenton (B) ( $[Fe^{2+}]_0 = [Fe^{3+}]_0 = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  et  $T = 30^\circ\text{C}$ )

Constantes de vitesse pour la réaction de Fenton et like-Fenton à différents températures

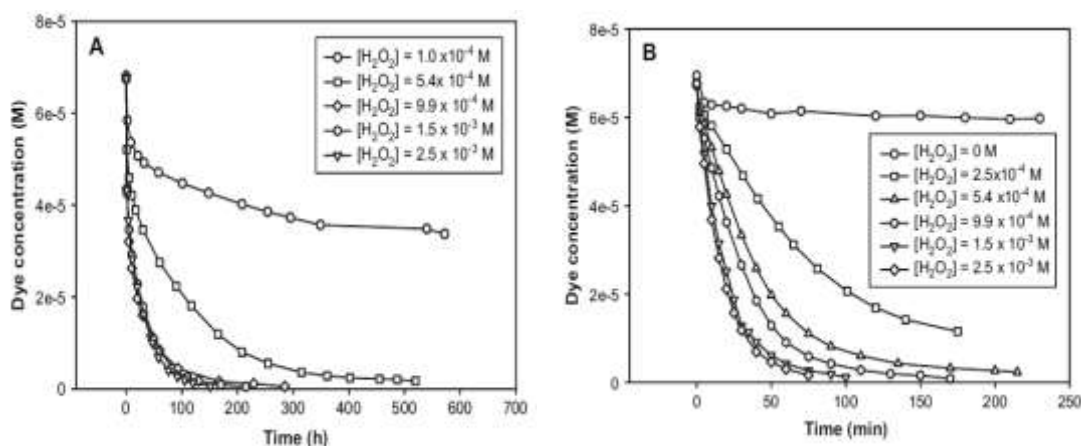
Température ( $^\circ\text{C}$ )	$k_{Fe^{2+}/H_2O_2/Colorant}$	Température ( $^\circ\text{C}$ )	$k_{Fe^{3+}/H_2O_2/Colorant}$
15.8	1.25	15.5	0.04
20.5	1.09	23.8	0.06
30.0	1.25	25.5	0.04
34.8	2.30	30.0	0.03
43.8	0.022	40.0	0.05

## Corrigé

**II. 1 :** Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène sont des procédés **chimiques** ou **photochimiques**, ils utilisent soit **l'ozone**, soit **les UV**, soit les ions de **Fer** afin d'activer le **peroxyde d'hydrogène**. En photolyse directe les polluants organiques peuvent être détruits directement par **photolyse**, dans le procédé de photo-peroxydation l'ajout de **peroxyde d'hydrogène** au milieu réactionnel **améliore** la photolyse directe, la photolyse du peroxyde d'hydrogène provoque la **rupture homolytique** entre la liaison O-O pour former deux **radicaux hydroxyles**. Un autre procédés d'oxydation avancée utilise le réactif de fonton qui est une solution de **peroxyde d'hydrogène et le fer** en solution pour former le **OH<sup>•</sup>** à partir des réactions de décomposition du **peroxyde d'hydrogène** par les ions ferreux (**Fe<sup>2+</sup>**) à des valeurs du pH **acide**, les ions ferriques (**Fe<sup>3+</sup>**) sert à décomposé le **peroxyde d'hydrogène** à pH **acide** pour produire les radicaux **OH<sup>•</sup>** dans le procédé **like-Fenton**.

**II.2 Effet de la [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> et [Fe<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>**

Cette figure montre que la dégradation du colorant a augmenté avec l'augmentation de la concentration en ions Fe. Dans le cas du processus de Fenton, la dégradation était très faible lorsque la concentration en ions Fe était  $< 10^{-5}$  M. Lorsque la concentration en ions Fe était  $> 10^{-4}$  M, la dégradation du colorant était de 90 % après 10 min. Pour le système like-Fenton, si la concentration en ions Fe était  $< 10^{-5}$  M, la dégradation du colorant n'était que de 5 % après 250 min. En revanche, la dégradation était de 80 % après 10 min à une concentration en ions Fe de  $7.3 \times 10^{-5}$  M.

