



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

Chimie inorganique et environnement

Thème :

Elimination du rouge neutre par des procédés d'oxydation avancée

Présenté par

✱ M^r LAKHACHE BEN OMRAN

✱ M^r AOUADJI OUSSAMA

Soutenu le 17 novembre 2016 devant la commission du jury :

Présidente	Mme O. Belarbi	Maître de conférences « A » à l'université de Saida
Examineur	M ^r S. Daoudi	Maître assistant « B » à l'université de Saida
Examineur	M ^r B. Haddad	Maître assistant « A » à l'université de Saida
Encadreur	M ^{me} N. Elaziouti	Maître de conférences « B » à l'université USTO / MB
Co-encadreur	M ^r A. Elaziouti	Maître de conférences « B » à l'université de Saida

Année universitaire 2016/2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّةَ بَيْنَ
الَّذِينَ يَرْضَاهُ لِيُخْرِجَهُمْ
مِنَ الظُّلُمَاتِ إِلَى النُّورِ بِإِذْنِهِ
وَيَهْدِي لَهُمْ سَبِيلًا مُسْتَقِيمًا

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de traitement des eaux de département de Chimie, de l'université Dr Tahar Moulay.

Nous tenons à remercier tous les responsables de ce Laboratoire en collaboration avec les agents du magasin des produits chimiques et le magasin de verrerie.

Nous tenons à remercier tout d'abord notre encadreur, M^{me} Elaziouti nadjia, pour la direction de ce travail, nous remercions d'avoir mis à notre disposition son temps et sa compétence.

Ainsi que M^r Elaziouti Abdelkader qui nous a co-encadré.

Nous remercions vivement tous les enseignants de faculté des sciences qui nous ont encadrés durant notre cycle de formation.

A tous les membres de jury pour leurs critiques, remarques et contribution à l'amélioration de la qualité de ce travail.

Nous remercions nos collègues

Nous Remercions toutes les personnes qui de près ou de loin nous ont supportées, encouragés et aidés.

Elles sont nombreuses pour être toutes citées mais pas assez pour être oubliées ou remerciées pour toute l'aide et le soutien qu'elles nous ont apporté.

Merci à toutes et à tous

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,

A mes frères (hadj khalil, seddik et le petit : zakaria)

A ma sœur (kawthar).

A mes amis

*(boudali, aissa, karim, mohamed, amine, anas, ali Mohamed, ali sahki, hichem,
taki, mohamed, redwan, nouredine, aziz,).*

A tous l'équipe de travail de traitement et corrosion.

A tous l'équipe des arts martiaux

A tous l'équipe de: BAKER HUGES surtout :

hammami mourad et batraoui mostafa

A les profs de sport : brahim et abdelhak

A monsieur Allam Mohamed.

A tous ceux que j'aime.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma mère.

A la mémoire de mon père, que je n'oublierai jamais.

A mes frères et sœurs.

A ma petite famille :

(ma femme, mes enfants : Mohammed, Oussama, Yassine).

A tous l'équipe de GIPEC/Saida

A tous ceux que j'aime.



Liste des abréviations

POA	Procèdes d'Oxydation Avancés.
CeO ₂	oxyde de cerium
CP_2	poudre de polysage d'oxyde de cérium
RN	Rouge Neutre
OH·	Radical hydroxyle
E ⁰	potentiel d'oxydation
H ₂ O ₂	peroxyde d'hydrogène
η' (%)	Efficacité d'oxydation hétérogène
η (%)	Efficacité d'adsorption
O ₃	ozone
DCO	La demande chimique en oxygène
UV	ultraviolet
PH	
OSC	oxygene Storage capacity
TWC	Three ways catalysis
NO _x	les oxydes d'azote
d _{hkl}	distance réticulaire en (Å ⁰)
Å ⁰	ångström
n	ordre de réflexion
θ	Angle de Bragg de la raie considéré (en radian)
λ	Longueur d'onde.
D	absorbance ou densité optique de la solution
ε _λ	Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde (mol ⁻¹ L cm ⁻¹),
c	Concentration du milieu en substance absorbante (mol L ⁻¹)
l	Longueur du trajet optique dans le milieu absorbant.
C ₀	concentration initiale(t=0)
C ₆₀	concentration a (t=60min)
C _f	concentration du substrat a l'équilibre
K _{ap}	constante apparente de la cinétique de pseudo premier ordre
t _{1/2}	temps de demi-vie
D ₅₀	Diametre pour laquelle 50% des graines entre 1,2 et 1,7 (µm)
D ₁₀	Diametre pour laquelle 50% des graines inferieure 1,2 (µm)
D ₉₀	Diametre pour laquelle 50% des graines entre 1,7 et 10 (µm)
MEB	Microscopie électronique à balayage.
DRX	Diffraction de rayon X.
IRTF	Infra rouge à transformé de Fourier.
PH _{pcn}	PH a pointe charge nulle
R ²	Coefficient de régression

Liste des figures

Figure I-1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.	4
Figure I-2 : Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}]=10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$.	12
Figure I-3 : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique .	18
Figure II-1 : l'oxyde de cérium CeO_2 .	32
Figure II- 2 : Structure fluorine de la maille de la Cérite CeO_2	33
Figure II-3 :(a) Empilement cubique à face centrées de Ce^{4+} (blanc) avec 100% des sites Td occupés par O^{2-} (rouge) (b) autre représentation de la structure fluorine	33
Figure III-1 : Schéma de principe du diffractomètre RX	46
Figure III-2 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.	47
Figure III-3 : Structure moléculaire du colorant rouge neutre (RN)	49
Figure III-3 : Agitateur SpeedSafe™ HANNA.	50
Figure III-4 : pH-mètre HANNA pH 210	50
Figure III-5 : Spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240HIMAHIDZU	51
Figure III.6 : Centrifugeuse (EBA-Hetlich).	51
Figure IV-1 :Diffractogramme RX de la poudre de polissage CP-2	55
Figure IV-2 :Cliché MEB de la poudre de polissage PC-2 : a) Faible résolution ; b) Haute résolution	56
Figure IV-3 : Spectre IRTF de la poudre de polissage CP-2.	57
Figure IV-4 : Détermination du pH de point de charge nulle pH_{PCN} de la poudre de polissage CP-2	58
Figure IV-5 : La courbe d'étalonnage du colorant rouge neutre (RN)	59
Figure IV-6 : Effet du pH sur le spectre l'absorption UV-visible du colorant rouge neutre (RN) ($C_0=50\text{ mg/L}$ et $T=\text{ambiante}$).	61
Figure IV-7 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors de la réaction d'oxydation hétérogène aux différents volumes de H_2O_2 ($[\text{CP-2}]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RN}]=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,4$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'oxydation =80 min).	62
Figure IV-8 : Effet de volume de H_2O_2 sur l'efficacité d'oxydation hétérogène de PC-2 vis-à-vis de RN ($[\text{CP-2}]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RN}]=10\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1\text{ mL}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'oxydation =60 min).	62
Figure IV-9 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors de la réaction d'oxydation hétérogène aux différentes conditions de pH de la suspension ($[\text{CP-2}]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RN}]=10\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1\text{ mL}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'oxydation =80 min).	64

Figure IV-10 : Effet de pH de la suspension sur l'efficacité d'oxydation hétérogène de PC-2 vis-à-vis de RN ([CP-2]=0,5g/L, [RN]=10mg/L, [H ₂ O ₂] =1 mL, T=25 °C, temps d'oxydation =60 min).	64
Figure IV-11 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction d'oxydation hétérogène aux différentes conditions de pH de la suspension ([CP-2]=0,5g/L, [RN]=10mg/L, [H ₂ O ₂] =1 mL, T=25 °C, temps d'oxydation =120 min).	65
Figure IV-12 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors de la réaction d'oxydation hétérogène aux différentes concentrations initiales de RN ([CP-2]=0,5g/L, H ₂ O ₂ =1mL, pH=2, T=25 °C, temps d'oxydation =80 min).	67
Figure IV-13 : Effet de la concentration initiale de RN sur l'efficacité du procédé d'oxydation Fenton hétérogène ([CP-2]=0,5g/L, [H ₂ O ₂] =1 mL, pH=2, T=25 °C, temps d'oxydation =60 min).	67
Figure IV-14. Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction d'oxydation hétérogène aux différentes concentrations initiales de RN ([CP-2]=0,5g/L, [H ₂ O ₂] =1 mL, pH=2, T=25 °C, temps d'oxydation =120 min).	68
Figure IV-15 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors du procédé d'oxydation Fenton hétérogène à différentes concentrations massiques de CP-2 ([RN]=10 mg/L, H ₂ O ₂ =1mL, pH=2, T=25 °C, temps d'oxydation =120 min).	69
Figure IV-16 : Effet de la concentration massiques de CP-2 sur le procédé d'oxydation Fenton hétérogène ([RN]=10 mg/L, H ₂ O ₂ =1mL, pH=2, T=25 °C, temps de contact =60 min).	70
Figure IV-17 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors du procédé d'oxydation Fenton hétérogène à différentes températures du système ([CP-2]=0,5 g/L, [RN]=10 mg/L, H ₂ O ₂ =1mL, pH=2, temps de contact =160 min).	72
Figure IV-18: Effet de la température du système sur le procédé d'oxydation Fenton hétérogène ([CP-2]=0,5 g/L, [RN]=10 mg/L, H ₂ O ₂ =1mL, pH=2, temps de contact =60 min).	72
Figure IV-19 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction d'oxydation hétérogène aux différentes températures du système ([CP-2]=0,5g/L, [RN]=10 mg/L, [H ₂ O ₂] =1 mL, pH=2, temps de contact =160 min).	73
Figure IV-20 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors du procédé d'oxydation Fenton hétérogène à différentes masses de NaCl ([CP-2]=0,5g/L, [RN]=10 mg/L, H ₂ O ₂ =1mL, pH=2, T=25 °C et temps d'oxydation =60 min)	74
Figure IV-21: Effet de la masse de NaCl sur le procédé d'oxydation Fenton	75

hétérogène ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10\text{ mg/L}$, $H_2O_2=1\text{ mL}$, $pH=2$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ et temps d'oxydation =60 min).

