



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

N° d'ordre : M2...../GC/2022



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

Etude paramétrique dans l'élimination de polluant organique
par photo-Fenton

Présenté par :

ACHOUR Mostefa

&

AZIZ Ahmed

Soutenu le/.../ 2022 devant le jury composé de :

Président :	MAAROUF Réda	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	BENALIOUA Bahia	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Rapporteur :	BENTOUAMI Aicha	Doctorante	Université de Chlef

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

En premier lieu, nous remercions Allah le Tout Puissant de nous avoir accordé la santé, la volonté et le courage afin de finaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux (LVM) de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem grâce au professeur BENTOUAMI Abdelhadi autant que directeur de ce mémoire et grâce au doctorante madame Aicha BENTOUAMI, nous tenons à leur exprimer notre profonde reconnaissance et nos remerciements. Leurs aide, leurs soutien, leurs compréhension, leurs disponibilité sur le plan scientifique, expérimental et humaine nous ont permis d'avancer et d'apprendre d'avantage. Nous leur remercions pour leur confiance qu'ils nous ont toujours témoignée.

Nous adressons nos vifs et sincères remerciements au Professeur MAAROUF Réda à l'Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de juger notre travail et d'en présider le jury.

Nous remercions vivement Madame BENALIOUA Bahia, Docteur à l'Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner notre travail et de faire partie du jury.

Nos remerciements particuliers s'adressent au membre de laboratoire de valorisation des matériaux, Mme DAOUD Meriem, et tous les membres de laboratoire «LVM».

En fin je remercie toute personne qui de près ou de loin a contribué à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

A mon très cher père

Pour m'avoir soutenu moralement et matériellement jusqu'à ce jour, pour son amour, Et ses encouragements. Que ce travail, soit pour vous, un faible témoignage de ma Profonde affection et tendresse. Qu'ALLAH le tout puissant te préserve, t'accorde Santé, bonheur et te protège de tout mal.

A ma très chère mère

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études. Qu'ALLAH te protégé et te donne la santé, le bonheur et longue vie.

A mes frères Hichem, Kamel et Mansour que j'aime tant

Pour leur petit mot et leur soutien

A mon ami Abdel Karim qui était toujours avec moi

A Fatima une personne qui a une place spéciale dans mon cœur Qui a été à mes côtés tous au long de cette année qui a partagé avec moi beaucoup de choses.
En particulier à mon binôme Mostefa un frère qui a toujours veillé à me soutenir.

AZIZ

DEDICACE

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements

A mes frères.

A mes amies Hakim, Ahmed, Amine, Oussama, Dadi.

*A mes collègues du labo Amel, Fouzia, Kaouter, zineb, Maroua et très
fortement à Hanane, Douaa.*

A toute l'équipe du labo LVM Aicha, Wafaa, Kheira, Mohamed et Imed

En particulier à mon binôme AZIZ un frère qui a toujours veillé à me soutenir.

ACHOUR

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	
DEDICACES	
TABLE DES MATIERES	
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Généralités sur les catalyseurs	3
I-1. Notion sur les catalyseurs	3
I-2. Classification des réactions catalytiques	4
I-3. Classement selon la nature du catalyseur	4
I-3-1. La catalyse homogène	4
a) Les principes	4
b) Mécanismes réactionnels	4
I-3-2. La catalyse hétérogène	5
a) Le principe	5
b) Mécanismes réactionnels	5
c) L'adsorption physique ou physisorption	5
d) L'adsorption chimique ou chimisorption	5
e) Mécanisme de type Langmuir - Hinshelwood	5
f) Mécanisme de type Eley - Rideal	5
g) Désorption	6
I-4 Classement selon le type de réaction activée	6
I-4-1 : Catalyse acido-basique	6
I-4-2 : Catalyse générale	6
a) Catalyse spécifique	6
b) Catalyse d'oxydo-réduction	6
c) Catalyse nucléophile	6
d) Catalyse par transfert de phase	6
I-5. Photo catalyse	7

TABLE DES MATIERES

I-5-1. La photo catalyse homogène	7
I-5-2. La Photo catalyse hétérogène	8
I-5-3. Principe de la photo catalyse hétérogène	8
I-6. Applications de la photo catalyse	10
I-6-1. Les avantages et les inconvénients de la photo catalyse	10
a) Les avantages de la photo catalyse	10
b) Les inconvénients de la photo catalyse	10
Chapitre II : Les Procédés d'Oxydation Avancés	12
II-1. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)	12
II-2. Classification des procédés d'oxydations avancées	13
II-3. Réactivité du radical HO[•]	13
II-4. Mécanisme d'oxydation par le radical libre	15
II-5. Les principaux procédés d'oxydation avancée	16
II-5-1. Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène	16
a) Procédé de Fenton : couplage H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	16
b) Ozonation	16
c) Procédé de Peroxonation (H ₂ O ₂ /O ₃)	17
d) Procédé O ₃ /UV	17
e) Procédé Photolyse direct (UV)	17
f) Photolyse H ₂ O ₂ /UV	18
g) Procédés Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	18
II-5-2. Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène	19
a) Procédée de Photocatalyse	19
b) Procédée de Fenton	19
c) Procédée de Photo-Fenton	19
Chapitre III : Application de la réaction photo-Fenton, Fenton et de photocatalyse dans la dégradation de l'Ibuprofène	20
III-1 : Introduction	20
III-2 : Matériels et Méthodes :	21
III-2-1 : Préparation des Matériaux à base de fer et de Titane	21

TABLE DES MATIERES

III-2-2 : Analyse de l'Ibuprofène _____	21
III-3 : Photodégradation de l'ibuprofène _____	22
III-3-1 : Photolyse de l'ibuprofène _____	22
III-3-2 : L'effet du rapport molaire Ti/Fe sur la dégradation de l'Ibuprofène _____	23
a) Modélisation de la cinétique de la photo-dégradation _____	24
III-3-3 : L'effet de concentration de H ₂ O ₂ sur la photodégradation de l'Ibuprofène _____	25
a) Modélisation de la cinétique _____	26
III-3-4 : L'effet de concentration initiale de l'ibuprofène sur sa dégradation _____	27
a) Modélisation de la cinétique de la photodégradation _____	28
III-4 : Effet de l'absence et de présence de H ₂ O ₂ _____	29
III-5 : L'effet de l'absence de la lumière sur la dégradation de l'ibuprofène (Procédé de Fenton hétérogène) _____	30
III-5-1. Modélisation de la cinétique de la photodégradation _____	31
III-6. Comparaison entre les trois procédés _____	31
Conclusion Générale _____	32

Liste des Figures et Tableaux

Liste des Figures

Figure I- 1: Schéma du principe de la photo catalyse par semi-conducteur	8
Figure II- 1: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.....	14
Figure III- 1: courbe d'étalonnage de l'ibuprofène	22
Figure III- 2 : Photolyse de l'ibuprofène à 10 mg/L sans matériau	23
Figure III- 3 : L'effet du rapport molaire Ti/Fe sur (a) le taux de dégradation de l'ibuprofène et sur (b) la concentration restante en fonction du temps d'irradiation pour une concentration de 10 mg/L d'ibuprofène	23
Figure III- 4 : Modélisation de la cinétique de la photodégradation de l'ibuprofène par photo-Fenton en système hétérogène	24
Figure III- 5 : Effet du rapport molaire Ti/Fe sur la cinétique de la dégradation de l'ibuprofène par photo-Fenton hétérogène	25
Figure III- 6: L'effet de concentration H_2O_2 sur (a) le taux de dégradation de l'ibuprofène et sur (b) la concentration restante en fonction du temps d'irradiation pour une concentration de 10 mg/L d'ibuprofène	26
Figure III- 7: Modélisation de la cinétique de la photodégradation de l'ibuprofène par photo-Fenton en système hétérogène	26
Figure III- 8: La constante de vitesse en fonction de $[H_2O_2]$	27
Figure III- 9 : L'effet de concentration $[Ibuprofène]_i$ sur (a) le taux de dégradation de l'ibuprofène et sur (b) la concentration restante en fonction du temps d'irradiation pour une concentration de 8 mmol /L de H_2O_2	27
Figure III- 10: Modélisation de la cinétique de la photodégradation de l'ibuprofène par photo-Fenton en système hétérogène	28

Liste des Figures et Tableaux

Figure III- 11: Evolution de la constante de vitesse de la photodégradation à différente concentration d'ibuprofène.....	29
Figure III- 12°: Effet de l'absence et de présence de H ₂ O ₂	29
Figure III- 13: (a) le taux de dégradation de l'ibuprofène et (b) la concentration restante en fonction du temps par le procédé Fenton en système hétérogène pour une concentration de 10 mg/L d'ibuprofène.....	30
Figure III- 14: Modélisation de la cinétique de dégradation de l'ibuprofène par le procédé de Fenton en système hétérogène	31
Figure III- 15 : Comparaison entre 3 procédés dans la dégradation de l'ibuprofène.....	31

Liste des Tableaux

Tableau II- 1: Les différents types de procédés d'oxydation avancée.	13
Tableau II- 2. Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques.	14
Tableau III- 1 : Les paramètres cinétiques de la dégradation de l'ibuprofène par photo-Fenton en système hétérogène en fonction de différents rapports molaires.....	24
Tableau III- 2 : Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration d'ibuprofène.....	28

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières décennies, la pollution de l'environnement aquatique par la présence massive des produits pharmaceutiques persistants dans les effluents d'eaux usées provenant des industries ou même les utilisations normales est un grave problème environnemental. La contamination des eaux souterraines ou superficielles par ces produits médicamenteux impose d'importantes menaces sur les ressources en eau et la santé publique. Certains types de ces polluants dans l'eau et le sol sont des molécules organiques complexes qui sont souvent difficiles à dégrader, tels que, les anticancéreux, les antibiotiques, les hormones, les anti-inflammatoires,...etc. Malgré les faibles concentrations des antibiotiques détectés, leur présence dans les eaux environnementales est une préoccupation, parce qu'ils pourraient perturber l'écologie microbienne, augmenter la prolifération des agents pathogènes résistants aux antibiotiques, et pourraient constituer une menace pour la santé humaine.

L'ibuprofène, le polluant choisi dans cette étude, est un anti-inflammatoire largement utilisé chez les humains et les animaux. C'est le plus couramment détecté dans les eaux, il a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches en vue d'étudier les méthodes les plus adaptables à son élimination.