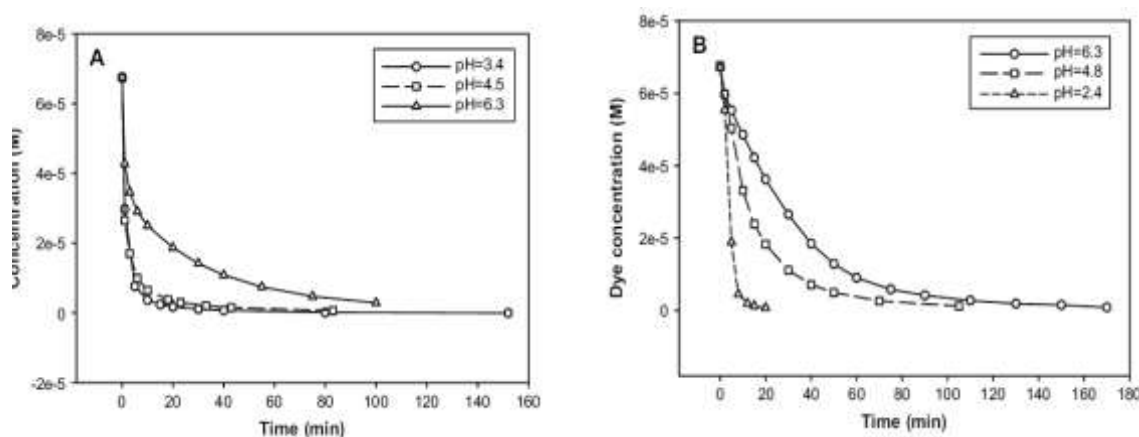
✓ Effet de la  $[H_2O_2]_0$ 

Ces deux graphes indiquent sans  $H_2O_2$ , la décoloration du colorant n'était que d'environ 15 % après 3 heures. Nous remarquons également que la dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la  $[H_2O_2]$ . Lorsque la concentration en  $H_2O_2$  a augmenté à  $10^{-3}$  M, une décoloration de 90 % a été effectuée après 1 heure de la réaction de Fenton, à des concentrations en  $H_2O_2 > 10^{-3}$  M, on n'obtient pas à des modifications significatives de la décoloration. Concernant la réaction like-Fenton, une décoloration de 95 % peut être obtenue après 1 heure lorsque la concentration de  $H_2O_2$  était  $> 1.5 \times 10^{-3}$  M.

**Remarque**

Pour une concentration optimale de  $H_2O_2$  dans la réaction de Fenton des colorants, l'excès de  $H_2O_2$  qui ne réagit pas, joue le rôle d'un piègeur de  $OH^\bullet$  et produit un radical perhydroxyle (hydroperoxyde  $HO_2^\bullet$ ), qui est moins puissant pour la dégradation du colorant.