Figure IV-22 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction d'oxydation hétérogène aux différentes masses de NaCl ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10\text{ mg/L}$, $H_2O_2=1\text{ mL}$, $pH=2$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ et temps d'oxydation =120 min). **75**

Figure IV-23 : Evolution temporelle de la concentration réduite de RN lors de la dégradation de RN par les différents procédés de traitement ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10\text{ mg/L}$, $H_2O_2=1\text{ mL}$, $pH=2$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ et temps d'oxydation =60 min). **77**

Figure IV-24: Efficacité des procédés de traitement sur la dégradation de RN ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10\text{ mg/L}$, $H_2O_2=1\text{ mL}$, $pH=2$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ et temps de contact =60 min). **77**

Figure IV-25 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation de RN par différents procédés de traitement ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10\text{ mg/L}$, $H_2O_2=1\text{ mL}$, $pH=2$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ et temps de contact =120 min). **78**

Liste de tableaux :

Tableau I-1: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	04
Tableau I-2 : Constantes de vitesse de réaction des $\cdot\text{OH}$ avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.	06
Tableau I-3 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes.	11
Tableau II-1 : Les données cristallographiques de CeO_2 .	35
Tableau II-2 : Propriétés physiques du CeO_2 .	36
Le tableau III-1 : les caractéristiques des différents réactifs.	48
Tableau III-3 : Caractéristiques du colorant rouge neutre (RN)	49
Tableau IV-1 : Les paramètres structuraux de la poudre de polissage CP-2	56
Tableau IV-2: Données expérimentales : pH initial (pH_i), pH final (pH_f) et $\Delta\text{pH}=(\text{pH}_i-\text{pH}_f)$ pour la détermination du pH de point de charge nulle pH_{PCN} de la poudre de polissage CP-2	58
Tableau IV-3 : Valeurs de l'absorbance obtenues avec différentes concentrations en colorant rouge neutre (RN) pour le traçage de la courbe d'étalonnage.	59
Tableau IV-4 : Résultats expérimentaux du procédé d'oxydation Fenton hétérogène : système RN/ CP-2 / H_2O_2 à différents volumes de peroxyde d'hydrogène ($[\text{CP-2}]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RN}]=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,4$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'oxydation =120 min).	61
Tableau IV-5: Les paramètres cinétique lors de la réaction d'oxydation hétérogèneaux différentes conditions de pH de la suspension ($[\text{CP-2}]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RN}]=10\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1\text{ mL}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, temps de contact =120 min).	65
Tableau IV-6 : Les paramètres cinétiques de la décoloration de RN lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentrations initiales de RN ($[\text{CP-2}]=0,5\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1\text{mL}$, $\text{pH}=2$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, temps de contact =120 min).	68
Tableau IV-7 : Résultats expérimentaux du procédé d'oxydation Fenton hétérogène : système RN/ CP-2 / H_2O_2 à différentes concentrations massiques m/v de CP-2($[\text{RN}]=10\text{ mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1\text{mL}$, $\text{pH}=2$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'oxydation =60 min).	70
Tableau IV-8: Les paramètres cinétique de la dégradation de RN lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes températures du système ($[\text{CP-2}]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RN}]=10\text{ mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1\text{mL}$, $\text{pH}=2$, temps d'oxydation =60 min).	73
Tableau IV-9: Les paramètres cinétique de la dégradation de RN lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes masses de NaCl ($[\text{CP-2}]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RN}]=10\text{ mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1\text{mL}$, $\text{pH}=2$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ et temps d'oxydation =120 min).	76
Tableau IV-10: Les paramètres cinétique de la dégradation de RN dégradation de RN par les	78

différents procédés de traitement ($[\text{CP-2}] = 0,5 \text{ g/L}$, $[\text{RN}] = 10 \text{ mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mL}$, $\text{pH} = 2$, $T = 25$ °C et temps de contact = 120 min).

Sommaire

Sommaire

Lise des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les POA

Introduction	Error! Bookmark not defined.
I. Les Procédés d'oxydation avancés (POA)	Error! Bookmark not defined.
I-1. RÉACTIVITÉ DES RADICAUX HYDROXYLES :	Error! Bookmark not defined.
I-2. CONSTANTES CINÉTIQUES DE RÉACTIONS ENTRE LES •OH ET LES COMPOSÉS ORGANIQUES :	Error! Bookmark not defined.
I-3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES :	Error! Bookmark not defined.
I-4. GÉNÉRATION DES RADICAUX •OH: PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE	Error! Bookn
I-4-1. Procédé d'ozonation	Error! Bookmark not defined.
I-4-2. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) :	Error! Bookmark not defined.
I-4-3. Procédés photochimiques homogènes :	Error! Bookmark not defined.
I-4-4. Photocatalyse hétérogène avec TiO_2	Error! Bookmark not defined.
I-4-5. Sonolyse (irradiation par les ultrasons) :	Error! Bookmark not defined.
I-4-6. Méthodes électrochimiques :	Error! Bookmark not defined.
I-4-7. Plasma non thermique :	Error!

Bookmark not defined.

Références bibliographiques.....22

Chapitre II : Généralités sur l'oxyde de cérium

Généralité sur l'oxyde de cérium	Error! Bookmark not defined.
I-Introduction	Error! Bookmark not defined.
II-Généralités sur le cérium.....	Error! Bookmark not defined.
III Caractéristiques et propriétés de l'oxyde de cérium.....	Error! Bookmark not defined.
III-1 Propriétés structurales	Error! Bookmark not defined.
III-2-Propriétés physiques	Error! Bookmark not defined.
III-3 Propriétés catalytiques	Error! Bookmark not defined.
IV Applications	Error! Bookmark not defined.
IV-1 Décoloration des verres.....	Error! Bookmark not defined.
IV-2 Abrasive	Error! Bookmark not defined.

IV-3 Filtre ultraviolet	Error! Bookmark not defined.
IV-4 Utilisations industrielles des nanoparticules d'oxyde de cérium.....	Error! Bookmark not defined.
V Méthodes d'élaboration d'oxydes de cérium pur et substitué	Error! Bookmark not defined.
V-1 Réaction à l'état solide	Error! Bookmark not defined.
V-2 Procédé « Sol-Gel »	Error! Bookmark not defined.
V-3 Méthode co-précipitation	Error! Bookmark not defined.
Références bibliographiques.....	40

Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

Chapitre III :	Error! Bookmark not defined.
III.1. Introduction	45
III-2 Caractérisation.....	45
III-2-1 Diffraction des Rayons X.....	45
III-2-2 Microscopie électronique à balayage	Error! Bookmark not defined.
III-2-2-1 Principe.....	46
III-2-3- Spectroscopie UV-visible	47
III-2-4 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier.....	48
III-3 Tests d'oxydation hétérogène.....	48
III-3-1 Réactifs	48
III-3-1 Substrat : Le rouge neutre.....	49
III-4 Matériels :	50
III-4-1 L'agitateur magnétique	50
III-4-2 pH mètre	50
III-4-3 Analyse par spectrophotométrie UV/visible	50
III-4-4 Centrifugeuse.....	51
III-5 Méthodes expérimentales.....	51
III-5-1 Préparation d'une solution mère de RN.....	51
III-5-2 Courbe d'étalonnage.....	52
III-5-3 Cinétique d'adsorption du colorant.....	52
III-5-4 Cinétique de l'oxydation hétérogène (Fenton hétérogène).....	52
III-5-5 Modélisation	53
Références bibliographiques	

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV-1 Origine de l'oxyde de cérium utilisée.....	54
IV-2 Caractérisation de poudre de polissage CP-2.....	54
IV-2-1Caractéristiques données par le fournisseur.....	54

IV-2-2Analyse par DRX.....	55
IV-2-3 Analyse par MEB.....	56
IV-2-4 Analyse par IRTF.....	57
IV-2-5Point de charge nulle (pH_{PCN}).....	57
IV- 3 Etude paramétrique de l'oxydation hétérogène de RN.....	59
IV-3-1 Courbe l'étalonnage	59
IV-3-2 Effet du pH sur le spectre d'absorption UV-visible du colorant RN.....	59
IV- 3-3-Effet de H_2O_2	60
IV-3-4 Effet pH de la solution sur l'efficacité d'oxydation hétérogène de CP-2.....	62
IV-3-5 Effet de la concentration initiale du colorant RN.....	66
IV-3-6 Effet de la concentration massique de CP-2.....	68
IV-3-7 Effet de la température du système.....	71
IV-3-8 Effet de la force ionique.....	73
Etude comparative.....	76
Conclusion générale	82

Introduction générale

La science des matériaux a pour but d'étudier les relations entre les différentes structures et leurs propriétés [1]. Les spécialistes des sciences appliquées sont tous confrontés à des problèmes technologiques complètement nouveaux et de plus en plus complexes. De ce fait, les recherches effectuées dans différents types de laboratoires ont progressé rapidement ces dernières décennies et ont permis de mettre au point un certain nombre de matériaux répondant à des exigences strictement définies et de plus en plus sévères.

Parmi les matériaux qui peuvent présenter des propriétés remarquables nous trouvons notamment l'oxyde de cérium (CeO_2). Son intérêt repose sur la grande mobilité de ses atomes d'oxygènes et sur ses propriétés exceptionnelles telles que son aptitude d'agir comme un réservoir oxydo-réducteur d'oxygène et sa non-stœchiométrie. L'oxyde de cérium présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques (catalyse dite « trois voies », verres et céramique, abrasive, filtre ultraviolet, capteur des gaz, environnement et développement rurales).

Dans un contexte lié à l'environnement, l'implication de nouveaux solides dans le traitement des polluants issus des effluents industriels dans la transformation des métaux, de l'industrie de la pâte à papier, du prétraitement ou la teinture de textile et la tannerie, porte un intérêt souhaité à notre environnement. Ces composantes actives sont chargées en produits chimiques très toxiques qui sont dans leurs grandes parties récalcitrantes et non biodégradables. La détermination des voies réactionnelles de dégradation de polluants organiques et inorganiques en milieu aqueux par les systèmes oxydants est un objectif de nombreuses équipes de recherche. La prise en conscience des opinions publiques et des dirigeants de l'importance de notre environnement mène à la mise en place de normes toujours plus sévères et des textes promulgués. Dans ce sens, l'Algérie à l'instar des autres pays du monde est dotée d'un décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Ces textes obligent tous les industriels à réduire fortement les effluents trop chargés. Ainsi chaque industriel est tenu d'appliquer les meilleures techniques disponibles.