Plusieurs procédés classiques tels que les procédés physiques (l'adsorption), chimiques (la coagulation et la floculation, précipitation, oxydoréduction), biologiques et la séparation membranaire ont été proposés dans l'élimination des polluants pharmaceutiques. Cependant, de nombreux types de polluants toxiques graves tels que les antibiotiques sont résistants aux traitements classiques et le taux de dégradation est très faible. Ainsi par exemple, les procédés d'adsorption suffisent de transférer la forme du polluant de l'eau à l'état solide sans le détruire.

Des procédés nouveaux connus par procédés d'oxydations avancés apparaissent comme une alternative pour le traitement des eaux usées et les eaux souterraines et superficielles contaminées par les composés pharmaceutiques.

Dans ce travail, on propose un traitement parmi les procédés d'oxydation avancé dans l'élimination de l'ibuprofène. Il s'agit du procédé photo-Fenton en système hétérogène en comparaison au procédé Fenton et photocatalyse. Un matériau comportant du fer servira comme catalyseur et photocatalyseur dans les procédés utilisés dans ce travail. C'est un matériau facile à utiliser et à séparer de plus il est recyclable.

INTRODUCTION GENERALE

Le mémoire comporte trois chapitres, deux chapitres théoriques, le premier sur la généralité sur la catalyse, le deuxième relate un aperçu sur les procédés d'oxydation avancé et le troisième résume l'application des matériaux préparés sur la dégradation de l'ibuprofène par les trois procédés proposés.

Une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre I : Généralités sur les catalyseurs

I-1. Notion sur les catalyseurs

Un catalyseur est une substance qui augmente ou diminue la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais il est régénéré à la fin de la réaction. Il ne fait par conséquent partie ni des réactifs ni des produits dans l'équation de la réaction. Quand un catalyseur est utilisé pour accélérer une transformation, on dit que celle-ci est catalysée. Les catalyseurs agissent uniquement sur des produits déterminés. Si un catalyseur accélère la réaction, il est dit positif ; s'il la ralentit, il est dit négatif.

Les catalyseurs sont beaucoup utilisés dans l'industrie et en laboratoire parce qu'ils augmentent énormément la production des produits tout en minimisant les coûts de production. Dans la nature et en biochimie, certaines protéines possèdent une activité catalytique. Il s'agit des enzymes.

Le catalyseur augmente la vitesse de réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme), et en abaissant son énergie d'activation, ou énergie libre de Gibbs d'activation. Il permet donc d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la température de la réaction. Le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre de Gibbs totale de la réaction qui est une fonction d'état du dispositif et n'a par conséquent aucun effet sur la constante d'équilibre [1]. En plus de modifier la vitesse de réaction, le choix d'un catalyseur peut reposer sur d'autres paramètres :

- la sélectivité : un catalyseur sélectif va faciliter la production du produit désiré comparer aux produits secondaires. A titre d'exemple, lorsque on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de CO_2 et H_2O ;
- la durée de vie : le catalyseur doit pouvoir demeurer intact après plusieurs cycles de réaction [2].

I-2. Classification des réactions catalytiques

Une distinction classique est faite entre catalyse homogènes et catalyse hétérogène. En effet, dans la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs forment une seule phase (liquide ou gaz), en revanche, dans la catalyse hétérogène le catalyseur est dans état solide ou supporté sur un solide [3].

I-3. Classement selon la nature du catalyseur

I-3-1. La catalyse homogène

a) Les principes

En catalyse homogène les réactifs et le catalyseur se présentent sous la même phase. On retrouve énormément ce type de catalyse en chimie organique où de nombreuses réactions se déroulent avec des réactifs mis en solution dans des solvants catalysés par des complexes eux aussi solubles.

Si, au contraire de la catalyse hétérogène qui sert à séparer le catalyseur aisément, la catalyse homogène ne permet pas de séparer le catalyseur du milieu réaction, elle présente d'autres atouts. Une grande reproductibilité d'une synthèse à l'autre, une grande spécificité, une activité à plus basse température et d'un point de vue scientifique une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels.

b) Mécanismes réactionnels

Il est impossible de résumer simplement les mécanismes réactionnels. Cependant il existe dix étapes élémentaires pour les réactions impliquant des organométalliques, qui sont les catalyseurs dans le monde de la catalyse hétérogène. Ces dix étapes élémentaires ne forment en fait que 5 réactions puisqu'on peut avoir une réaction et sa réaction inverse ce qui définit par conséquent deux étapes élémentaires. Toutes ces étapes élémentaires n'apparaissent pas toutes durant un mécanisme réactionnel, simplement certaines d'entre elles ont lieu dans ce qui est un cycle catalytique. Le cycle catalytique est la manière habituelle de présenter le mécanisme réactionnel. Certains mécanismes ne présentent que 3 étapes élémentaires lorsque d'autres en présentent 8. Les étapes élémentaires se définissent par trois variables :

- ΔVE : changement du nombre d'électron de valence de l'atome central (généralement un atome métallique)
- ΔOS : changement de l'état d'oxydation de l'atome central
- ΔCN : changement du nombre de coordination

I-3-2. La catalyse hétérogène

a) Le principe

La catalyse hétérogène se nomme ainsi lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas sous la même phase. L'immense majorité des cas de catalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur sous forme solide, les réactifs étant alors gazeux et/ou liquides. A titre d'exemple, l'oxydation du monoxyde de carbone (gaz) par l'oxygène de l'air (gaz) en CO_2 sur un catalyseur platine (solide), ou l'hydrogénation du benzène (liquide) par l'hydrogène (gaz) en cyclohexane (liquide) sur nickel (solide). L'avantage de ce type de catalyse qui concerne 80% des procédés industriels catalysés est la grande facilité de séparation du catalyseur des produits et réactifs, puisque même dans le deuxième cas une simple filtration suffit.

b) Mécanismes réactionnels

Considérons une réaction en phase gazeuse catalysée par un solide. La première étape de n'importe quel mécanisme réactionnel en catalyse hétérogène est l'étape d'adsorption.

c) L'adsorption physique ou physisorption

Un réactif de la phase gazeuse peut se «déposer» à la surface du catalyseur. Les forces mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 10 à 40 kJ. mol⁻¹, et ce sont des forces d'interaction moléculaires regroupés sous l'appellation force de Van der Waals. Ce mode de liaison n'est pas suffisant pour la catalyse, le réactif doit être chimisorbé.

d) L'adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption consiste en la création d'une vraie liaison chimique entre la surface du catalyseur et le réactif. La molécule chimisorbée devient alors plus réactive et peut alors subir la transformation chimique.

e) Mécanisme de type Langmuir - Hinshelwood

Dans ce type de mécanisme, la réaction se fait entre les espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Autrement dit, les espèces nécessaires à une réaction sont présentes à la surface du catalyseur. Cela ne veut pas dire que l'ensemble des espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes. Dans le cas de réactions mettant en jeu plusieurs espèces et plusieurs étapes, le substrat peut bouger à la surface du catalyseur et les réactifs aussi.

f) Mécanisme de type Eley - Rideal

Contrairement au mécanisme précédent, ici la réaction se fait entre une espèce adsorbée à la surface du catalyseur et une espèce non adsorbée.

g) Désorption

À l'instar de la première étape qui consistait en une adsorption, la dernière étape est une étape de désorption, à savoir la molécule produite quitte la surface du catalyseur pour se retrouver dans le milieu ambiant. Le produit peut alors être entraîné par le flux, gazeux par exemple, pour subir d'autres opérations (typiquement séparation, purification) c'est le cas dans les procédés continus. Il peut aussi rester dans le mélange réactionnel le reste du temps en attendant l'arrêt de la manipulation, c'est le cas dans les procédés de type batch (discontinus).

I-4 Classement selon le type de réaction activée

I-4-1 : Catalyse acido-basique

Dans ces réactions, le catalyseur est un acide ou une base. On peut distinguer deux cas, selon que la réaction est accélérée par l'ensemble des acides (respectivement l'ensemble des bases) (catalyse générale) ou une espèce spécifique (catalyse spécifique).

I-4-2 : Catalyse générale

De nombreuses réactions sont catalysées par tous types d'acide et de base. Ainsi, l'estérification d'un acide carboxylique par un alcool est catalysée par l'ensemble des acides. Le mécanisme passe par la protonation de l'alcool, et fait ainsi apparaître H₂O comme groupe partant.

a) Catalyse spécifique

Occasionnellement, un acide spécifique sert de catalyseur. Le mécanisme passe alors par une réaction bien spécifique, comme par exemple l'estérification de ce catalyseur.

b) Catalyse d'oxydo-réduction

Des réactions REDOX peuvent aussi être catalysées. Ainsi, la dismutation de l'eau oxygénée est catalysée par les ions Fe²⁺ ou Fe³⁺.

c) Catalyse nucléophile

Des réactions de substitution nucléophiles peuvent être fortement accélérées en présence de traces d'autres nucléophiles. L'exemple classique est l'iodure de lithium. Dans ce sel, l'ion iodure est particulièrement peu lié au lithium, et est un assez bon nucléophile. L'ion iodure est aussi particulièrement bon nucléofuge. Il sera par conséquent déplacé par le nucléophile principal plus rapidement que ne se serait déroulée la réaction en absence de catalyseur.

d) Catalyse par transfert de phase

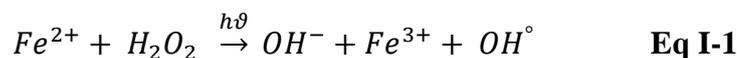
Ici, l'idée est d'amener en contact des espèces se trouvant dans deux phases différentes. Ainsi, les substitutions nucléophiles par OH⁻ sont réalisables tandis que la base est en phase

aqueuse et le substrat en phase organique. Le catalyseur va transporter l'ion hydroxyde de la phase aqueuse à la phase organique, puis re-transporter le nucléofuge de la phase organique à la phase aqueuse [4].

I-5. Photo catalyse

La photo catalyse peut également être homogène ou hétérogène. Leurs principes reposent sur la formation d'espèces radicalaires qui sont utilisées dans diverses réactions d'oxydation et/ou de réductions.

Des exemples peuvent être cités dans le cas de photocatalyse homogène comme le procédé photo-Fenton. Dans ce procédé la formation du radical hydroxyle OH° est réalisée par la photolyse du peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur des ions ferreux (Fe^{2+}) selon la réaction suivante :



Cette réaction a été tout d'abord réalisée initialement sans radiation UV, elle est connue par procédé Fenton où le peroxyde d'hydrogène est lysé en radical hydroxyle et en ions hydroxyle en présence des ions ferreux (Fe^{2+}). Donc on peut qu'il s'agit d'une catalyse homogène réalisée par Monsieur Fenton en 1889 et identifiée en 1943 par Wiber et Weiss deux chimistes allemands.