## ✓ Effet du pH



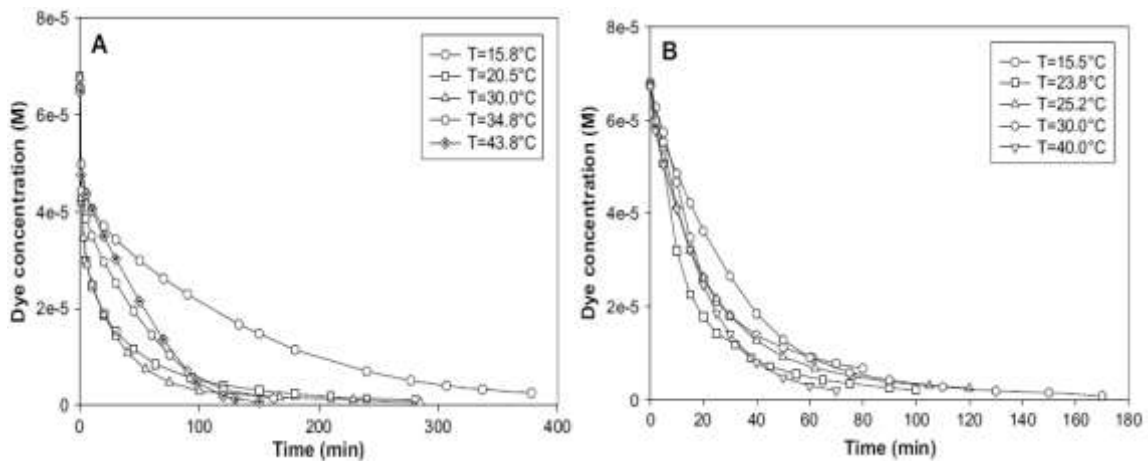
D'après ces graphes, on peut remarquer qu'un pH inférieur amène à des taux plus élevés de dégradation du colorant. Pour la réaction de Fenton, une décoloration de 95 % après 20 min à un pH  $< 4.5$  et lorsque le pH a encore diminué, le taux de dégradation était similaire. Cependant, pour la réaction de like-Fenton, une décoloration de 70 % après 20 min

à  $\text{pH} < 4.8$ . Lorsque le  $\text{pH}$  a été abaissé à 2.4, la dégradation de la couleur a augmenté jusqu'au 98 % après 10 min. Par conséquent, le  $\text{pH}$  initial optimal pour les deux processus Fenton et like-Fenton doit être  $< 4.5$ . (Dans plusieurs recherches a été indiqué à  $\text{pH} = 3$  et que la dégradation diminue avec l'augmentation du  $\text{pH}$  pour un  $\text{pH} > 3$ ).

### Explication

On considère qu'à faible  $\text{pH}$  (2-4), on aura plus de formation de  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ , et que son activité est supérieure à celle de  $\text{Fe}^{2+}$  dans le processus de Fenton. En revanche, les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) sont instables à un  $\text{pH} > 4.0$  et ils forment facilement des ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ), qui ont tendance à produire des complexes hydroxo ferriques (par exemple le  $[\text{Fe}(\text{OH})_4]$  lorsque la valeur du  $\text{pH} > 9,0$ ). En outre, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est également instable dans un milieu basique et peut se décomposer pour donner l' $\text{O}_2$  et le  $\text{H}_2\text{O}$  et perdre sa capacité d'oxydation. Donc, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  trouvent des difficultés pour établir un système redox efficace et leur décoloration est également moins efficace.

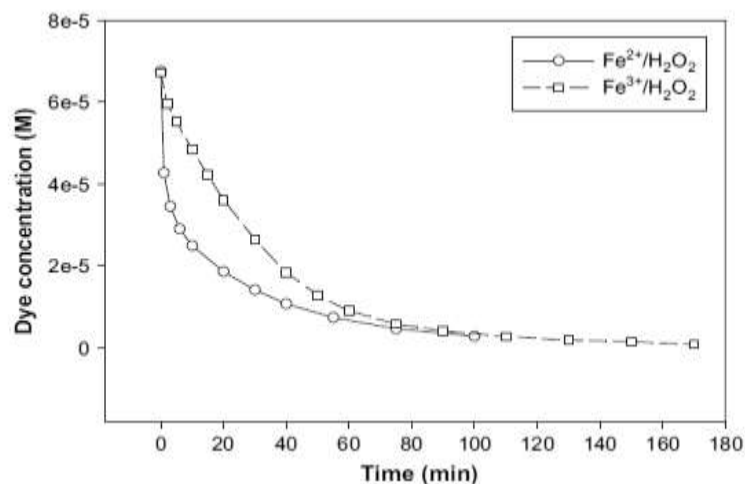
### Effet de la température



Cette figure indique que pour la réaction de Fenton, la vitesse de dégradation du colorant était plus faible à basse température, et la dégradation était plus élevée à 20-30°C avant 100 min. Le taux de dégradation du colorant a diminué lorsque la température  $> 30^\circ\text{C}$  en raison de la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à une température plus élevée.