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces POA sont abondamment étudiés, en particulier l'ozonation, la sonolyse, la photocatalyse et les oxydations Fenton et photo-Fenton. L'objectif fondamental de ce travail est de développer un procédé durable, économiquement viable, avec le moins de répercussions environnementales possibles.

Nous avons opté pour l'oxydation hétérogène d'un colorant synthétique sur une poudre d'oxyde de cérium CeO_2 commerciale en présence de particules de fer ce qui permet une récupération aisée du catalyseur, et devrait réduire la pollution au fer dissous. L'autre grand avantage potentiel serait de pouvoir éviter

l'acidification du milieu et sa neutralisation ultérieure, si on met en œuvre des catalyseurs au fer actifs au pH naturel de l'effluent.

Ce manuscrit s'articulera autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée (POA), un accent particulier étant mis sur l'oxydation hétérogène. Le chapitre II présente une synthèse détaillée sur l'oxyde de cérium CeO_2 et ses propriétés électroniques et catalytiques. Nous présentons dans le chapitre III l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis de caractériser notre matériau considéré dans cette étude, à savoir : DRX, IRTF et MEB.

La réactivité d'oxydation hétérogène a été mise en évidence grâce à un protocole expérimental permettant l'optimisation de différents paramètres opératoires.

Pour conclure notre travail, une synthèse des résultats acquis est proposée.

Références

[1] D.W.Callister . Science et génie des matériaux, 5^{eme} édition. DUNOD, p2 (2001).



Chapitre I :

Les procédés d'oxydation avancée

Introduction

La conséquence des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus étroites ces dernières années ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement de l'eau telle que les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Les POA ont été proposés pour diminuer la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques.

Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O .

Dans cette partie, nous allons présenter les principaux procédés d'oxydation avancée qui ont été appliqués pour la dépollution de plusieurs eaux usées industrielles.

I. Les Procédés d'oxydation avancés (POA)

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour *Advanced Oxidation Process*). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$. En effet, le radical $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

Le **tableau I-1** résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

Chapitre I: Les procédés d'oxydation avancée

Tableau I-1: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [01].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\cdot\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à 10^{10} $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - 10^{10} $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ [02,03]. Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la **Figure I-1**.

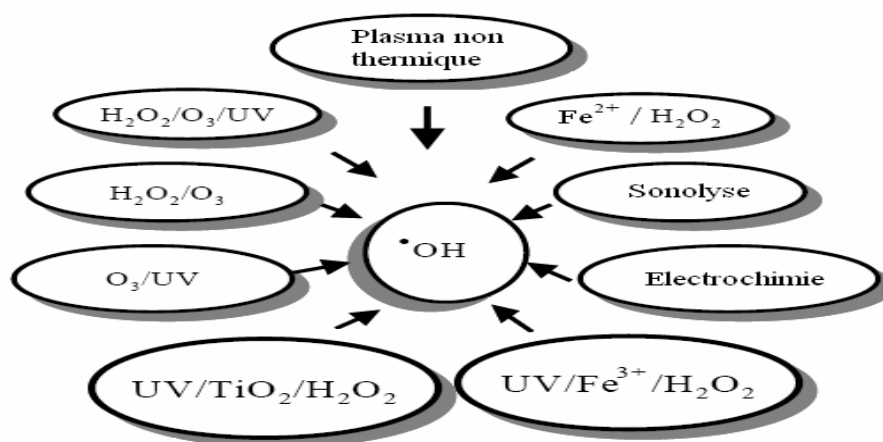


Figure I-1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Les POAs peuvent être rassemblés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles: chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique,...

Le rendement de ces procédés dépend de nombreux éléments tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\cdot\text{OH}$ par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ et $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, respectivement) [04].

I-1. RÉACTIVITÉ DES RADICAUX HYDROXYLES

Le radical hydroxyle est une espèce très réactive, comprend un électron non apparié. Il possède un caractère électrophile [05]. C'est un acide faible. Son pKa est égal à 11,9 dans le couple $\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$. Il se trouve sous forme de $\cdot\text{OH}$ à pH acide et neutre. Le couple redox ($\cdot\text{OH}$, $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène (**Tableau I-1**). Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm [02]. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [06]. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques [07]. En milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 11,9$), ils sont convertis en leur base conjuguée $\text{O}^{\cdot-}$ (**réaction I-1**).



Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction [08]:

- ✓ *Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):*
- ✓ *Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation):*
- ✓ *Par transfert d'électrons (oxydoréduction):*

I-2. CONSTANTES CINÉTIQUES DE RÉACTIONS ENTRE LES $\cdot\text{OH}$ ET LES COMPOSÉS ORGANIQUES :

La valeur de la constante cinétique de réaction du radical $\cdot\text{OH}$ sur des composés organiques est généralement comprise entre $10^6 - 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ comme il est indiqué sur le **Tableau I-3**.

Composé	Substituant	$k_{(\bullet\text{OH})}$ ($\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$)
Benzène	-H	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	-Cl	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	-NO ₂	$3,9 \times 10^9$
Aniline	-NH ₂	15×10^9
Acide benzoïque	-COOH	$4,3 \times 10^9$
Phénols	-OH	14×10^9
Acide oxalique	-	$1,4 \times 10^6$
Acide formique	-	$1,3 \times 10^8$
Acide acétique	-	2×10^7

Tableau I-2 : Constantes de vitesse de réaction des $\bullet\text{OH}$ avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.

Compte tenu de la forte réactivité du radical $\text{HO}\bullet$ sur de nombreuses classes de composés organiques, il se comporte comme un réactif oxydant très peu, voir non sélectif [09]..

I-3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES :

La cinétique de la réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques (Réaction d'initiation) est régie par une loi cinétique d'ordre 2 selon la **réaction I-10** :



Avec S le substrat organique et R le radical obtenu par déshydrogénation de S. La constante de vitesse de cette réaction peut être déterminée par la méthode de cinétique compétitive en mettant en compétition le substrat de constante k_S à déterminer avec un composé de référence M dont la constante cinétique est connue [10]. Dans le cas où l'on admet que la dégradation des deux composés S et M ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les **équations I-11** et **I-12** ci-dessous :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_s [\text{HO}\bullet][S] \quad (\text{I-11})$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_M [\text{HO}\bullet][M] \quad (\text{I-12})$$

Chapitre I: Les procédés d'oxydation avancée

En appliquant l'état quasi-stationnaire pour la concentration des radicaux hydroxyles, les **équations I-11** et **I-12** s'écrivent respectivement:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{S(app)}[S] \quad \text{avec } k_{S(app)} = k_S [HO^*] \quad (\text{I-13})$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{M(app)}[M] \quad \text{avec } k_{M(app)} = k_M [HO^*] \quad (\text{I-14})$$

L'intégration des **équations (I-13)** et **(I-14)** donne:

$$\text{Ln} \frac{[S]_0}{[S]_t} = k_{S(app)} t \quad (\text{I-15})$$

$$\text{Ln} \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_{M(app)} t \quad (\text{I-16})$$

Si la dégradation de M et S ne résulte que d'une attaque par le radical hydroxyle, les vitesses relatives de disparition de M et S sont alors décrites par l'équation de cinétique compétitive qui s'obtient par le rapport des **équations I-15** et **I-16** :

$$\text{Ln} \frac{[S]_0}{[S]_t} = \frac{k_S}{k_M} \times \text{Ln} \frac{[M]_0}{[M]_t} \quad (\text{I-17})$$

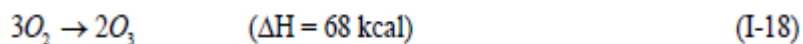
La constante k_M étant connue, la pente du graphe $\text{Ln} ([S]_0/[S]_t)$ en fonction de $\text{Ln}([M]_0/[M]_t)$ permet la détermination de k_S . C'est la méthode qui a été utilisée dans cette étude pour déterminer les constantes de vitesse de l'oxydation des composés organiques étudiés par les radicaux hydroxyles.

I-4. GÉNÉRATION DES RADICAUX $\cdot OH$: PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

I-4-1. Procédé d'ozonation

I-4-1-1. L'ozonation simple (O_3)

L'ozone a été aperçu en 1839 par C. F. Schomben. C'est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire [11]; ainsi, son temps de demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 12 h [12]. Toutefois, sa décomposition est accélérée lorsque par l'augmentation température, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air [13]. L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de formation est la suivante:



Par conséquent, une énergie de 34 kcal est nécessaire pour la production d'une mole d'ozone. La voie la plus courante de génération de l'ozone est celle par décharge électrique dans un plasma froid [14]. Il se produit alors les réactions suivantes:



L'ozone peut être produit, soit à partir d'oxygène pur, soit à partir d'air (éventuellement enrichi en oxygène) avec un rendement d'environ deux fois plus faible. Par ailleurs, l'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20 °C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min [12]. Peleg [11] a proposé la réaction suivante pour rendre compte de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse:



L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [15-16-17]:

- 1- une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques,
- 2- une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [18-21]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [22].

Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques [18,21]. De plus, l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O_3 dans l'eau (environ 10^{-4} mol L^{-1} à 20 °C [23]) et par son transfert de masse assez lent.

I-4-1-2. Peroxonation (O_3/H_2O_2)

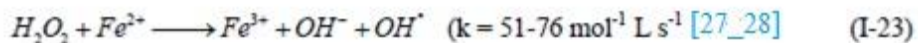
Les projets études précédents ayant montré que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO_2^- Base conjuguée du peroxyde d'hydrogène. En conséquence la décomposition d' O_3 en présence de H_2O_2 conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'**équation I-22**. Pour cette raison, le couplage O_3/H_2O_2 , plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux.