Par ailleurs, la photocatalyse hétérogène repose sur le principe d'activation d'un photocatalyseur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière (UV ou visible). Le photocatalyseur est en réalité un semi-conducteur excité par les photons. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. Le semi-conducteur possède deux bandes, la bande de valence (pleine d'électrons) et la bande de conduction (bande vide), l'énergie entre ces deux bandes est appelée énergie de gap (E_g). Après excitation du semi-conducteur par les photons dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie de gap, les électrons de la bande de valence sautent vers la bande de conduction, laissant un trou chargé positivement sur la bande de valence, ainsi la paire électron-trou est formée. Cette dernière entre dans des réactions d'oxydo-réduction avec les espèces (comme l' O_2 dissout, H_2O , des molécules ou des ions organiques ou inorganiques) adsorbées à la surface du semi-conducteur [5].

I-5-1. La photo catalyse homogène

Dans la photocatalyse homogène le catalyseur ou le photocatalyseur se trouve dans le même état que le milieu réactionnel. Si par exemple, le milieu réactionnel est en phase liquide

alors le photocatalyseur est dissout dans la phase liquide. Le procédé le plus connu étant la réaction de photo-Fenton (discutée ci-dessus) dans laquelle l'ion Fe^{2+} étant le photocatalyseur. Par ailleurs, un procédé semblable au photo-Fenton qui fait partie aussi de la photocatalyse homogène dans lequel les ions Fe^{3+} sont utilisés pour produire le radical OH^\bullet et les ions ferreux, il est connu par Like-photo-Fenton [6].

I-5-2. La Photo catalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène implique les photos réactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo réaction catalysée. Si la photo excitation initiale à lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagi avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur [7].

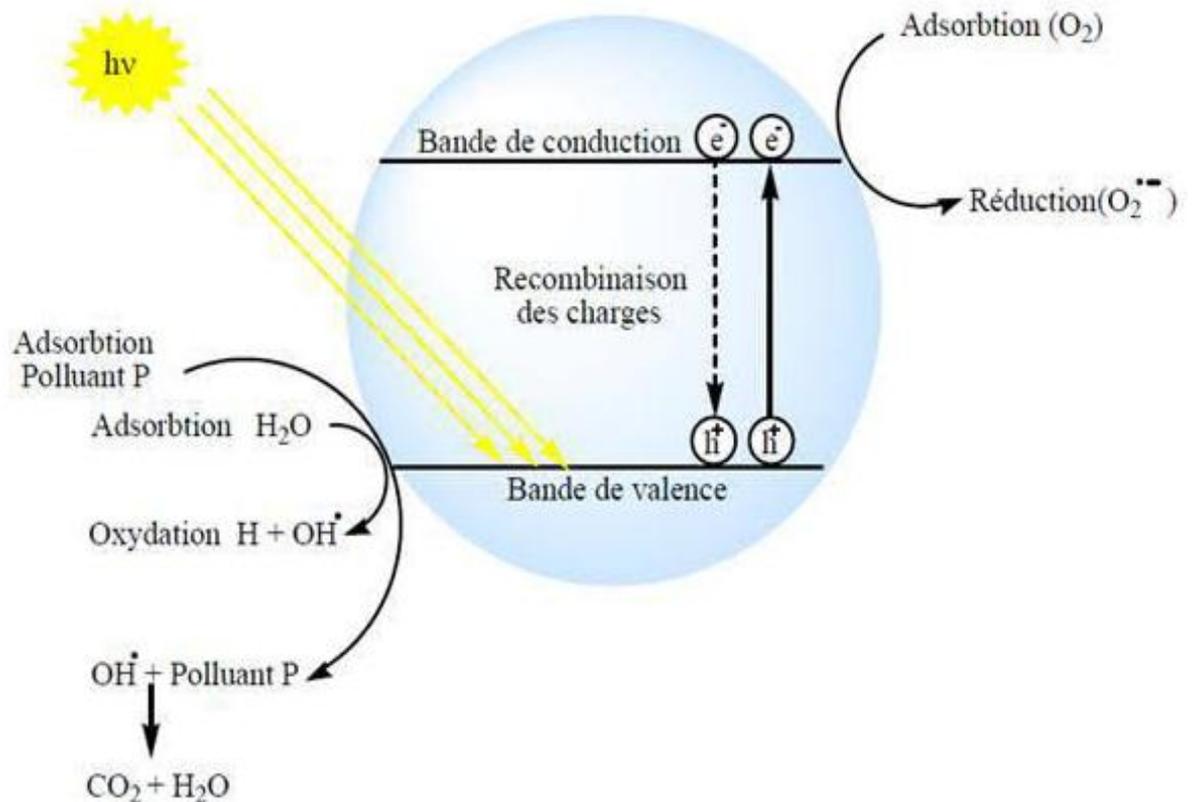
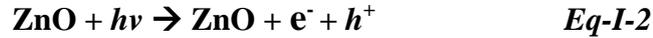


Figure I- 1: Schéma du principe de la photo catalyse par semi-conducteur

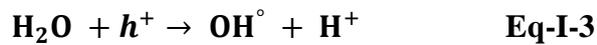
I-5-3. Principe de la photo catalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation des électrons externes (électrons de valences) du catalyseur appelé aussi semi-conducteur (exemple TiO_2 , ZnO) par une énergie photonique (UV ou Visible) d'une source naturelle ou artificielle. Cette énergie doit être égale ou supérieure à l'énergie entre la bande de conduction et celle de valence

connue par l'énergie de la bande interdite (énergie de gap optique E_g). Les électrons excités migrent de la bande de valence (BV) laissant des trous positifs vers la bande de conduction (BC), aussi des paires électron-trou (e^-/h^+) seront ainsi formées selon la réaction suivante illustrée avec le semi-conducteur ZnO par exemple.



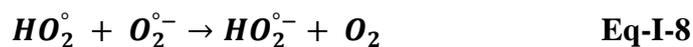
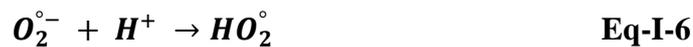
En conséquence, les sites des paires (e^-/h^+) entrent dans des réactions oxydoréductions avec des espèces adsorbées à la surface du catalyseur comme H_2O , O_2 , polluants pour générer des espèces radicalaires ou oxyder les molécules polluantes. Ainsi par exemple, H_2O et les ions OH^- réagiront avec les trous positifs pour former des radicaux hydroxyles OH° selon les réactions ci-dessous :



Il est bien connu que les radicaux OH° se forment non seulement via les trous de la BV mais également et d'une manière indirecte via les électrons de la BC. En effet, l'oxygène présent dans le fluide va piéger les électrons de la BC pour former les anions super-oxydes ($O_2^{\circ-}$) selon la réaction suivante :



Ces anions super-oxydes vont conduire à la formation des radicaux (HO_2^\bullet , OH^\bullet)



Ces intermédiaires (ions radical super -oxyde, hyper-oxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyle). Initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction (CO_2 , H_2O et sels minéraux)



L'efficacité de la dégradation photo-catalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que la nature du photocatalyseur, sa concentration en suspension dans l'eau..., également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur [8]

I-6. Applications de la photo catalyse

La photocatalyse qui fait partie des procédés d'oxydation avancés (POA) trouve son application dans différents domaines en particulier [9,10].

- Application dans le revêtement comme autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments)..
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles)

I-6-1. Les avantages et les inconvénients de la photo catalyse

a) Les avantages de la photo catalyse

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température.
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante
- Effet bactéricide fort.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas cout énergétique [11].

b) Les inconvénients de la photo catalyse

- Limitation par le Transfert de masse.
- Récupération nécessaire de la photo catalyseur après réaction.
- Colmatage des filets.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.

- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo catalytique par effet d'écran.

La pollution de l'eau peut être provoquée par diverses sources de pollution, les rejets agricoles (des pesticides, des engrais), les rejets industriels ainsi qu'aux rejets domestique. Les procédés de traitements conventionnels comme l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation peuvent clarifier les eaux de rejets sans autant satisfaire les normes de rejets qui sont de plus en plus drastiques. De plus, ces traitements génèrent d'énorme quantité de boues qu'on doit impérativement stabiliser. La solution à ces problèmes peut être apportée par les procédés d'oxydation avancés (**POA**), très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques bio-récalcitrants. Ces techniques sont complémentaires aux techniques conventionnelles. Le traitement chimique par les POA peut conduire à la minéralisation complète des polluants organiques.

Chapitre II : Les Procédés d'Oxydation Avancés

II-1. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Les POA sont donc des procédés qui peuvent être utilisés dans les traitements des eaux en particuliers des eaux usées industrielles. Ces derniers renferment diverses pollutions minérales, organiques et/ou biologiques. La pollution organique peut être représentée par des molécules bio-récalcitrantes (qui résistent au traitement biologique) comme des aromatiques, des phénoliques, des colorants industrielles et des pharmaceutiques [12].

La plupart des produit pharmaceutique sont toxiques et non biodégradable et ne sont pas éliminés par les traitements physico-chimiques et biologiques conventionnels, surtout s'ils sont à des concentrations faibles (de l'ordre micro ou milli gramme). C'est pourquoi, de nouvelles techniques font l'objet d'un grand intérêt au cours des dernières décennies, car elles peuvent conduire à leur destruction par minéralisation complète. Ces techniques sont connues par les procédés d'oxydation avancée (POA) [13].

Le principe de ces POA repose sur la formation à température ambiante d'espèces radicalaires très réactives, les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) en particulier [14].

Les POA sont utilisés :

- Pour oxyder ou réduire certains composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple ; réduction du chrome hexavalent) ;
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des microorganismes ;
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO_5/DCO) ;
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO.

II-2. Classification des procédés d'oxydations avancées

Les POA peuvent être photochimiques ou non photochimiques, le tableau II-1 résume les différents types de POA [15].

Tableau II- 1: Les différents types de procédés d'oxydation avancée.

POA photochimiques	POA non photochimiques
UV/H₂O₂ UV/ H₂O₂/O₃ Photo-Fenton Photo catalyse hétérogène Sono photo catalyse Photolyse de l'eau (UV-V/H₂O)	Peroxonation (O₃/ H₂O₂) Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) Sono chimie Radiolyse Electro-Fenton Oxydation électrochimique

Les POA peuvent également être classés selon la voie de formation des radicaux. Ainsi, trois classes principales sont proposées [16] :

(a) la production directe des radicaux (Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV), oxydation anodique



(b) la production des radicaux par l'ajout d'oxydant (Réactif de Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺), photo-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV) photo catalyse homogène (Fe³⁺/UV), etc.).