Le tableau de résultats de température montre que les constantes de vitesse de la réaction de Fenton à différentes températures étaient similaires sauf à  $44^\circ\text{C}$ . Pour le système like-Fenton, les taux de dégradation du colorant montrent une certaine variation avec la température mais aucune tendance claire ne peut être obtenue. D'après les résultats du tableau de constante de vitesse, on peut voir que les constantes de vitesse de réaction sont très similaires à différentes températures.

## ✓ Comparaison des réactions de Fenton et like-Fenton



Les résultats de la comparaison de la variation de la décoloration du colorant avec  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  à  $30^\circ\text{C}$  montrent que les systèmes de Fenton ou de like-Fenton sont efficaces dans la décoloration du colorant. La dégradation du colorant était de 95 % après 100 min. Cependant, la décoloration a montré des taux différents pour les deux systèmes. Le taux de dégradation dans le processus de Fenton était beaucoup plus rapide que celui de like-Fenton dans les étapes initiales et le degré de dégradation était similaire pour les deux systèmes après 80 min. Au cours de la réaction de Fenton ou de like-Fenton, la décomposition du colorant est causée à la fois par les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) et hydroperoxyde ( $\text{HO}_2^\bullet$ ). Il est connu que le radical hydroperoxyde a une capacité d'oxydation inférieure à  $\text{OH}^\bullet$ . Il est noté que la vitesse initiale de minéralisation des composés organiques est plus rapide avec Fenton qu'avec les réactifs de like-Fenton, en raison de la formation immédiate de radicaux hydroxyles dans le cas du réactif Fenton.

### Conclusion

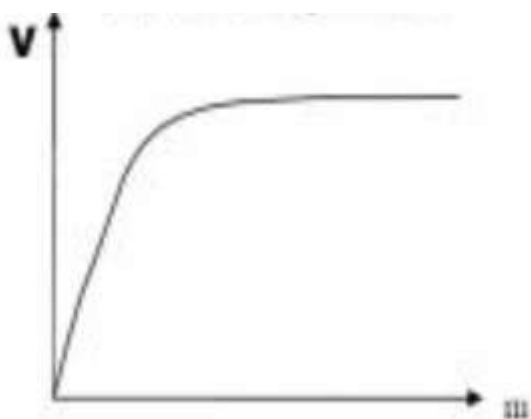
Les oxydations de Fenton et like-Fenton décolorent efficacement le colorant (Acid Black 1) en solution aqueuse dans des conditions neutres. La dégradation du colorant dans les étapes initiales de l'oxydation de Fenton était plus rapide que dans l'oxydation de like-Fenton, bien que la dégradation du colorant dans les deux processus soit très similaire après 100 min. Pour les deux systèmes d'oxydation, la dégradation du colorant dépend des concentrations initiales de Fe et  $\text{H}_2\text{O}_2$  et du pH, mais la température a peu d'influence sur la dégradation globale du colorant dans la gamme  $15\text{-}45^\circ\text{C}$ .

### III. Procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène en présence des UV

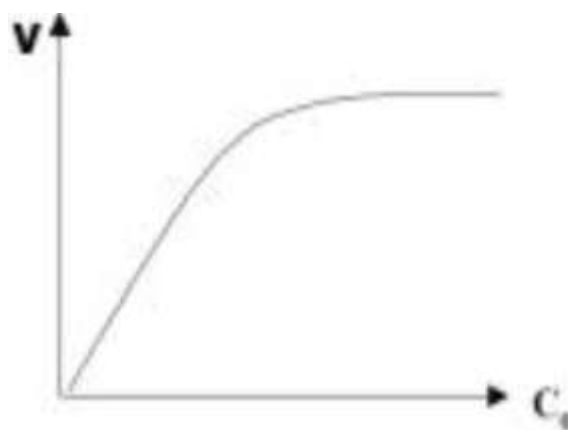
#### III.1 : Compléter ce paragraphe avec les mots appropriés

La photocatalyse hétérogène est une technique reposée sur l'irradiation d'un ....., généralement un ....., ce dernier peut être photo-excité pour créer des .....ou ..... d'électrons. En effet, si ..... des photons absorbés est ..... au gap d'énergie entre la bande de ..... et la bande de ....., il résulte une création des ..... dans le semi-conducteur. Ces derniers peuvent se combiner pour dégager de la chaleur ou ..... à la surface du semi-conducteur, afin de ..... avec ..... à la surface.