En outre, Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est bornée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, présence des réactions parasites consommant les HO^\bullet et le type de polluant [24]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

I-4-2. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) :

L'augmentation du pouvoir oxydant du H_2O_2 en présence de l'ion Fe^{2+} (réactif de fenton) a été observée en 1894 Fenton [25] en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [26] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton:



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



Cette seconde réaction est cinétiquement nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser. Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss [26] ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela,

Chapitre I: Les procédés d'oxydation avancée

ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:



Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle FeO_2^+ , formé d'après la **réaction I-27** [29-30]:



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu. Par ailleurs, de nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton ; une liste limitée des réactions résumant le mécanisme du système Fenton est présentée dans le **Tableau I-3**. Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel élucidé. De nos jours, le réactif de Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2) est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des composés organiques toxiques non biodégradables et réfractaires (effluents agricoles et industriels, phénols, colorants, rejets d'explosifs etc....) mais aussi des sols pollués.

Tableau I-4 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes [31].

Réaction	k (mol ⁻¹ L s ⁻¹)	Eq.
<i>Initiation:</i>		
$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$	55	I-23
<i>Catalyse : régénération du fer (II):</i>		
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+$	$3,1 \times 10^{-3}$	I-24
$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	2×10^4	I-28
$Fe^{3+} + O_2^{\cdot -} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	5×10^7	I-29
<i>Propagation:</i>		
$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot}$	$3,3 \times 10^7$	I-25
$HO_2^{\cdot} \rightarrow H^+ + O_2^{\cdot -}$	$1,6 \times 10^5$	I-30
$RH + OH^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + H_2O$	10^7-10^9	I-31
$ArH + OH^{\cdot} \rightarrow ArHOH^{\cdot}$	10^8-10^{10}	I-32
<i>Inhibition:</i>		
$Fe^{2+} + HO^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$4,3 \times 10^8$	I-33
$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,2 \times 10^6$	I-34
$Fe^{2+} + O_2^{\cdot -} + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,0 \times 10^7$	I-35
$O_2^{\cdot -} + HO_2^{\cdot} + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$9,7 \times 10^7$	I-36
$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,3 \times 10^5$	I-37
$HO_2^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2$	$7,1 \times 10^9$	I-38
$O_2^{\cdot -} + HO^{\cdot} \rightarrow OH^- + O_2$	$1,0 \times 10^{10}$	I-39
$O_2^{\cdot -} + HO^{\cdot} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$9,7 \times 10^7$	I-40
$HO^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O_2$	$5,2 \times 10^9$	I-41

Tableau I-3 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes [31].

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont : le pH [32-34], la concentration de Fe²⁺ [35-36], la concentration de H₂O₂ [37-38], la concentration initiale des polluants [39] et la température [40-41]. Nous allons expliquer brièvement l'effet de pH et concentration initiale en réactifs (Fe²⁺ et H₂O₂) :

I-4-2-1. Effet du pH :

Le procédé Fenton et les procédés reliés (photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) fonctionnent de manière optimale pour les valeurs de pH autour de 3 [42]. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions

ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH 2,5 ; l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes [43] :

1. formation de complexes ferreux (**Figure I-2**),
2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $\cdot\text{OH}$ par H_2O_2 :



3. inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :

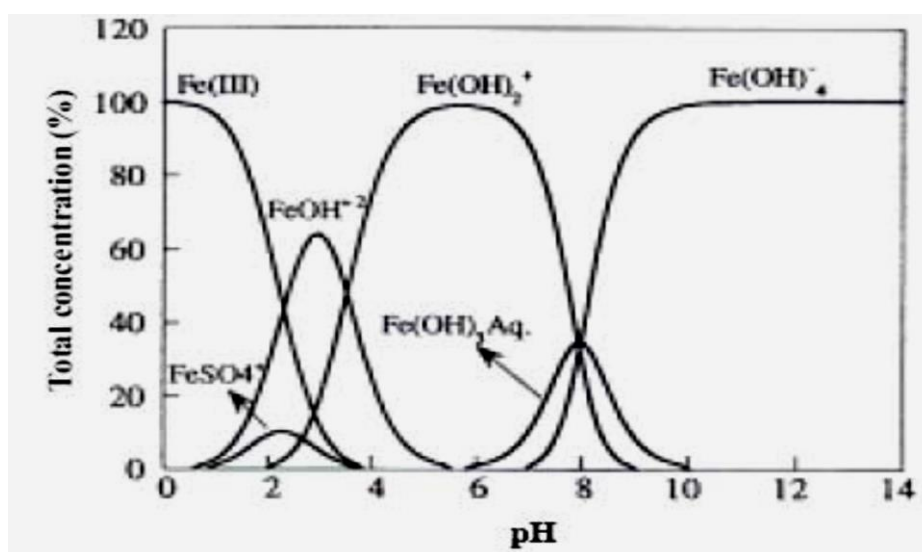


Figure I-2: Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}]=10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ [44].

I-4-2-2. Influence de la concentration du catalyseur

Il a été démontré dans de nombreuses études [45,46], qu'une forte concentration de catalyseur, notamment de Fe^{3+} , dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (**réaction I-33**) entre $\cdot\text{OH}$ et Fe^{2+} [10].



Guivarch a montré qu'une faible concentration de fer favorisait la dégradation de l'azobenzène, de l'acide salicylique et de la malachite green, lors de leur minéralisation par le procédé électro-Fenton.

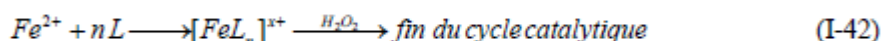
I-4-2-3. Influence du rapport des réactifs $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$:

Le rapport de concentration des réactifs, $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. Edelahi [47] a montré que l'augmentation du taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton reste liée à une

Chapitre I: Les procédés d'oxydation avancée

augmentation du rapport R et celle de la concentration du catalyseur. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

Le procédé Fenton a un inconvénient majeur, particulièrement quand la minéralisation complète des polluants organiques est le but du traitement. En effet, les intermédiaires carboxyliques ne peuvent pas être dégradés et les acides carboxyliques et dicarboxyliques (L) sont connus pour former des complexes stables avec le fer, empêchant toutes autres réactions avec le peroxyde. Par conséquent, le cycle catalytique du fer s'arrête avant que la minéralisation totale soit accomplie:



I-4-3. Procédés photochimiques homogènes :

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton.

I-4-3-1. Photolyse directe UV :

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse. Le composé oxydé par la photo-excitation initiale (**Equation I-43**) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (**réaction I-44 et I-45**). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [48].

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

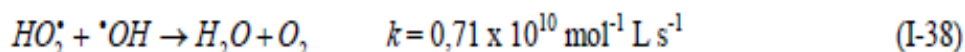
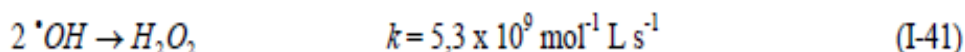
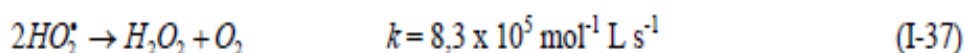
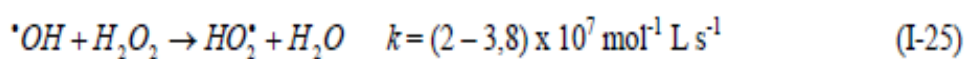


I-4-3-2. Photolyse de H_2O_2

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles. Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H_2O_2 , ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux $\cdot OH$ formés par photon absorbé [49, 50]:



Cette production efficace et rapide de radicaux $\cdot OH$ permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



En revanche, le coefficient d'absorption molaire de H_2O_2 est assez faible dans la région de l'UV ($18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en $\cdot OH$ est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il y a la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la **réaction I-25**. Behnajady *et al.* [51] ont montré que la combinaison des rayonnements UV avec H_2O_2 améliore la dégradation de l'Acide Orange.

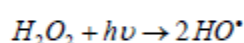
De plus, le pH de l'eau à traiter doit être contrôlé pour éviter la formation de précipités, susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV. Enfin, si l'eau brute comporte des particules en suspension ou des composés colorés, un prétraitement sera nécessaire pour les éliminer avant la photolyse, sinon l'efficacité de celle-ci sera réduite. Par conséquent, d'un point de vue économique, il peut être plus avantageux dans certains cas de considérer le procédé UV/ H_2O_2 comme une étape de prétraitement, dont la finalité est l'augmentation de la biodégradabilité en vue d'une biodégradation ultérieure.

I-4-3-3. Photolyse de O_3

L'ozonation combinée au rayonnement UV (la peroxonation) est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a homolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315$ nm) :



Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de H_2O_2 , soit par photolyse de H_2O_2 :



(I-49)

L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [52]. De plus, son application aux eaux très chargées en particules ou composés colorés est délicate, en raison de la moindre efficacité de l'irradiation UV.

I-4-3-4. Photo-peroxonation $O_3/UV/H_2O_2$:

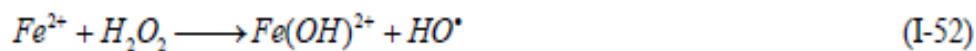
Trapido *et al.* [53] ont montré que la combinaison de l'ozone avec le système UV/ H_2O_2 est plus efficace pour la dégradation que l'ozonation simple ou UV/ H_2O_2 .

Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O_3 dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

I-4-3-5. Photo-Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ (photocatalyse homogène) :

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe^{2+} à partir de la photolyse du Fe^{3+} . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique (Fe^{2+}/H_2O_2) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le Fe^{2+} initial est remplacé par du Fe^{3+} en quantités catalytiques. Dans les conditions optimales de pH (aux alentours de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)_2^+$.

L'irradiation UV ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système permet de générer *in situ* le Fe^{2+} , qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le Fe^{3+} dans le milieu et le cycle reprend:



La vitesse de la photo-réduction de Fe^{3+} ainsi que la vitesse de production du radical $\cdot OH$ dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité.

La production des $\cdot OH$ à la fois par la photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du procédé. Par contre, la contribution de la photolyse de H_2O_2 est négligeable [56], car le peroxyde d'hydrogène absorbe peu les rayonnements UV et visibles. Le complexe $Fe(OH)_2^+$ est l'espèce la plus réactive en terme de production de radicaux hydroxyles [57].

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ présent dans la solution, mais aussi du pH de ce dernier [58].