(c) la génération des radicaux par l'utilisation des catalyseurs solides (photo catalyse hétérogène (TiO₂/UV), photo-Fenton hétérogène (utilisation de Fe de valence zéro ou oxydes de Fe). Certains POA comprennent des combinaisons de (a) et (c), tels que (O₃/TiO₂/irradiation solaire, H₂O₂/TiO₂/UV,... etc.). Des classifications complémentaires peuvent inclure le type d'approvisionnement énergétique pour activer les réactions de production du radical de départ : irradiation par les ultraviolets (UV) à différentes longueurs d'onde et (b) énergie électrochimique.

II-3. Réactivité du radical HO[•]

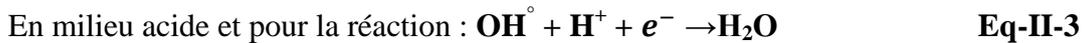
Le radical hydroxyle est parmi les oxydants connus comme étant le plus puissant avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu alcalin fort, les radicaux HO[•]

existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène $O^{\bullet-}$ ($pK_a = 11,9$) réagisse plus lentement par attaque nucléophile (Tableau II-2).



Tableau II- 2. Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques.

Oxydant	Potentiel d'Oxydation (V/ENH)
OH^{\bullet}	2.73*
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
HO_2^{\bullet}	1.7
MnO_4^-	1.67
ClO_2	1.5
O_2	1.23



Différents procédés sont proposés pour produire le radical hydroxyle. La figure II-1 illustre ces procédés [17].

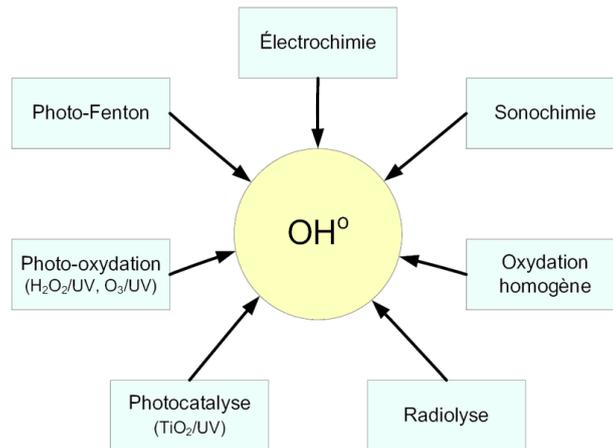


Figure II- 1: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence:

- Ne pas induire de pollution secondaire ;
- Ne pas être toxique ;

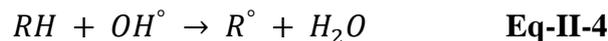
- Ne pas être corrosif pour les équipements ;
- Être le plus rentable possible ;
- Être relativement simple à manipuler ;

En raison de leur pouvoir oxydant très élevé et du caractère non sélectif des radicaux hydroxyles par rapport à d'autres oxydants, les POA permettent la conversion des composés non biodégradables en composés biodégradables mais aussi la génération des sous-produits indésirables lorsque le traitement n'est pas conduit jusqu'à la minéralisation quasi complète.

II-4. Mécanisme d'oxydation par le radical libre

Les radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réactions [18] :

- Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



- Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation).



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



En outre, l'oxydation des MO (molécules organiques) par des radicaux OH° 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°
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R° qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution.



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

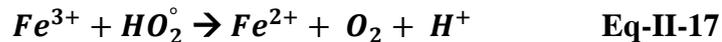
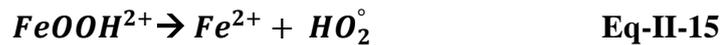
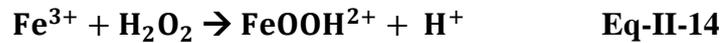
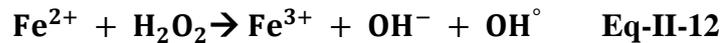


II-5. Les principaux procédés d'oxydation avancée

II-5-1. Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène

a) *Procédé de Fenton : couplage H_2O_2/Fe^{2+}*

En 1894, Mr Henry John Horstman Fenton a découvert spontanément un procédé d'oxydation simple, en mettant une solution de peroxyde d'hydrogène contenant des ions ferreux pour provoquer l'oxydation d'un acide tartrique. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss ont prouvé qu'une espèce très puissante est le responsable de cette oxydation c'est le radical hydroxyle [19].

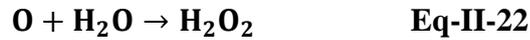


Trois paramètres influencent principalement sur les réactions de Fenton : le pH, la température, les concentrations de Fe^{2+} et H_2O_2 et la concentration initiale de polluant. Par ailleurs et paradoxalement, l'excès de H_2O_2 peut diminuer le rendement de la dégradation à cause de l'inhibition des radicaux hydroxyles par l'excès de H_2O_2 .

b) *Ozonation*

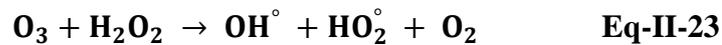
A cause de leur réactivité lente avec la majorité des composés organiques, l'ozone est peut être combiné avec : H_2O_2 , H_2O_2/UV , $O_3/Fe^{3+}/UV$ ou $O_3/Cu^{2+}/UV$ en vue d'augmenter l'efficacité. La réaction entre l'ozone et la matière organique peut procéder par deux manières différentes, tout dépend des conditions opératoires (polluant, pH et la concentration d'ozone), soit par des réactions directes de l'ozone moléculaire et les polluants ou indirectement par OH° [20].

L'ozone se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique. L'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles. En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire de peroxyde d'hydrogène [21].



c) Procédé de Peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

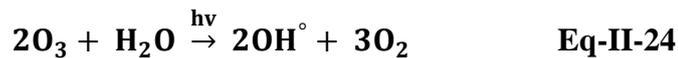
Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par la réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène comme suit [22] :



Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles [23].

d) Procédé O_3/UV

Le procédé O_3/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour comme étape ultime c'est-à-dire la désinfection et élimination des traces de polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus [24]. L'ozone absorbe les photons et se décompose en O_2 et oxygène moléculaire. En solution aqueuse, ce procédé conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon [25].



e) Procédé Photolyse direct (UV)

La photolyse directe consiste à irradier le milieu par des rayonnements UV avec une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, l'énergie des photons est absorbée dans le milieu particulièrement par les polluants à dégrader. En fonction de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules organiques peuvent être détruites directement par photolyse ou être activées par les photons. Il est possible d'utiliser un procédé photolytique direct pour le traitement des eaux et des effluents aqueux, sans ajout de réactif chimique [26].

Ce procédé peut présenter quelques inconvénients.

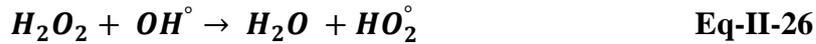
- Une faible efficacité.
- Son application limitée aux composés absorbant dans la région 200-300 nm
- Un seul composé cible peut être traité avec des résultats assez bons

f) Photolyse H₂O₂/UV

Le procédé de photo-peroxydation consiste en une amélioration de la photolyse directe avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel. En effet, la photolyse du peroxyde d'hydrogène donne lieu à la formation des radicaux hydroxyles. 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 H₂O₂ en générant des radicaux hydroxyles [27].



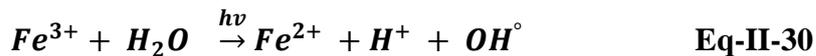
Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes [28].



Dans la plupart des dégradations effectuées par UV/H₂O₂, il a été constaté que le taux est très dépendant de la concentration en H₂O₂, passant à une valeur optimale, au-delà duquel un effet inhibiteur a lieu. À hautes concentrations de H₂O₂, des réactions compétitives se produisent, ce qui conduit à la régénération de H₂O₂ [29].

g) Procédés Photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

Le procédé Fenton, décrit précédemment, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles. Le procédé photo-Fenton est un POA hybride basé sur le procédé Fenton lui-même et amélioré par l'irradiation UV en vue d'augmenter la formation des radicaux hydroxyles et d'éviter l'inhibition de ces derniers par H₂O₂. En effet, dans le procédé photo-Fenton il y a à la fois la formation des radicaux OH par le biais du procédé Fenton et par la photolyse de H₂O₂. Les ions Fe³⁺ ainsi formés peuvent également contribuer à la formation des radicaux hydroxyles par un procédé connu par « like-photo-Fenton » (Eq-II-30). Ce dernier permet aussi la régénération des ions Fe²⁺. Selon la littérature, ce système photo-Fenton a prouvé son efficacité dans la dégradation par rapport au procédé Fenton [30].



II-5-2. Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène

a) Procédée de Photocatalyse

Cette partie est discutée dans le paragraphe I-5 dans le chapitre I (généralité sur les catalyseurs) page 15.

b) Procédée de Fenton

Le procédé Fenton en système hétérogène est plus avantageux que le système homogène du fait que les ions ferreux se trouvent à l'état solide sous forme d'oxydes de fer ou bien supporté sur un solide comme de l'argile échangée en ions ferreux. En raison de leur abondance et faible coût, les oxydes de fer avec les trois formes différentes sont très utilisés dans la réaction de Fenton. Ce procédé est très avantageux surtout lorsqu'on utilise un réacteur en continu en système hétérogène. Parmi les oxydes de fer on trouve, la Wustite FeO, la magnétite Fe₃O₄, l'hématite Fe₂O₃ et la goethite FeOOH. La magnétite est beaucoup plus choisie comme support minéral de fer en raison de la présence de Fe (II) dans sa structure. D'après plusieurs travaux qui ont été réalisés sur la dégradation de polluants en présence de différents minéraux de fer, les minéraux porteurs de Fe(II) tels que la pyrite et la magnétite étaient plus efficaces que les oxydes ferriques (hématite, goethite, lépidocrocite et ferrihydrite) à pH acide et neutre. En effet, la production des radicaux hydroxyles avec le Fe(II) est plus rapide qu'avec le Fe(III). Ainsi, l'oxydation du Fe(III) en Fe (II) est la première étape du procédé avec l'utilisation du Fe(III). L'étape limitant dans ce processus est la décomposition du [Fe(OOH)]²⁺.

Le principal inconvénient du procédé classique de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) est le fait que le Fer soluble, ajouté en tant que catalyseur ne peut être retenu dans le processus, car il entraîne une pollution de l'eau supplémentaire [31] [32].

c) Procédée de Photo-Fenton

L'utilisation des radiations UV ou visible au procédé Fenton en système hétérogène améliore d'avantage la production des radicaux OH°. Comme vu précédemment, la réaction de Fenton ralentit au fur et à mesure que Fe(III) se forme et le degré de minéralisation reste souvent limité. La photo-réduction du Fe(III) ainsi formé

Permet une régénération accélérée de Fe(II), l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à une production plus importante de radicaux [33].