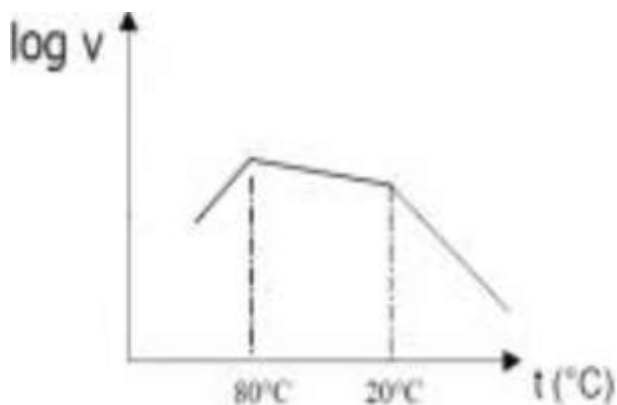
**III.2 :** La cinétique de la photocatalyse dépend de plusieurs paramètres réactionnels (Concentration initiale du composé organique, intensité de la lumière, masse du catalyseur et température), Les variations sont résumées dans les graphes suivants :



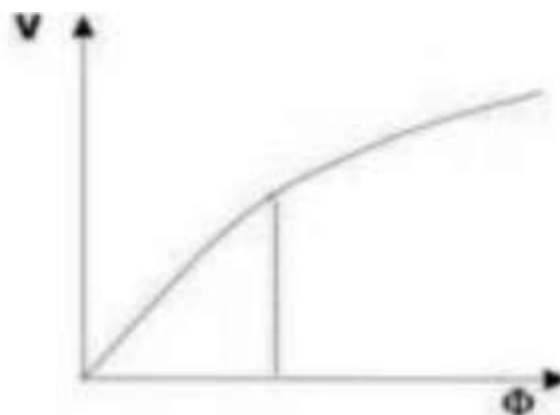
Influence de la masse de catalyseur



Influence de la concentration initiale des réactifs



Influence de la température



Influence de flux lumineux

- Selon ces graphes interpréter l'influence de chaque paramètre sur la cinétique de dégradation par photocatalyse hétérogène.
- Expliquer l'influence de la longueur d'onde sur la cinétique de dégradation par photocatalyse hétérogène.

### Corrigé

**III. 1 :** La photocatalyse hétérogène est une technique reposée sur l'irradiation d'un **catalyseur**, généralement un **semi-conducteur**, ce dernier peut être photo-excité pour créer des **sites électro-donneurs** ou **électro-accepteurs** d'électrons. En effet, si l'**énergie** des photons absorbés est **supérieure** au gap d'énergie entre la bande de **valence** et la bande de **conduction**, il résulte une création des **paires d'électron-trou** dans le semi-conducteur. Ces derniers peuvent se combiner pour dégager de la chaleur ou **migrer** à la surface du semi-conducteur, afin de **réagir** avec **les espèces adsorbées** à la surface.

### III.2

#### Influence de la masse de catalyseur

La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au-dessus d'une certaine masse de catalyseur, la vitesse de la réaction atteint son maximum et elle devient indépendante de la masse du catalyseur, cette vitesse est pour une concentration optimale en catalyseur dans la solution, qui dépend des conditions opératoires et des propriétés du photocatalyseur. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons. Pour des quantités de catalyseur plus élevées, la vitesse de réaction diminue suite à une agglomération des particules de photocatalyseur qui entraîne une diminution du nombre de photons absorbés et par conséquent une diminution de la concentration en radicaux hydroxyles produits à la surface des catalyseurs. Pour cela, au-dessus de cette masse, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur.