Selon Huaili *et al.* [59], l'augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère la formation des radicaux hydroxyles, ce qui conduit à une plus grande vitesse dégradation du colorant acide Eosin Y. Par ailleurs, ils ont montré que la concentration des ions ferreux est limitée par une valeur optimale et qu'au-delà de cette valeur (600 mg L^{-1}), le taux d'abattement de la minéralisation du colorant diminue.

Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances biorécalcitrantes, comme par exemple les phénols [60, 61], les colorants [59, 62-64] ainsi que les pesticides [58, 65].

I-4-4. Photocatalyse hétérogène avec TiO_2

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^- (CB)), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+ (VB)).

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle [66,67], en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_{act} = 3,2 \text{ eV}$). Ce semi-

Chapitre I: Les procédés d'oxydation avancée

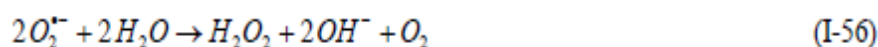
conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs tels que ZnO, Fe₂O₃, CdS ou ZnS. Sa forme anatase apparaît comme la plus photoactive. Ce semi-conducteur peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé [68- 69]. Toutefois, il n'absorbe pas la lumière dans le spectre du visible, mais seulement dans le domaine UV, typiquement $\lambda < 387$ nm. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV conduisant à la formation de paires d'électron-trou :



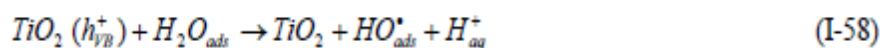
Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction du métal, peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $O_2^{\bullet -}$ [71] :



L'ion superoxyde $O_2^{\bullet -}$ peut réagir avec H₂O pour donner HO[•], OH⁻ et O₂, comme il est montré sur les réactions suivantes :



Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H₂O ou OH⁻ adsorbé, en radical HO[•] [72,73] selon les réactions suivantes :



Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étant donné la grande concentration de H₂O et OH⁻ adsorbé sur les surfaces des particules. On peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface de TiO₂, selon la réaction :



Une grande partie des paires électron-trous se recombinent, ce qui diminue le rendement quantique. Cependant, beaucoup de travaux sont consacrées à l'obtention d'un TiO₂ dopé caractérisé par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec TiO₂ peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie [67].

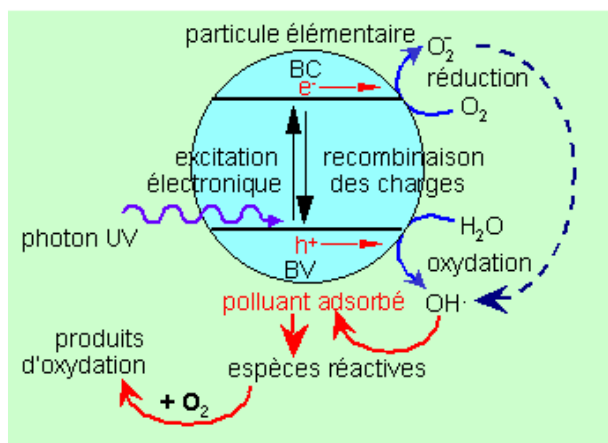


Figure I-3 : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique [74].

L'électro-photocatalyse utilisant des électrodes de TiO₂ a été étudiée par Vinodgopal *et al.* [75]. Récemment, l'utilisation des supports catalytiques absorbants (comme le carbone activé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de certains micropolluants organiques [76].

Ce procédé présente l'avantage de pouvoir être utilisé avec de la lumière artificielle ou la lumière solaire, ce qui évite l'utilisation des lampes UV ou à xénon, avec des vitesses de dégradation comparables [66]. Mais, malgré son efficacité, il ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation dans des temps raisonnables.

I-4-5. Sonolyse (irradiation par les ultrasons) :

Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides.

D'autre part, le clivage sonolytique de la liaison O-H de la molécule d'eau produit les radicaux ([•]OH, HO₂[•], etc.) [77].



Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à quelques réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène ou l'eau.



Les fréquences des ultrasons utilisées varient de 20 MHz à 400 MHz [78]. L'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques [79]:

Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de photocatalyse [78,79]. Une étude

comparée des procédés photocatalyse, sonolyse et photocatalyse avec sonification réalisée par Maezawa et al. [80] sur la dégradation de l'acide orange a montré que le procédé combiné est celui qui donne le meilleur résultat.

I-4-6. Méthodes électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [81-84].

I-4-6-1. Electrochimie directe: Oxydation anodique :

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ($\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau :



L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution.

I-4-6-2. Electrochimie indirecte: électro-Fenton :

De nombreuses méthodes indirectes d'électro-oxydation favorisant la génération *in situ* d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles [31, 81, 93,94] ont été développées dans ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique.

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération *in situ* du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton (**réaction I-23**) assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène (**réactions I-68**). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction (**réaction I- 69**) et il n'est pas observé de précipité ferrique, à cause de sa faible concentration et du pH du milieu.



La production continue de H₂O₂ en milieu aqueux est assurée par la réduction bi électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée : nappe de mercure [95, 96], graphite modifié [97], feutre de carbone [82], ou cathode à diffusion d'oxygène [98]. Il est couramment appliqué avec une anode de Pt [82, 92] mais d'autres matériaux d'anode tels que le PbO₂ [86,99], le diamant dopé au bore [45, 90, 100] peuvent être utilisés. Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée pour l'anode [101]. D'après Grimm *et al.* [102], les anodes devraient de préférence montrer des surtensions élevées pour le dégagement de l'oxygène. Quant à la cathode en feutre de carbone, elle a l'avantage de posséder une surface spécifique très grande.

L'oxygène est facilement réduit à la cathode pour générer du peroxyde d'hydrogène. Wang *et al.* [103] ont montré que l'électrogénération de H₂O₂ est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone vitreux en raison de sa surface spécifique très importante. Cependant, Grimm *et al.* [102] estiment que cette porosité ne permet pas un transport efficace de masse des polluants à traiter à l'intérieur des pores de l'électrode. Dans ce travail, nous avons choisi de travailler avec du feutre de carbone car il offre une surface spécifique plus grande par rapport à sa surface physique à cause de sa forte porosité. Il présente une surface spécifique de 0,7 m² cm⁻².

Au niveau de l'anode, qui est une feuille de platine, se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire (**réaction I-70**) qui peut être utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie.



Brillas *et al.* [104] ont montré que les électrodes à diffusion d'oxygène (cathodes) peuvent également être utilisées pour réduire l'O₂ en H₂O₂ en milieu acide. En plus des paramètres influençant le procédé Fenton (pH du milieu, concentration du catalyseur, température), le procédé électro-Fenton dépend de deux facteurs majoritaires :

I-4-7. Plasma non thermique

Récemment, un nouveau procédé de décharge électrique appelé aussi décharge d'arc glissant "Glidarc", a été prouvé efficace pour la dégradation des polluants organiques aussi bien dans la solution [116] que dans la phase gazeuse. En effet, un arc glissant est une décharge électrique qui prend naissance dans un champ électrique à haute intensité formé entre deux ou trois électrodes divergentes et glissant sous l'effet du gaz plasmagène.

Cette décharge, appelée "plasma non thermique", mène à la formation des ions positifs, des ions négatifs, des électrons et de toute autre espèce chimiquement active. Les espèces présentes dans le plasma

Chapitre I: Les procédés d'oxydation avancée

dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N_2 , O_2 , et H_2O .

- [01] CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85th edition, 2003, Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.
- [02] Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-886.
- [03] Haag W.R., Yao C.C.D., Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005-1013.
- [04] Staehelin J., Hoigné J., Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 16(1982) 676-681.
- [05] Imamura A., Hirao K., A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and $\cdot\text{OH}$ radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 52 (1979) 287-292.
- [06] Dorfman L.M., Adams G.E., Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat Bur. Stand.* 46 (1973) (USA).
- [07] Land E.J., Ebert M., Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1181-1190.
- [08] Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan Jr. L.P., Strawb M., Worner M., Braun A.M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 5542-5550.
- [09] Vollhardt K.P.C., Schore N., *Traité de chimie organique*, 2nd Ed, Bruxelles : DeBoeck Université, 1995.
- [10] Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., Pinson J., Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method, *Pestic. Sci.* 55 (1999) 558-562.
- [11] Peleg M., The chemistry of ozone in the treatment of water, *Water Res.* 10 (1976) 361-365.
- [12] Wei W. K., Use of ozone in the treatment of water for potable purposes, *Wat. Sci. Technol.* 18 (1986) 95-108.
- [13] Benson S. W., Axworthy A. E. Jr., Implications of data on the gas phase decomposition of ozone, *Advances in Chemistry Series* 21 (1959) 398-404.
- [14] Glaze W.H., Drinking-water treatment with ozone, *Envir. Sci. Technol.* 21 (1987) 224-230.
- [15] Hoigné J., Bader H., Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Prog. Wat. Tech.* 10 (1978) 657-671.
- [16] Hoigné J., Bader H., Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, *Ozone Sci. Engng.* 1 (1979) 73-85.

- [17] Hoigné J., Bader H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, *Water Res.* 17 (1983) 173-183.
- [18] Yediler A., Lienert D., Koch M., Kettrup A., Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters – textile industry, a case study (AZ: II/72 146). Final report, Submitted to Volkswagen- Foundation, Germany, 2000.
- [19] Zhang F., Yediler A., Liang X., Kettrup A., Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydroxylzed C.I. Reactive Red 120, *Dyes pigments* 60 (2004) 1-7.
- [20] Neamtu M., Yediler A., Siminicanu I., Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study, *Dyes Pigments* 60 (2004) 61- 68.
- [21] Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons S.A., Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review, *Env. Techn.* 22 (2001) 409-427.
- [22] Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N., A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent, *Water Res.* 35 (2001) 2129-2136.
- [23] Lide D.R., *Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water*, 79th Ed., Cleveland (OH): Chemical Rubber Co., 1999, pp. 8-86.
- [24] Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mat.* 92 (2002) 33-50.
- [25] Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899.
- [26] Haber F., Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. R. Soc.* 147 (1934) 332-351.
- [27] Gallard H., De Laat J., Legube B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation, *New J. Chem.* 22 (1998) 263 268.
- [28] De Laat J., Le G.T., Legube B., A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere* 55 (2004) 715-723.
- [29] Lopez-Cueto G., Ostra M., Ubide C., Zuriarrain J., Fenton's reagent for kinetic determinations, *Anal. Chim. Acta* 515 (2004) 109–116.
- [30] Bray W.G., Gorin M., Ferryl ion, a compound of tetravalent iron, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 2134.
- [31] Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J., Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, *Actual. Chimique* 277-278 (2004) 57- 63.