Chapitre III : Application de la réaction photo-Fenton, Fenton et de photocatalyse dans la dégradation de l'Ibuprofène

III-1 : Introduction

Les deux procédés Fenton et photo-Fenton appartient à la classe des procédés d'oxydation avancées qui attire une attention de nombreux chercheurs en tant que méthode d'élimination des polluants organiques. Cette méthode présente l'aptitude de convertir les polluants réfractaires en produits d'extrémité inoffensifs tels que le CO₂, H₂O et des acides minéraux.

Le principe du photo-Fenton hétérogène ; consiste à utiliser des matériaux contenant les ions ou les atomes de fer sous forme d'oxydes, supportés ou mélangés à d'autres oxydes de métaux dans un milieu qui contient le H₂O₂ en vue de produire d'avantage des radicaux hydroxyles. Si un oxyde de fer associé à un semi-conducteur comme l'oxyde de titane est employé comme un matériau mixte en présence de H₂O₂ dans la dégradation de polluants organiques, alors, le procédé est à double fonction. En effet, l'efficacité est assurée par à la fois le procédé photo-Fenton et procédé photocatalyse. Ainsi la dégradation sera assistée par les radicaux hydroxyles provenant de la réaction photo-Fenton et par d'autres espèces radicalaires provenant de la photocatalyse assurée par FeO et TiO₂.

Le TiO₂ dopé par fer divalent est préparé par une voie de synthèse originale des hydroxyles double lamellaire suivi d'un traitement thermique à 520°C. L'efficacité de la photodégradation du matériau est estimée par la photodégradation de l'ibuprofène sous la lumière visible.

III-2 : Matériels et Méthodes :

La procédure de la synthèse inclut la dissolution des réactifs à utiliser, nous avons préparés trois solutions (A, B, C), la solution A est la solution de tétrachlorure de titane dissout dans l'acide, et la solution B est la solution de nitrate de fer dissout dans l'acide et de l'eau bi-distillée. Ces deux solutions sont mélangées avec une solution de NaOH (solution C). Ce mélange est chauffé dans l'autoclave pour 24h à une température de 160°C, puis le matériau obtenu a été lavé plusieurs fois jusqu'à la neutralisation du pH, ensuite séché dans l'étuve à 60°C toute une nuit. La poudre après broyage est finalement traitée thermiquement à 500°C.

III-2-1 : Préparation des Matériaux à base de fer et de Titane

Les matériaux préparés ont été synthétisés à différents rapport molaire Ti/Fe variant entre 0 et 2,5. Ainsi, les matériaux sont FeO pour un rapport = 0 ; FeO(TiO₂)_{1,5} pour un rapport de 1,5 ; FeO(TiO₂)_{1,75} pour un rapport de 1,75 ; FeO(TiO₂)₂ pour un rapport de 2 ; FeO(TiO₂)_{2,25} pour un rapport de 2,25 et FeO(TiO₂)_{2,5} pour un rapport de 2,5. Sans aucune caractérisation, l'efficacité de chaque matériau a été évaluée dans la photodégradation de l'ibuprofène à 10 mg/L en présence de H₂O₂ de concentration 8 mmol/L sous la lumière visible.

III-2-2 : Analyse de l'Ibuprofène

La concentration résiduelle de l'ibuprofène a été suivie par spectroscopie UV-Visible à $\lambda_{\max} = 221,5$ nm à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO Modèle V-730. Une courbe d'étalonnage a été établie (Figure III-1) dans une gamme de concentration 5 à 25 mg/L.

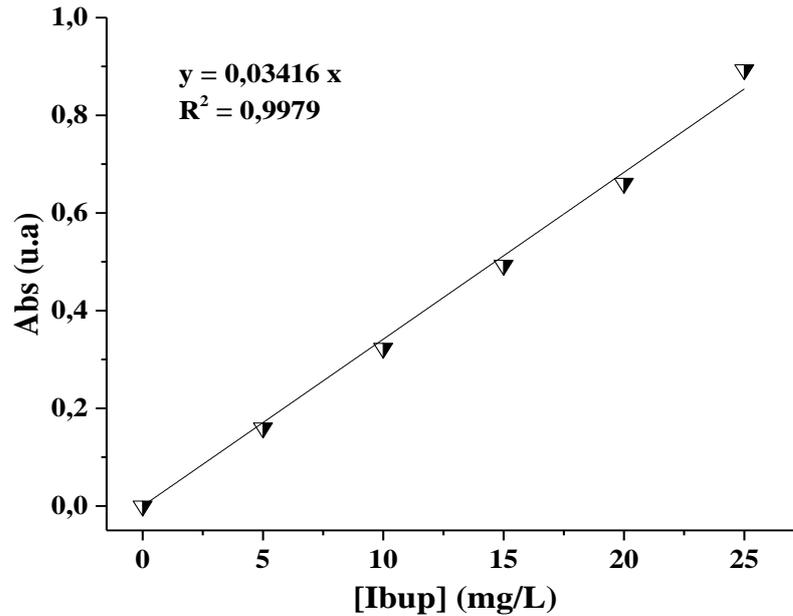


Figure III- 1: courbe d'étalonnage de l'ibuprofène

III-3 : Photodégradation de l'ibuprofène

III-3-1 : Photolyse de l'ibuprofène

Afin de vérifier la stabilité de l'ibuprofène vis-à-vis la lumière visible sans la présence de matériau, une solution de ce polluant pharmaceutique à 10 mg/L a été exposée pendant 2 heures aux radiations de lumière visible d'une lampe en tungstène de 500 Watts. Des prélèvements ont été effectués à différents temps, la concentration de l'ibuprofène a été mesurée comme indiquée ci-dessus à 221,5 nm. Le taux de dégradation a été calculé par la formule suivante :

$$\% \text{ Dégradé} = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100$$

Où, C_i et C_t sont des concentrations initiale et à l'instant t.

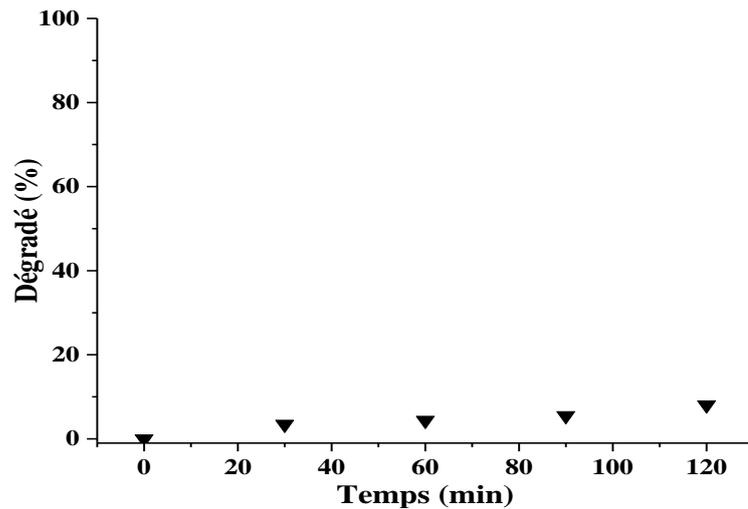


Figure III- 2 : Photolyse de l'ibuprofène à 10 mg/L sans matériau

On remarque que la molécule d'ibuprofène résiste bien aux irradiations de la lumière visible malgré sa faible concentration et la forte puissance de la lampe de 500 W. En effet, après 2 heures d'irradiation, seulement 8% ont été photo-dégradés.

III-3-2 : L'effet du rapport molaire Ti/Fe sur la dégradation de l'Ibuprofène

Un certain nombre de matériaux ont été préparés à différent rapport molaire Ti/Fe variant entre 0 et 2,5 et d'évaluer leur efficacité en fonction de ce rapport. L'évaluation a été réalisée dans la dégradation de l'ibuprofène à 10 mg/L en présence de 8 mmol/L de H₂O₂. Les résultats obtenus de la cinétique de dégradation ont été tracés sous forme de taux de dégradation et sous de rapport de concentration massique C_t/C_i en fonction du temps pour chaque rapport molaire et sont présentés dans la figure III-3 (a) et (b) respectivement.

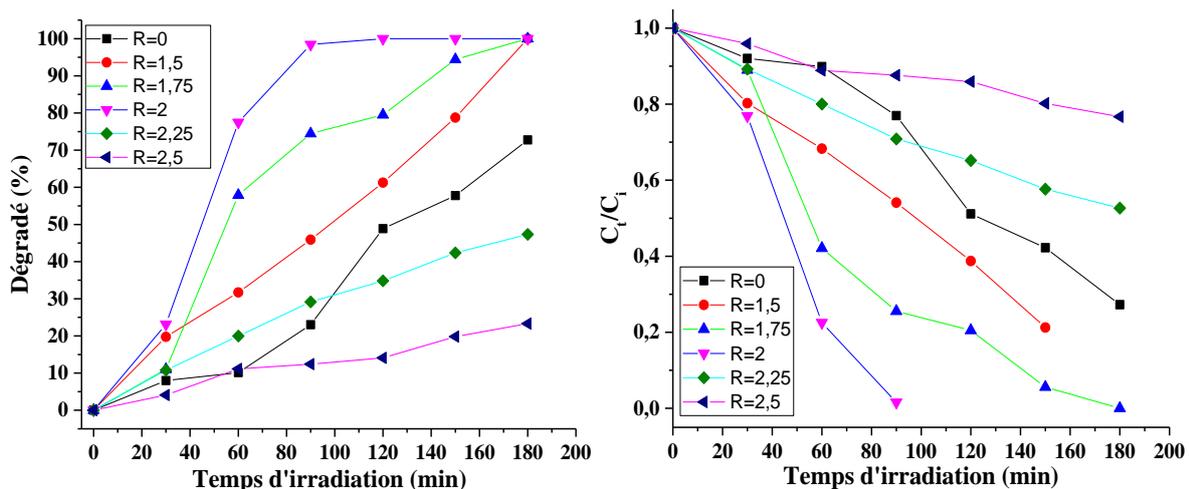


Figure III- 3 : L'effet du rapport molaire Ti/Fe sur (a) le taux de dégradation de l'ibuprofène et sur (b) la concentration restante en fonction du temps d'irradiation pour une concentration de 10 mg/L d'ibuprofène

a) Modélisation de la cinétique de la photo-dégradation

On suppose que l'application de photo-Fenton en système hétérogène dans la dégradation de l'ibuprofène suit le modèle cinétique pseudo-premier ordre par rapport à l'ibuprofène selon l'équation suivante :

$$C_t = C_i e^{-kt} \quad \text{Eq III-1}$$

Où, C_t et C_i sont des concentrations à l'instant t et initiale, k constante cinétique apparente. Cette équation peut être réécrite dans sa forme logarithmique suivante dans le but de déterminer la constante cinétique k_{app} .