#### ✓ Influence de la concentration initiale des réactifs

La vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration des réactifs, jusqu'à une certaine valeur puis elle devient indépendante. Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des réactifs mène à une saturation de la surface du photocatalyseur (sites actifs saturés).

**✓ Influence de flux lumineux**

La vitesse de la dégradation de polluant est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme que le processus photocatalytique est purement photo induit. D'autre part, au-delà d'une certaine valeur ( $25 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), les paires  $\{e^-, h^+\}$  photogénèses sont tellement nombreuses (densité très élevée), ce qui augmente leur probabilité de se recombinaison avant de réagir avec les espèces adsorbées, ralentissant de fait l'efficacité du processus.

**✓ Influence de la température**

La chaleur n'a aucune influence sur le système photocatalytique, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. D'autre part, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre  $20^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  : à basse température, la désorption des produits reste l'étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température.

**✓ Influence de la longueur d'onde**

La vitesse initiale de réaction est dépendante de la longueur d'onde du rayonnement, et pour que le photocatalyseur soit efficace, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le gap. Par exemple le  $\text{TiO}_2$ , qui a une largeur de bande interdite de  $3,2 \text{ eV}$ , n'absorbe que les rayonnements de longueur d'onde inférieure à  $400 \text{ nm}$  ( $E = hc/\lambda$ ), c'est-à-dire les rayonnements UV. Il est aussi important de préciser que les réactifs ne doivent pas absorber de lumière afin de ne pas provoquer une compétition entre les processus photocatalytiques et photochimiques.

#### IV. Comparaison entre le radical OH<sup>•</sup> et le radical anion SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>

IV. 1 : Compléter ce paragraphe avec les mots appropriés

Le radical SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> réagit avec les cycles aromatiques par ..... afin de produire le radical ..... Souvent il réagit avec les anions par .....; mais dans certains cas, il ..... sur l'anion. Ce radical présente une plus .....sélectivité, en comparaison avec le OH<sup>•</sup>, il est plus sensible à la nature du ..... Le radical sulfate SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> arrache un ..... aux molécules organiques par contre le radical OH<sup>•</sup> arrache un ..... ou il s'addition sur une ..... La réaction entre OH<sup>•</sup> et Cl<sup>-</sup>, exige un milieu ..... pour donner le radical.....; En revanche, le SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> permet la formation de ce radical en toutes .....

IV. 2 : Donner le mode d'action du radical SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> sur les composés organiques et minéraux.

IV. 3 : Donner le mode d'action du radical SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> sur : Les alcools, les aminoacides, les anions et les cations métalliques.

IV. 4 : Ecrire la réaction entre l'acide cyclohexanecarboxylique et le radical sulfate, sachant que cette réaction procède via un transfert d'atome d'hydrogène.

#### Corrigé

IV. 1 : Le radical SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> réagit avec les cycles aromatiques par **transfert d'électron** afin de produire le radical **cation**. Souvent il réagit avec les anions par **transfert d'un électron** ; mais dans certains cas, il **s'additionne** sur l'anion. Ce radical présente une plus **grande** sélectivité en comparaison avec le radical OH<sup>•</sup>, il est plus sensible à la nature du **substituant**. Le radical sulfate SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> arrache un **électron** aux molécules organiques par contre le radical OH<sup>•</sup> arrache un **hydrogène** ou il s'addition sur une **double liaison**. La réaction entre OH<sup>•</sup> et Cl<sup>-</sup>, exige un milieu **acide** pour donner le radical **Cl<sup>•</sup>**; En revanche, le SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> permet la formation de ce radical en toutes **conditions**.