- [32] Sun J.H., Sun S.P., Fan M.H., Guo H.Q., Qiau L.P., Sun R.X., A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 172-177.
- [33] Boye B., Dieng M.M., Brillas E., Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectrofenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, *J. Electroanal. Chem.* 557 (2003) 135-146.
- [34] Scott M.A., Hickey W.J., Harris R.F., Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product qualification, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2083-2089.
- [35] Behnajady M.A., Modirshahla N., Ghanbary F., A kinetic model for the decolorization of C.I Acid Yellow by Fenton process, *J. Harazd. Mater.* 148 (2007) 98-102.
- [36] Krutzler T., Bauer K., Optimization of a photo-Fenton prototype reactor, *Chemosphere* 38 (1999) 2517-2532.
- [37] Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Simon E., Garcia-Ochoa F., Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 595-601.
- [38] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 128-134.
- [39] Rupert G., Bauer R., Heisler G., The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process, *J. Photochem. Photobio. A* 73 (1993) 75-78.
- [40] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater, *J. Hazard. Mater. B.* 136 (2006) 763-769.
- [41] Rodriguez M., Abderrazik N., Contreras S., Chamarro E., Jiménez J., Esplugas S., Iron (III) photoxidation of organic compounds in aqueous solutions, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 131-137.
- [42] Pignatello J.J., Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 944-951.
- [43] Tang W.Z., Huang C.P., 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1996) 1371-1378.
- [44] Safarzadeh-Amiri A., Bolton J., Cater S., Ferrioxalate-mediated solar degradation of contaminants in water, *Solar Energy* 56 (1996) 439-443.
- [45] Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Arias C., Cabot P-L., Comninellis C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4487-4496.
- [46] Diagne M., Oturan N., Oturan M.A., Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Chemosphere* 66 (2007) 841-848.

- [47] Edelahi M.C., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne la Vallée, 2004.
- [48] Mallakin A., Dixon D.G., Greenberg B.M., Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere* 40 (2000) 1435-1441.
- [49] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
- [50] Venkatadri R., Peters R.W., Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10 (1993) 107-131.
- [51] Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., Photodestruction of Acid Orange 7 (AO 7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere* 55 (2004) 129-134.
- [52] Sauleda R., Brillas E., Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe²⁺ and UVA light, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 135-145.
- [53] Trapido M., Veressinina Y., Kallas J., Degradation of aqueous nitrophenols by ozone combined with UV-radiation and hydrogen peroxide, *Ozone Sci. & Eng.* 23 (2001) 333-342.
- [54] Kinght R.J., Sylva R.N., Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C, *I. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 779-783.
- [55] Faust B.C., Hoigne J., Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmospheric Environ.* 24 (1990) 79-89.
- [56] Zhao X.K., Yang G-P., Wang Y-J., Gao X-C., Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent, *J. Photochem. Photobiol.* 161 (2004) 215- 220.
- [57] Mazellier P., Jirkovsky J., Bolte M., Degradation of diuron photoinduced by iron(III) in aqueous solution, *Pestic. Sci.* 49 (1997) 259-267.
- [58] Fdil F., Aaron J-J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A., Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux, *Rev. Sci. Eau* 16 (2003) 123-142.
- [59] Huaili Z., Yunxia P., Xinyi X., Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 457-464.
- [60] Gernak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R., Fernandez- Alba A. R., Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere* 50 (1) (2003) 71-78.

- [61] Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradation of 2-Nitrophenols in water treatment, *Appl. Catal. B: Environ.* 3 (1994) 335-350.
- [62] Bandara J., Morrison C., Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II – Kinetics and quantum yield for sunlight-induced reactions via Fenton type reagents, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 99 (1996) 57-66.
- [63] Aparna R., Hament K. R., Rakesh K. S., Photodegradation of Direct Yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺, *J. Hazard. Mater. B102* (2003) 231–241.
- [64] Maitha M.A., Rauf M.A., Ashraf S.S., A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 332-337.
- [65] Pouloupoulos S.G., Nikolaki M., Karampetsos D., Philippopoulos C.J., Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 582–587.
- [66] Herrmann J.M., Guillard C., Arguello M., Aguera A., Tejedor A., Piedra L., Fernandez-Alba A., Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catal. Today* 54 (1999) 353-367.
- [67] Konstantinou K.I., Albanis A.T., Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways, *Appl Catal B : Environ.* 42 (2003) 319-335.
- [68] Tanaka K., Abe K., Sheng C. Y., Hisanaga T., Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment, *Envir. Sci. Technol.* 26 (1992) 2534-2536.
- [69] Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O., Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1559-1565.
- [70] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Envir. Sci. Technol.* 25 (1991) 1522-1529.
- [71] Trillas M., Peral J., Donèch X., Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4- Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67 (1996) 237-242.
- [72] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi X., Bahnemann W.D., Environmental application of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-75.
- [73] Prairie R.M., Evans R.L., Stange M.B., Martinez S.L., An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1776-1782.

- [74] Ameta S.C., Ameta R., Vardia J., Ali Z., Photocatalysis: a frontier of photochemistry, *J. India Chem. Soc.* 76 (1999) 281-287.
- [75] Vinodgopal K., Stafford U., Gray K.A., Kamat P.V., Electrochemically assisted photocatalysis, II: The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-Chlorophenol on immobilized TiO₂ particulate films, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6797-6803.
- [76] Torimoto T., Ito S., Kuwabata S., Yoneyama H., Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1275-1281.
- [77] De Lima Leite R.H., Cognet P., Wilhelm A.M., Delmas H., Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 767-778.
- [78] Ragaini V., Selli E., Bianchi C.L., Pirola C., Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 251-258.
- [79] Francony A., Petrier C., Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) 77-82.
- [80] Maezawa A., Nakadoi H., Suzuki K., Furusawa T., Suzuki Y., Uchida S., Treatment of dye wastewater by using photo-catalytic oxidation with sonication. *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 615-620.
- [81] Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 31-42.
- [82] Oturan M.A., An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2, 4-D, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 477-478.
- [83] Boye B., Dieng M.M., Brillas E., Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3030-3035.
- [84] Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan N., Oturan M.A., Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process, *J. Soc. Chim. Tun.* 8 (2006) 223-228.
- [85] Comninellis C., Pulgarin C., Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 108-112.
- [86] Tahar N.B., Savall A., Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 277-283.

- [87] Li X.Y., Cui Y.H., Feng Y.J., Xie Z.M., Gu J.D., Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water Res.* 39 (2005) 1972-1981.
- [88] Feng J., Houk L.L., Johnson D.C., Lowery S.N., Carey J.J., Electrochemical of anodic oxygen transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3626-3631.
- [89] Comninellis C., Pulgarin C., Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 703-708.
- [90] Brillas E., Banos M.A., Skoumal M., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere* 68 (2007) 199-209.
- [91] Sires I., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Arias C., Brillas E., Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation. Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 75-85.
- [92] Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodríguez R.M., Garrido J.A., Brillas E., Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5493-5503.
- [93] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trévin S., Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 96-102.
- [94] Oturan M.A., Peirotten J.L., Chartrin P., Acher A.J., Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3474-3479.
- [95] Oturan M.A., Pinson J., Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO• radicals, *New J. Chem.* 16 (1992) 705-710.
- [96] Oturan M.A., Pinson J., Hydroxylation by electrochemically generated •OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13948-13954.
- [97] Do J.S., Chen P., In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on modified graphite, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 936-942.
- [98] Brillas E., Boye B., Dieng M.M., Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 148-154.
- [99] Polcaro A.M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M., On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 147-151.

- [100] Oturan M.A., Brillas E., Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications, *Portugaliae Electrochemica Acta* 25 (2007) 1-18.
- [101] De Francesco M., Costamagna P., On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water, *J. Cleaner Production* 12 (2004) 159-163.
- [102] Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R., Electro-assisted methods for water purification, *Desalination* 115 (1998) 285-294.
- [103] Wang A., Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., Comparison of the degradation of 4-hydroxybenzoic acid in aqueous solutions by several oxidation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2001) 351-359.
- [104] Brillas E., Casado J., Aniline degradation by electro-Fenton and peroxy-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment, *Chemosphere* 47 (2002) 241-248.
- [105] Chen J., Liu M., Zhang J., Xian Y., Jin L., Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions, *Chemosphere* 53 (2003) 1131-1136.
- [106] Gallard H., De Laat J., Legube B., Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂, *Rev. Sci. Eau* 12 (2000) 713-728.
- [107] Özcan A., Sahin Y., Koparal A.S., Oturan M.A., Degradation of picloram by the electro-Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 718–727.
- [108] Hammami S., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan M.A., Oxidative degradation of Direct Orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology, *J. Electroanal.Chem.* 660 (2007) 75-84.
- [109] Abdelmalek F., Gharbia S., Benstaali B., Addou A., Brisset J.L., Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste, *Water Res.* 38 (2004) 2339–2347.
- [110] Burlica R., Kirkpatrick M.J., Finney W.C., Clark R.J., Locke B.R., Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges, *J. Electrostat.* 62 (4) (2004) 309–321.
- [111] Abdelmalek F., Ghezzar M. R., Belhadj M., Addou A., Brisset J. L., Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 23-29.
- [112] Tsagou-Sobze E.B., Moussa D., Doubla A., Hnatiuc E., Brisset J. L., Gliding discharge-induced oxidation of a toxic alkaloid, *J. Hazard. Mat.* 152 (2008) 446–449.
- [113] Du C.M., Shi T. H., Sun Y.W., Zhuang X. F., Decolorization of Acid Orange 7 solution by gas–liquid gliding arc discharge plasma, *J. Hazard. Mat.* 154 (2008) 1192-1197
- [114] Wang L., Jiang X., Liu Y., Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions, *J. Hazard. Mat.* 154 (2008) 1106–1114.