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_t}\right) = k_{app} t \quad \text{Eq III-2}$$

La détermination de la valeur de la constante cinétique pour chaque rapport molaire est effectuée par le tracé de $\ln(C_i/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation présenté dans la figure III-4.

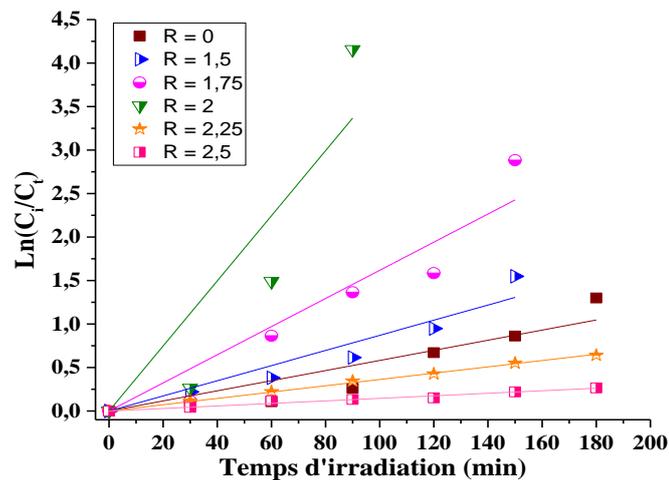


Figure III- 4 : Modélisation de la cinétique de la photodégradation de l'ibuprofène par photo-Fenton en système hétérogène

Les paramètres cinétiques de la photodégradation de l'ibuprofène en fonction de rapports molaires ont été regroupés dans le tableau III-1.

Tableau III- 1 : Les paramètres cinétiques de la dégradation de l'ibuprofène par photo-Fenton en système hétérogène en fonction de différents rapports molaires

R	0	1,5	1,75	2	2,25	2,5
K_{app}	0,00581	0,0087	0,01618	0,03742	0,0363	0,00146
R²	0,92124	0,9633	0,9562	0,9494	0,9993	0,9901

Il en ressort du tableau III-1 que la meilleure cinétique de la photodégradation de l'ibuprofène est en présence de matériau préparé pour un rapport molaire égale 2 ($\text{FeO}(\text{TiO}_2)_2$). En effet la valeur de la constante cinétique la plus grande d'une valeur de $0,03742 \text{ min}^{-1}$ est obtenue pour un rapport molaire de Ti/Fe égal à 2 comme le montre la Figure III-5.

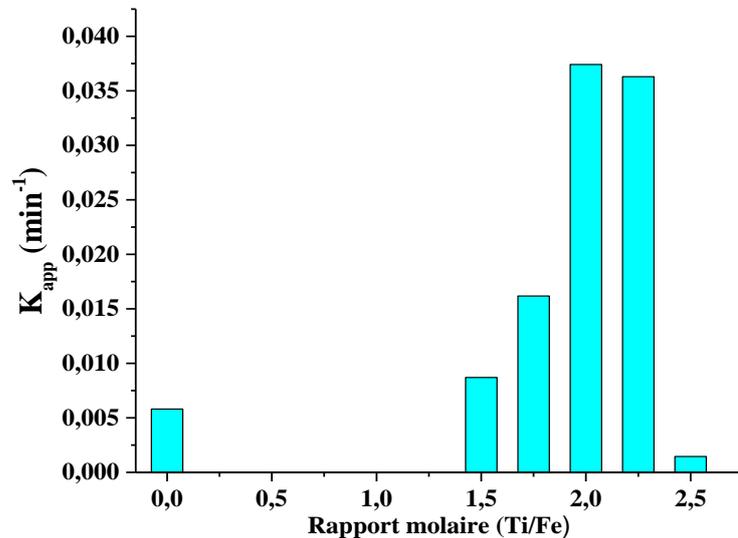


Figure III- 5 : Effet du rapport molaire Ti/Fe sur la cinétique de la dégradation de l'ibuprofène par photo-Fenton hétérogène

III-3-3 : L'effet de concentration de H_2O_2 sur la photodégradation de l'Ibuprofène

La concentration en H_2O_2 peut avoir un effet positif ou négatif dans l'efficacité de la dégradation de molécules organiques dans le procédé Fenton ou photo-Fenton. Pour cela et dans cette partie, quatre différentes concentrations en H_2O_2 entre 0 et 10 mmol/L ont été étudiées pour évaluer l'efficacité de dégradation de l'ibuprofène à 10 mg/L en présence de matériau préparé avec un rapport molaire Ti/Fe optimal égale à 2. Les résultats de la cinétique ont été tracés sous forme de graphe et présentés dans la figure III-6.

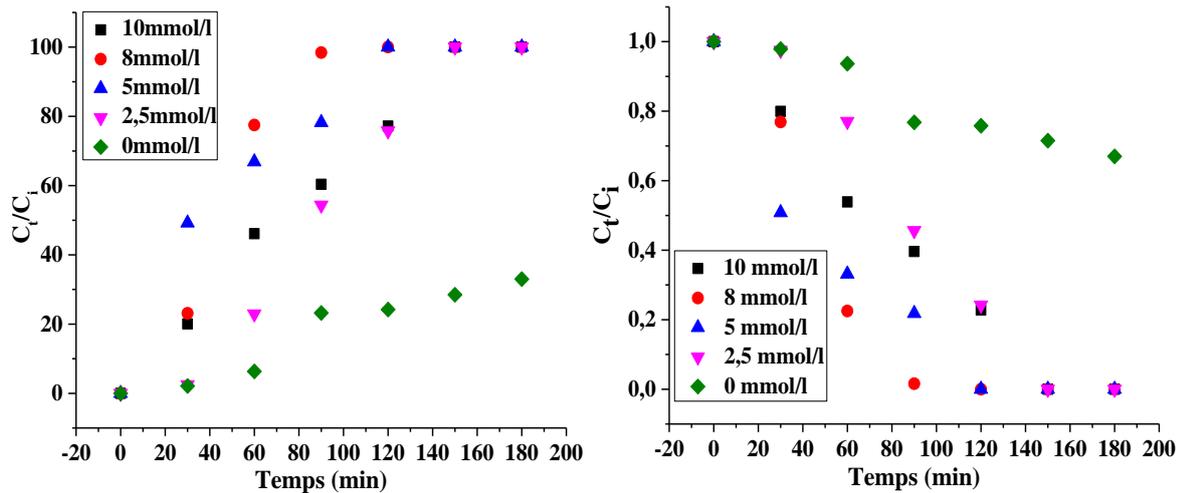


Figure III- 6: L'effet de concentration H_2O_2 sur (a) le taux de dégradation de l'ibuprofène et sur (b) la concentration restante en fonction du temps d'irradiation pour une concentration de 10 mg/L d'ibuprofène

a) *Modélisation de la cinétique*

La détermination de la valeur de la constante cinétique pour chaque rapport molaire est effectuée par le tracé de $\ln(C_t/C_i)$ en fonction du temps d'irradiation présenté dans la figure III- 7

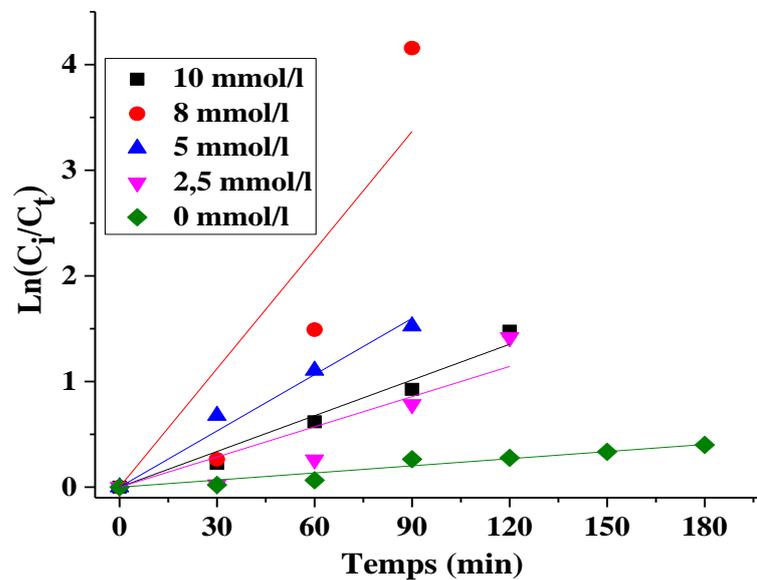


Figure III- 7: Modélisation de la cinétique de la photodégradation de l'ibuprofène par photo-Fenton en système hétérogène

Les paramètres cinétiques de la photodégradation de l'ibuprofène en fonction de concentration de H_2O_2 ont été déterminés à partir des tracés et regroupés dans le tableau III-2.

Tableau III.2 : Les paramètres cinétiques de la photodégradation de l'ibuprofène en fonction de concentration de H₂O₂

[H ₂ O ₂](mmol/l)	10	8	5	2,5	0
K _{app}	0,01127	0,03858	0,01775	0,00953	0,00225
R ²	0,9942	0,9494	0,9965	0,9534	0,9871

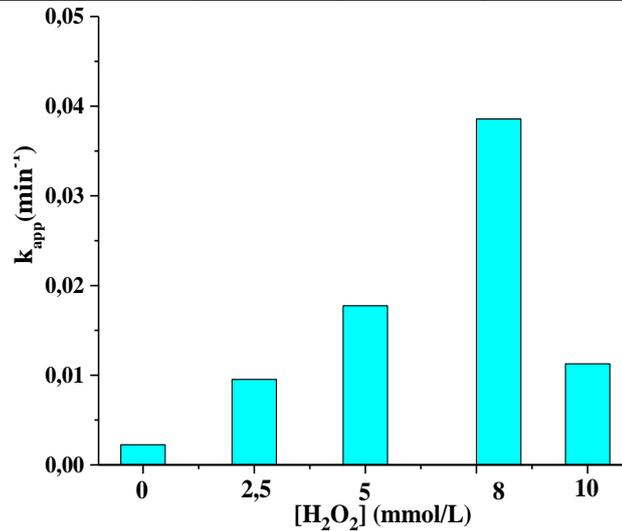


Figure III- 8: La constante de vitesse en fonction de [H₂O₂]

III-3-4 : L'effet de concentration initiale de l'ibuprofène sur sa dégradation

Afin de vérifier l'effet de la concentration initiale de l'ibuprofène, une étude, avec le matériau Ti/Fe = 2 ; a été réalisée à différentes concentrations initiales de l'ibuprofène variantes entre 10 mg/l et 50 mg/l avec une concentration optimale en H₂O₂ égale à 8 mmol/L.