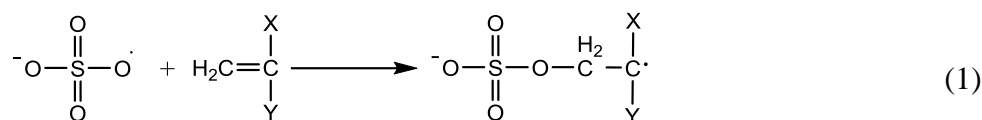
IV. 2 : Arrachement d'atome d'hydrogène :  $\text{RH} + \text{SO}_4^{-\bullet} \longrightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{HSO}_4^{-}$

2 - Transfert d'électron :  $\text{P} + \text{SO}_4^{-\bullet} \longrightarrow \text{P}^{+\bullet} + \text{SO}_4^{2-}$

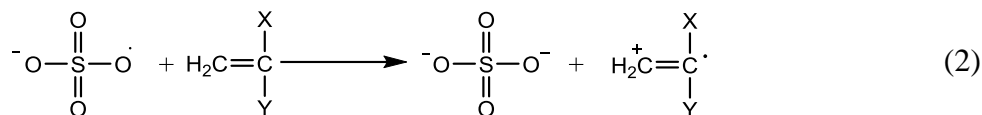
3 - Addition sur liaisons non saturées (éthyléniques et aromatiques) :

L'anion radical SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> peut réagir avec une double liaison (C=C) de deux façons :

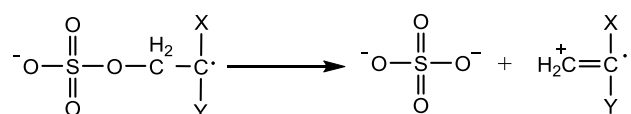
- ✓ S'ajouter à la double liaison



- ✓ Accepter un électron du monomère pour générer un cation radicalaire,



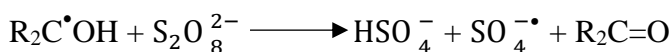
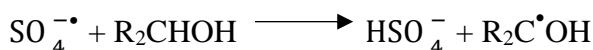
Ce cation radicalaire peut en principe se produire soit par transfert direct d'électrons (réaction 2), soit par une séquence d'élimination de l'addition (réaction 1)



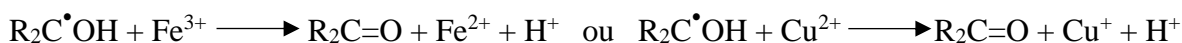
#### IV.3 :

- ✓ **Mode d'action du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  sur les alcools**

Lors des réactions entre les alcools et le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , la réaction procède via l'arrachement d'un atome d'hydrogène pour former un radical instable, ce radical réagit en deuxième étape avec  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  pour former un composé carbonylé.

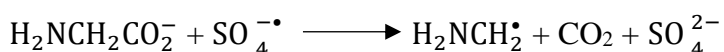


En raison de la faible cinétique de la dernière réaction, une réaction d'oxydation du radical instable par le métal sera effectuée dans le cas de présence de métaux de transition dans le milieu.



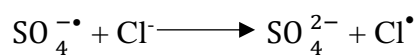
- ✓ **Mode d'action du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  sur les aminoacides**

Lors des réactions entre les aminoacides et le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , il produit le  $\text{CO}_2$  plus un radical instable, qui va réagir dans une deuxième étape avec  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  pour former un imine.

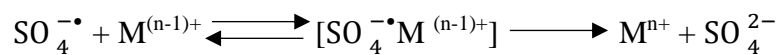


- ✓ **Mode d'action du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  sur les anions**

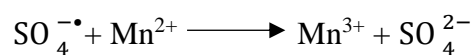
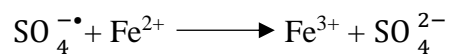
Lors des réactions entre les anions et le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , la réaction procède généralement via le transfert d'un électron et parfois, il résulte une réaction d'addition sur l'anion pour former un radical de l'anion cible.



✓ **Mode d'action du radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  sur les cations métalliques**



La réaction du radical sulfate avec le  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  se produit selon un mécanisme de transfert d'électron de sphère externe, indiquant la non formation de  $\text{FeSO}_4^+$  et  $\text{MnSO}_4^+$



**IV.4 :**