- [115] Hao X.L., Z.M. Hua, L.L. Cheng, Non-thermal plasma induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water, *J. Hazard. Mat.* 141 (2007) 475–482.
- [116] Bellakhal N., Moras F., Boulay S., Desanaux C., Brisset J.L., The use of gliding arc discharge for pollution abatement of industrial waste waters. *Water Waste Environ. Res.* 2 (2001) 59-68.
- [117] Bellakhal N., Dachraoui M., Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma. *Mater. Chem Phys.* 85 (2004), 366-369.
- [118] Czernichowski A., Gliding arc applications to engineering and environment control, *Pure & Appl. Chem.* 66 (6) (1994) 1301–1310.
- [119] Czernichowski A., Glidarc-I assisted partial oxidation of gaseous hydrocarbons. *Proceedings of the 14th international symposium on plasma chemistry, Prague Czech. Republic.* 5 (1999) 2625-2629.
- [120] Clements J.S., Sato M., Davis R.H., Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water, *IEEE Trans. Ind. Appl. IA* 23 (1985) 1372–1379.



Chapitre II :

Généralité sur l'oxyde de cérium

Chapitre II : Généralité sur l'oxyde de cérium

I-Introduction

Dans le siècle dernier la connaissance des défauts dans le solide, notamment dans l'oxyde est exploré en détail, la contribution de Schottky et Wagner avec succès pose le problème sur les bases quantitatives et promouvoir la découverte des semi-conducteurs. Le concept de la non-stœchiométrie a été développé par Berthollet plus de cent ans [1].

l'oxyde de cérium CeO_2 a longtemps été considéré comme l'un des matériaux clés dans la catalyse moderne dû à leur capacité de cycliser facilement entre l'état oxydé et l'état réduit ($\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$) en combinaison avec nombreux sites vacants d'oxygènes [2-3]. Ce caractère éminent a été considéré comme le cœur du matériau qui rend les catalyseurs modernes de traitement d'échappement d'automobiles contenant l'oxyde de cérium(IV) beaucoup plus efficaces que leurs prédécesseurs [4].



Figure II-1 : L'oxyde de cérium CeO_2 .

II-Généralités sur le cérium

Le cérium fait partie de la famille des lanthanides également appelés terres rares (nom peu approprié car certains éléments ne le sont pas). Le cérium est l'élément le plus abondant de ce groupe. Découvert en 1803, le cérium est un métal gris argent dont le nom fait référence à l'astéroïde Cérès découvert deux années auparavant. Il est facilement malléable, s'oxyde rapidement à l'air et réagit facilement au contact de l'eau et des acides. Il possède deux niveaux d'oxydation : Ce^{III} et Ce^{IV} .

Ces deux oxydes possèdent des réactivités très différentes :

- ✓ Ce^{III} : réducteur fort en milieux basiques ;
- ✓ Ce^{IV} : oxydant fort en milieux acides

Chapitre II : Généralité sur l'oxyde de cérium

II-1 Carte d'identité du cérium :

- ✓ Numéro atomique : 58
- ✓ Configuration électronique : [Xe] 4f26s2
- ✓ Masse atomique : 140,116 u.
- ✓ Présence : dans certains minerais tels que la monazite $Ce(PO_4)$

III Caractéristiques et propriétés de l'oxyde de cérium

III-1 Propriétés structurales

Le dioxyde de cérium (CeO_2), plus communément appelé cérine, purement stœchiométrique, cristallise selon une structure type fluorine (CaF_2), de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [5]. La maille cubique de CeO_2 comporte quatre unités formulaires, chaque cation Ce^{4+} est entouré de huit anions d'oxygène O^{2-} , dans un arrangement cubique à faces centrées, et chaque anion O^{2-} est entouré de quatre cations cérium dans un arrangement tétraédrique (**figure 1**) [6, 7, 8]. En outre, même s'il peut perdre une quantité notable de son oxygène, la cérine CeO_{2-x} où x désigne l'écart à la stœchiométrie en oxygène, garde toujours sa structure type fluorine [6]. Dans le **tableau II-1** sont recensées les données cristallographiques de CeO_2

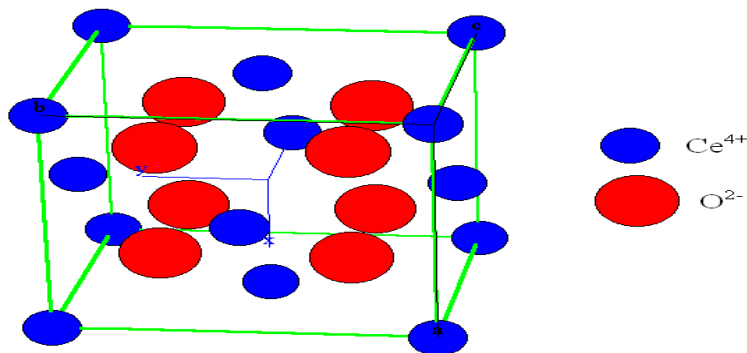


Figure II- 2: Structure fluorine de la maille de la Cérine CeO_2

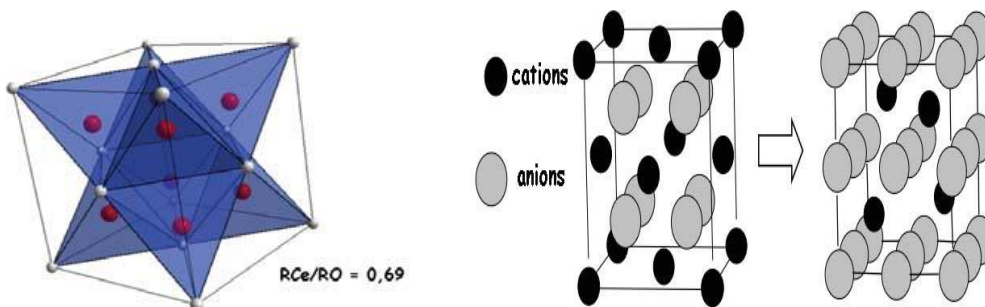


Figure II-3 : (a) Empilement cubique à face centrées de Ce^{4+} (blanc) avec 100% des sites Td occupés par O^{2-} (rouge) (b) autre représentation de la structure fluorine.

Chapitre II : Généralité sur l'oxyde de cérium

Tableau II-1 : Les données cristallographiques de CeO₂ [9].

Système cristallin	Cubique
Groupe spatial	Fm3m
Paramètre de maille (nm)	0,5411
Coordonnées atomiques	Ce (0,0,0) O (1/4,1/4,1/4) O (1/4,3/4,1/4)
Distances inter réticulaires relatives aux raies les plus intenses (nm)	d ₁₁₁ =0,312 d ₁₁₀ =0,383

III-2-Propriétés physiques

La cérine pure, présente une couleur jaune - pâle, due au transfert de charge Ce^(IV) - O^(-II). La cérine peut subir un nombre considérable de réduction sans aucun changement de phase, même à des températures très élevées [6]. En revanche, la cérine fortement sous stoechiométrique CeO_{2-x}, au sein de laquelle des couplages Ce³⁺- Ce⁴⁺ apparaissent, prend une couleur bleue et devient noire lorsque sa non-stoechiométrie (x) est élevée [5]. La couleur de CeO₂ est sensible à la présence d'autres Lanthanides : par exemple, l'addition de 0,02% de Pr donne une couleur marron- jaunâtre attribuée aux transitions Ce⁴⁺- Pr³⁺ [33]. Le tableau 4 rassemble certaines propriétés physiques du CeO₂.

Chapitre II : Généralité sur l'oxyde de cérium

Tableau II-2 : Propriétés physiques du CeO₂ [5].

Propriétés physiques	Valeur
Masse molaire	172,12 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,22 g.cm ⁻³
Point de fusion	2750 K
Conductivité thermique	12 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Chaleur spécifique	460 J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹
Indice de réfraction	2,1 (Visible) 2,2 (Infrarouge)
Constante diélectrique relative (0,5 – 50 MHz)	11
Module d'Young	165 GPa

III-3 Propriétés catalytiques

L'oxyde de cérium est utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques. Cet emploi est rendu possible par ses propriétés redox, la mobilité de ses atomes d'oxygène et son domaine de non-stœchiométrie qui permet le passage, en milieu oxygéné, de l'état réduit CeO_{2-d} à l'état stœchiométrique CeO₂ [10-11]. Il a la capacité de stocker l'oxygène (Oxygen Storage Capacity OSC) puis de le restituer facilement [12]. Cette propriété de céder ou de capter l'oxygène peut jouer un rôle important dans les réactions oxydo-réductrices ou dans les milieux pauvres en oxygène, d'où son utilisation dans les pots catalytiques.

Son rôle de catalyseur a été montré aussi pour la décomposition de nombreuses espèces gazeuses telles que le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH₄).

La réaction de conversion sous air de CO ou CH₄ en CO₂ par la cérium est connue depuis longtemps et de nombreuses études ont été réalisées. Le mécanisme admis est le suivant [13-14] :

Chapitre II : Généralité sur l'oxyde de cérium

- (1) Adsorption de la molécule de gaz CO ou CH₄ à la surface du solide CeO₂ ;
- (2) Oxydation des molécules et formation de CO₂ (et H₂O pour CH₄) ;
- (3) Désorption de CO₂ (et H₂O pour CH₄) ;
- (4) Régénération du solide par l'oxygène de l'air.

IV Applications

L'oxyde de cérium présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques. Il est utilisé principalement dans l'industrie automobile. Il participe activement au système de pots d'échappements catalytiques. La cérine favorise la catalyse dite « trois voies » (Three Ways Catalysis TWC), car elle permet de transformer les trois gaz nocifs que sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x) et les hydrocarbures non brûlés (HC) en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et azote [15-16].

La première utilisation de l'oxyde de cérium a servi à la fabrication de manchons incandescents servant à l'éclairage pour le gaz de ville. Il est encore utilisé dans la fabrication de l'éclairage au gaz pour le camping.