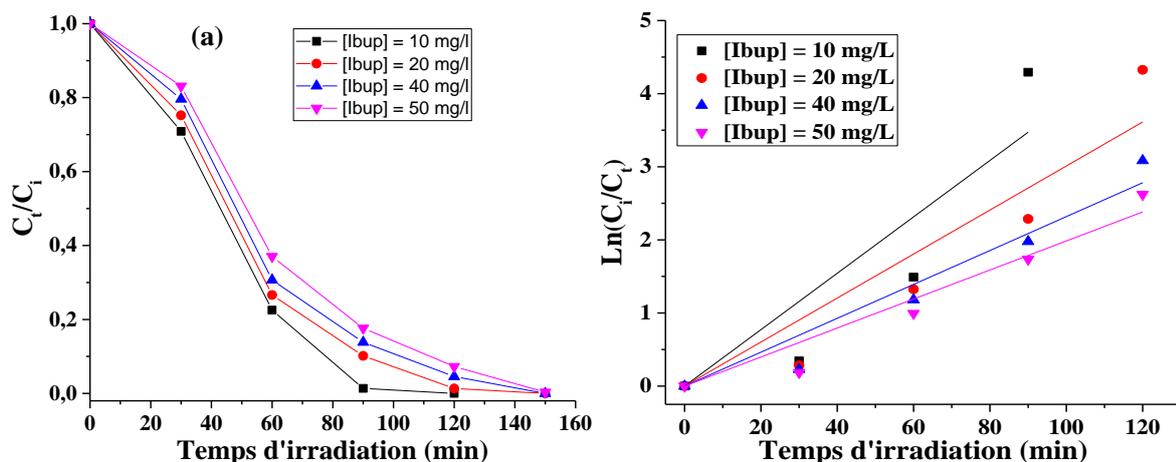


Figure III- 9 : L'effet de concentration [Ibuprofène]_i sur (a) le taux de dégradation de l'ibuprofène et sur (b) la concentration restante en fonction du temps d'irradiation pour une concentration de 8 mmol /L de H₂O₂

a) Modélisation de la cinétique de la photodégradation

La détermination de la valeur de la constante cinétique pour chaque rapport molaire est effectuée par le tracé de $\ln(C_i/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation présenté dans la figure III-10 :

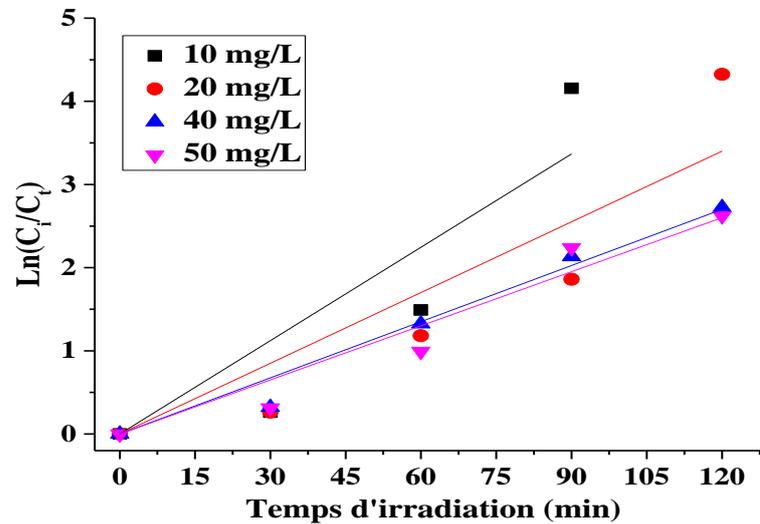


Figure III- 10: Modélisation de la cinétique de la photodégradation de l'ibuprofène par photo-Fenton en système hétérogène

A partir des tracés de la figure III-10, des valeurs de constante cinétique et celles de coefficient de corrélation ont été déterminées et regroupées dans le tableau III-2.

Tableau III- 2 : Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration d'ibuprofène

[Ibu] mg/l	10	20	40	50
K_{app}	0,03858	0,0301	0,02251	0,01985
R^2	0,9494	0,9580	0,9950	0,9887

Il en ressort du tableau III-2 que la constante de vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration de l'ibuprofène comme le montre la figure III-11. Il est évident que quand la quantité du polluant à dégrader augmente, la vitesse de dégradation diminue de plus les sous-produits de la dégradation devrait augmenter aussi ce qui entrainerait probablement un ralentissement de la cinétique.

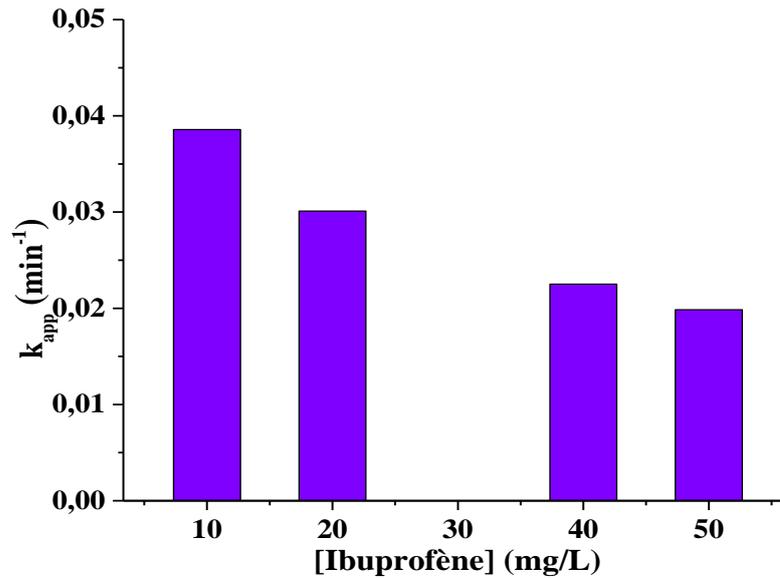


Figure III- 11: Evolution de la constante de vitesse de la photodégradation à différente concentration d'ibuprofène

III-4 : Effet de l'absence et de présence de H_2O_2

L'effet de H_2O_2 a été évalué pour les trois matériaux FeO, $FeO(TiO_2)_2$ et TiO_2 dans la photodégradation de l'ibuprofène à 10 mg/L et ce pour une concentration de 0 mmol/L (absence de H_2O_2) et pour 8 mmol/L (présence de H_2O_2) sous la lumière visible. Le résultat sous forme d'histogramme est présenté dans la figure III-12.

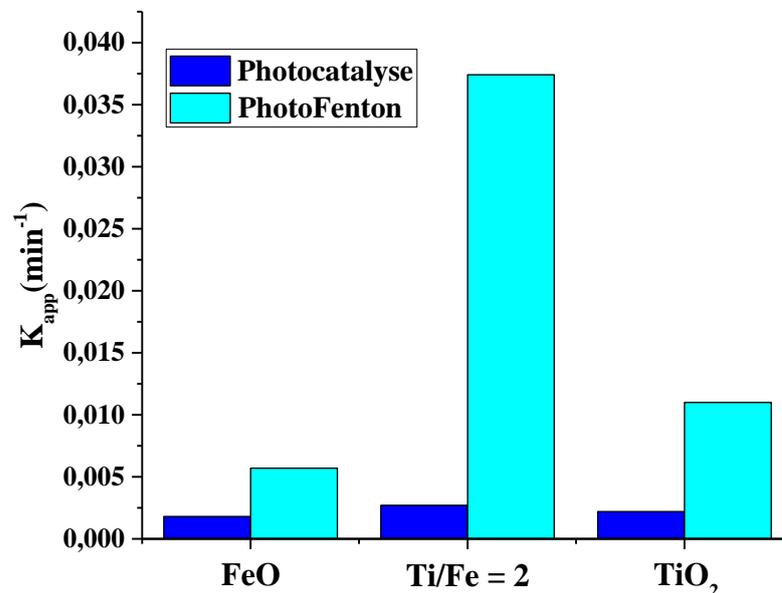


Figure III- 12°: Effet de l'absence et de présence de H_2O_2

Le procédé photo-Fenton montre une meilleure efficacité par rapport à la photocatalyse. Ceci est probablement dû à plusieurs raisons :

- Le caractère de l'ibuprofène (molécule transparente qui absorbe dans l'UV), absence de dégradation par photosensibilisation avec le photocatalyseur,
- Le procédé photo-Fenton en système hétérogène uniquement avec FeO malgré la présence de Fer n'est pas aussi efficace qu'on pourrait penser, probablement parce que la source lumineuse étant visible alors qu'il est connu que le photo-Fenton est efficace sous UV. De plus le FeO pourrait être un mauvais semi-conducteur, très probablement, par une forte recombinaison, de la paire e^-/h^+ .
- Il est aussi connu que le TiO₂ est très efficace sous UV, alors qu'ici sous l'irradiation visible, il exhibe une constante cinétique faible.

III-5 : L'effet de l'absence de la lumière sur la dégradation de l'ibuprofène (Procédé de Fenton hétérogène)

La question qu'on s'est posée est : est-ce que l'absence de la lumière donnera le même résultat qu'en sa présence ?

Pour répondre à cette question, l'étude de l'effet de l'absence de la lumière (Procédé de Fenton) a été menée en présence de matériau de rapport molaire Ti/Fe = 2 et en présence de H₂O₂ à 8 mmol/L et pour une concentration de l'ibuprofène égale à 10 mg/L. Le résultat de cette étude est présenté sous de graphe dans la figure III-13.

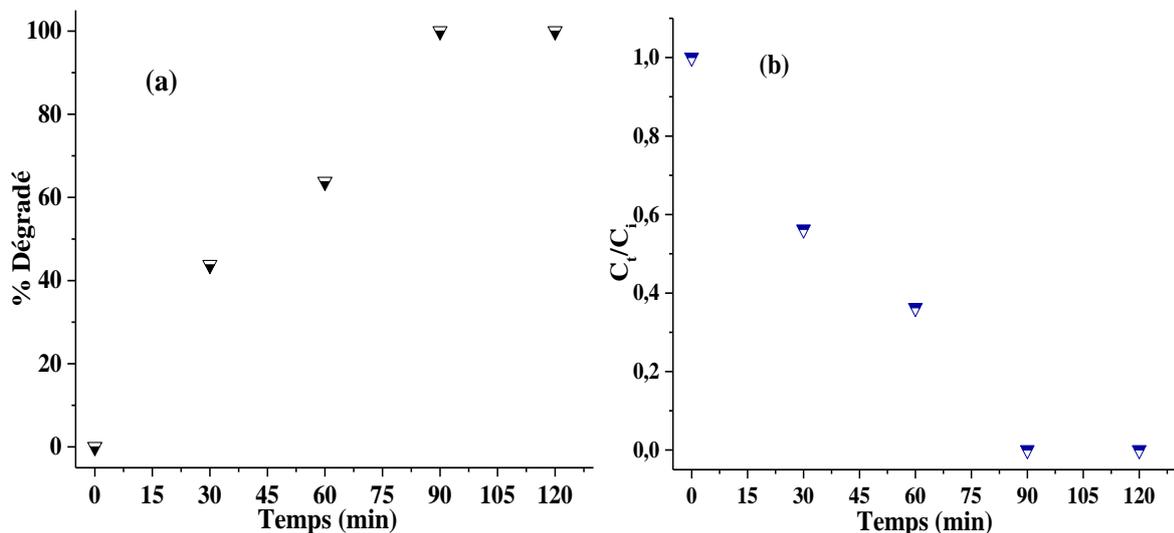


Figure III- 13: (a) le taux de dégradation de l'ibuprofène et (b) la concentration restante en fonction du temps par le procédé Fenton en système hétérogène pour une concentration de 10 mg/L d'ibuprofène

III-5-1. Modélisation de la cinétique de la photodégradation

La détermination de la valeur de la constante cinétique pour la réaction de Fenton est effectuée par le tracé de $\ln(C_i/C_f)$ en fonction du temps présenté dans la figure III-14.

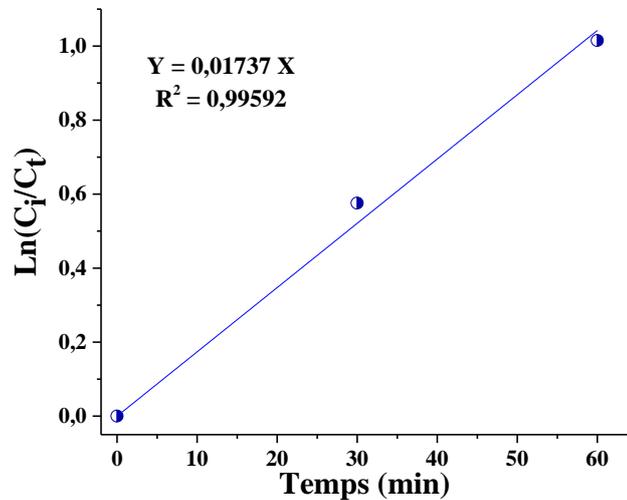


Figure III- 14: Modélisation de la cinétique de dégradation de l'ibuprofène par le procédé de Fenton en système hétérogène

III-6. Comparaison entre les trois procédés

L'efficacité entre les trois procédés Fenton, photo Fenton et photocatalyse est présenté sous forme de tracé d'histogramme dans la figure III-15. Il est clair qu'à partir du graphe que le procédé photo-Fenton est plus efficace que celui de Fenton et la photocatalyse. En effet, la dégradation de l'ibuprofène à 10 mg/L par le procédé photo-Fenton est 2,22 fois plus rapide que le procédé Fenton et 14,30 fois plus que la photocatalyse avec le matériau préparé par un rapport molaire de $Ti/Fe = 2$.

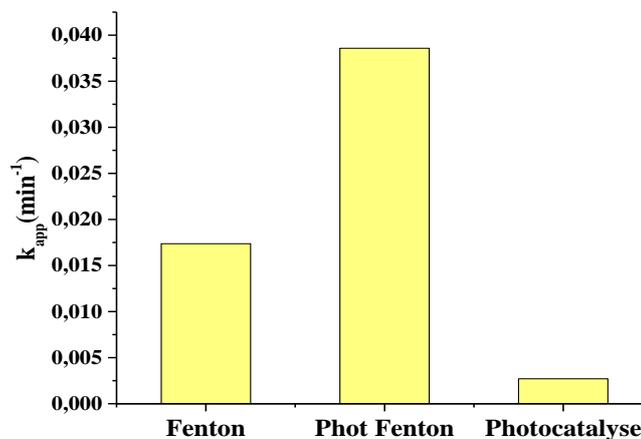


Figure III- 15 : Comparaison entre 3 procédés dans la dégradation de l'ibuprofène

Conclusion Générale

Ce manuscrit réunit un travail qui s'inscrit dans le cadre d'un thème de recherche d'un sujet de thèse sur la synthèse de catalyseur et de photocatalyseur pour une application environnementale.

Il s'agit de catalyseur de procédé de Fenton et photo-Fenton en système hétérogène, un oxyde de fer. Pour plus d'efficacité ce catalyseur l'oxyde de fer est associé à un autre photocatalyseur l'oxyde de titane capable de fonctionner sous la lumière visible. L'application environnementale des matériaux préparés est orientée dans la dégradation d'un polluant émergent il s'agit d'un polluant pharmaceutique largement utilisé, l'ibuprofène.

La synthèse de ce matériau a été réalisée par la méthode solvothermale à différent rapport molaire entre Ti et Fe. L'optimisation du rapport molaire a été effectuée dans la dégradation de l'ibuprofène par le procédé photo-Fenton c'est-à-dire en présence de H_2O_2 . Il en ressort de cette partie que le meilleur rapport molaire Ti/Fe correspond à 2.

L'étude a été poursuivie dans l'effet de la concentration en H_2O_2 avec le procédé photo-Fenton en présence de matériau de rapport molaire Ti/Fe égale à 2 dans la dégradation de l'ibuprofène à 10 mg/L. Pour cela, cinq concentrations ont été choisies (0 ; 2,5 ; 5 ; 8 et 10 mmol/L). Les résultats de cette étude ont montré que la concentration optimale était de 8 mmol/L pour une dégradation totale au bout de 60 min.

Ainsi, avec ces deux paramètres optimaux, l'étude de la dégradation de l'ibuprofène a été réalisée à différente concentration de l'ibuprofène en vue de déterminer les constantes de vitesse.

Et enfin, l'étude a été finalisée par une comparaison entre trois procédés, Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Le résultat a montré que le procédé photo-Fenton a donné de meilleurs résultats de dégradation de l'ibuprofène par rapport aux deux autres.

On peut espérer que le matériau synthétisé $FeO(TiO_2)_2$ peut être un très bon candidat comme catalyseur dans le procédé photo-Fenton dans la dégradation d'autres polluants bio-récalcitrants.

Références

- [1] Geneviève Wrobel et Louis Ponsolle, *Évolution de catalyseurs solides*, Éducation nationale (film pédagogique ancien).
- [2] J.C.Védrine. Méthodes expérimentales de caractérisation des catalyseurs industriels. *Revue de Physique Appliquée*, (1981), 16 (7), pp.373-386.
- [3] Cécile VANHA VERBEKE, *Catalyseurs* Université Joseph Fourier de Grenoble. (2012).
- [4] Jacques Angenault - *La Chimie - dictionnaire encyclopédique* - Dunod (1995) - ISBN 2-10-002497-3
- [5] A. Rosset. *Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en Photo-catalyse solaire. Thèse. Université de Perpignan, (2017).*
- [6] Francois Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-Francois Balis : Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires *Revue des sciences de l'eau* (2018).
- [7] N. Hadj Salah. Étude de la dégradation photo-catalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, (2012).
- [8] Litter M (1999). Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems, *Review Applied Catalysis B : Environmental.* . 23: 89-114.
- [9] Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(14) : p. 2664-2672.
- [10] Fujishima, A. and Zhang, X. Titanium dioxide photocatalysis : present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 2006. 9(5-6) : p. 750-760
- [11] K.M. Schindler, M. Kunst, Charge - carrier dynamics in titania powders, *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 8222-8226.

[12] Ambuludi S. L (2012). Étude cinétique mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Thèse doctorat. École Doctorale SIE. Université Paris-est.

[13] Pereira J. H.O.S., Vitor J. P. V., Maria T. B., Oscar G., Santiago E., Rui A. R. B (2011). Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*. 85 : 2732-2740

[14] Iboukhoulef H (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydations avancées basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu). Thèse de doctorat. Université Moloud Maamri. Tizi Ouzou

[15] Haddou M (2010). Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

[16] Sievers M (2011). Advanced oxidation processes, in *Treatise on Water Science*. P, Wilderer (Ed). Elsevier (ISBN : 978-0-444-53199-5). Chapter 4.13, Pages 377-408.

[17] Muñoz S. V. M (2003). Coupled Advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment. Thèse de doctorat N° 2785. Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne.

[18] Ambuludi S. L (2012). Étude cinétique mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Thèse doctorat. École Doctorale SIE. Université Paris-est

[19] Dalhatou S., application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries, Thèse de Doctorat, (2014) Université de Yaoundé, Cameroun.

[20] Muñoz S. V. M (2003). Coupled Advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment. Thèse de doctorat N° 2785. Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne.

[21] Chebli D (2012). Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse doctorat en sciences. La faculté de technologie. Université Ferhat Abbas.

[22] Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodriguez M (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. 36 : 1034– 1042.

[23] Dirany A (2010). Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement. Thèse de doctorat. École Doctorale SIE. Université Paris-est.

[24] Chebli D (2012). Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse doctorat en sciences. La faculté de technologie. Université Ferhat Abbas

[25] Iboukhoulf H (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydations avancées basés sur le système Fenton-like (H_2O_2/Cu). Thèse de doctorat. Université Moloud Maamri. Tizi Ouzou

[26] Litter M (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. The Handbook Environmental Chemistry. Part M. 2 : 325-366

[27] Ambuludi S. L (2012). Étude cinétique mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Thèse doctorat. École Doctorale SIE. Université Paris-est

[28] Hammami S (2008). Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat. Institut Francilien des Sciences Appliquées. Université Paris-Est.

[29] Litter M (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. The Handbook Environmental Chemistry. Part M. 2 : 325-366

[30] Rozasa O., David C., Mondaca M. A., Montserrat P-M., Héctor D. M (2010). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. Journal of Hazardous Materials. 177 : 1025-1030

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

[32] Hassan H., Hameed B.H (2011). Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. Chemical Engineering Journal. 171 : 912-918.

[33] Zepp R.G., Faust B.C., Hoigne J. (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide : the photo-Fenton reaction. Environ. Sci. Technol. 26 : 313-319.