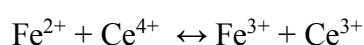
Les oxydes de cérium sont très présents dans l'industrie du verre et des céramiques. Ils sont notamment utilisés sous forme de suspensions aqueuses pour polir les verres d'optique (ils remplacent actuellement les suspensions d'oxydes de fer). De plus ils servent d'agents de décoloration des verres. En effet, l'oxyde de cérium sert à oxyder les ions Fe²⁺ (très colorés) en ions Fe³⁺ (pouvoir colorant plus faible). Grâce à leurs propriétés d'absorption des UV.

D'autre part, l'industrie verrière est très consommatrice d'oxyde de cérium puisqu'il intervient dans la filtration des rayonnements UV [17,18] et dans la coloration et la décoration des verres grâce à ses propriétés oxydantes. Dans ce dernier cas, les propriétés oxydantes de cérium (IV) permettent de supprimer la coloration bleu-vert du verre ordinaire apportée par les ions Fe²⁺. Le fer divalent qui donne une couleur bleue est oxydé par le cérium tétravalent en fer trivalent jaune pâle. Ensuite, la dureté élevée de la cérine permet de l'utiliser comme abrasif pour le polissage et le nettoyage des verres ophtalmiques et optiques [19,20].

IV-1 Décoloration des verres

Certaines impuretés peuvent rester dans le verre, particulièrement les oxydes de fer FeO ou Fe₂O₃, une coloration indésirable est observée, qui peut être éliminée dans deux étapes.

La première étape est une action chimique suivie par la seconde qu'est une décoloration physique. L'ion de cérium tétravalent dans CeO₂ agit comme un agent oxydant à Fe²⁺ :



Chapitre II : Généralité sur l'oxyde de cérium

La couleur profonde bleue de FeO est disparue et se transforme en Fe₂O₃ de couleur jaunâtre pale, la couleur jaunâtre résultante est éliminée par un élément absorbant dans l'intervalle jaune de lumière visible [21].

IV-2 Abrasive

L'oxyde de cérium(IV) a une grande importance dans l'industrie du verre à cause de sa capacité de polir les verres grâce à sa dureté naturelle et à la réaction chimique [22,23] qui se déroule à l'interface entre le substrat de verre de silice et les particules de l'oxyde de cérium, cette réaction enlève les couches de verre endommagées et fournit une surface lisse et brillante. Aujourd'hui les poudres abrasives de l'oxyde de cérium de nanoparticules sphériques sont utilisées à la planarisation mécano-chimique des dispositifs à semi-conducteurs pour réduire la rayure des plaquettes [24].

IV-3 Filtre ultraviolet

La cérine dans les crèmes de protection solaire a une caractéristique idéale pour être utiliser comme un écran solaire inorganique à large spectre, parce que elle n'est pas seulement transparente dans la lumière visible mais aussi est un excellent absorbant de rayonnement ultraviolet grâce à son indice de réfraction ($n=2.05$) qu'est inférieur à celles de rutile ($n=2.72$), anatase ($n=2.5$) et de l'oxyde de zinc ($n=2.2$).

IV-4 Utilisations industrielles des nanoparticules d'oxyde de cérium

Les utilisations industrielles des nanoparticules d'oxyde de cérium (CeO₂) sont proches des utilisations des oxydes de cérium.

Oxonica commercialise notamment un additif constitué de nanoparticules de CeO₂ stabilisées.

L'utilisation de cet additif ne nécessite pas de modifier le moteur. Son ajout (5 ppm) à du diesel permet de réduire les émissions de fumée et économiser le diesel grâce aux qualités de catalyseur d'oxydation et de combustion des nanoparticules d'oxyde de cérium. Cette entreprise dit avoir pratiqué des tests environnementaux et toxicologiques prouvant l'innocuité de leurs produits.

V Méthodes d'élaboration d'oxydes de cérium pur et substitué

Les matériaux à base de cérine peuvent être obtenus selon différentes voies de préparation. Celles-ci ne cessent d'évoluer dans le but d'obtenir un matériau possédant des propriétés spécifiques intéressantes (granulométrique, catalytiques, électriques,...). La synthèse de ces matériaux peut se faire par réaction en phase solide ou liquide. Dans ce dernier cas, les principaux procédés sont le procédé sol-gel, la co-précipitation et la synthèse hydrothermale. Nous proposons dans la suite le principe des méthodes de synthèse les plus utilisées dans la littérature.

Chapitre II : Généralité sur l'oxyde de cérium

V-1 Réaction à l'état solide

Cette méthode consiste à faire un mélange, en proportions stœchiométriques, de poudres de précurseurs sous forme d'oxydes, de carbonates ou de nitrates. Ces poudres sont finement broyées et traitées à haute température. Dans le cas de la cérine pure, Bondioliet *al* [27] l'ont préparé en utilisant un mélange du nitrate mixte de cérium et d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ et de la soude (NaOH) à haute température. De même, H. Yoshida *et al* [26] ont synthétisé la cérine doublement substituée par le gadolinium et un lanthanide ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}$ et La) en utilisant des oxydes des dopants comme précurseurs à 1 000 °C et 1600 °C.

L'inconvénient majeur de cette méthode est l'hétérogénéité du mélange de réactifs composé de nombreux grains de phases différentes, ainsi que les hautes températures utilisées conduisant généralement à la formation de poudres de tailles micrométriques. Cependant, cette méthode reste la plus facile à mettre en œuvre car elle nécessite peu de matériel.

V-2 Procédé « Sol-Gel »

Le procédé « Sol-Gel » consiste à élaborer un solide à partir du passage d'une solution appelée « Sol » à un état solide appelé « Gel ». L'état « Sol » est défini comme étant une dispersion d'espèces dans un solvant. Le chauffage (à de faibles températures) de ce sol donne naissance au « Gel ». Ce gel est ensuite séché, puis calciné à des températures relativement basses pour obtenir l'oxyde désiré. Le mécanisme de synthèse se déroule, en général, en deux étapes. En premier lieu intervient l'hydrolyse des réactifs, puis vient la condensation (polymérisation) des produits hydrolysés qui conduit à la gélification du système. L'oxyde de cérium pur a été obtenu par ce procédé à partir des oxalates ou des acétates de cérium dans l'éthanol [27,28]. La littérature indique aussi la préparation des solutions solides $\text{Ce}_{1-x}\text{MxO}_{2-z}$ à base de cérine par cette méthode [29-30].

V-3 Méthode co-précipitation

La co-précipitation est le procédé le plus largement employé parmi les méthodes dites de « chimie douce ». Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur précipitation par addition d'un solvant. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration et, ensuite, séché puis décomposé thermiquement en oxyde. Plusieurs auteurs ont synthétisé la cérine substituée $\text{Ce}_{1-x}\text{MxO}_{2-z}$ ($\text{M} = \text{Tb}$ [31], Ag [32], Nd [333]) par cette méthode à partir des précurseurs et des solvants différents.

La méthode de co-précipitation et le procédé sol-gel présentent plusieurs avantages par rapport à la synthèse par voie solide, à savoir : pureté, homogénéité, possibilité d'obtenir des matériaux à grandes surface spécifique à basse température.

Chapitre II : Généralité sur l'oxyde de cérium

Outre les techniques de synthèses décrites précédemment, il existe d'autres méthodes pour la préparation de la cérine telles que : synthèse hydrothermale [34,35], technique microonde [36,37], polymérisation organique [3]

Références bibliographiques

- [1] G.Adachin, N.Imanaka, Z.C.Kang, Binary Rare Earth Oxide, Kluwer Academic Publisher 2004
- [2] B.M.Reddy, A.Khan, P.lakshmanan, C.L.Cartes, T.C.Rojas, A.Fernandez, Journal of physical Chemistry B 109 (2005)1781.
- [3] A.Trovarelli, Comments on inorganic chemistry 20 (1999) 263.
- [4] Lakshmi Katta, T.VinodKumer, D.Naga Durgasri, Benjaram M.Reddy, Catalysis Today 198(2012)133-139.
- [5] M.Mogensen, N.Sammes, G.A.Tompsett, Solid State Ionics 129 (2000) 63-94.
- [6] A.Trovarelli, Rev 38 (1996) 439 – 450.
- [7] Z.Crnjak Orel, Applied Spectroscopy, Number 2 (1999) 241-245.
- [8] S.N.Jacobsen, U.Helmersson, R.Erlandsson, B.Skårman, L.R.Wallen-Bergh, Surface Science 429 (1999) 22-39.
- [9] S.Bernal, J.J.Calvino, M.A.Cauqui, J.M.Pintados, J.M.R.Izquierdo, Applied Catalysis B, Environmental 16 (1998) 127-138.
- [10] A. Tschtipe, J. Y. Ying, H. L. Tuller, “Catalytic redox activity and electrical conductivity of nanocrystalline non-stoichiometric cerium oxide”, Journal of Sensors and Actuators, **B31** (1996) 111-114.
- [11] H. P. Zhou, R. Si, W. G. Song, C. H. Yan, “General and facile synthesis of ceria-based solid solution nanocrystals and their catalytic properties, Journal of Solid State Chemistry, **182** (2009) 2475-2485.
- [12] Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed, “Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters”, Journal of Applied Catalysis B:Environmental, **6** (1995) 325-337.
- [13] M. Breysse, M. Guenin, B. Claudel and J. Veron, “Catalysis of carbon monoxide oxidation by cerium dioxide : II. Microcalorimetric investigation of adsorption and catalysis”, Journal of catalysis, **28** (1973) 54-62.
- [14] C. Li, Q. Xin, X. Gua and T. Onishi, “Surface Oxygen Species and Their Reactivities in the Oxidation of CH₄, C₂H₆ and C₂H₄ Over Cerium Oxide at Mild Temperatures”, Journal of Surface Science and Catalysis, **75** (1993) 1955-1958.
- [15] C. Agrafiotis, A. Tsetsekoua, C.J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, “Deposition of nanophase doped-ceria systems on ceramic honeycombs for automotive catalytic applications”, Journal of Solid State Ionics, **136-137** (2000) 1301-1306 .
- [16] A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, “The utilization of ceria in industrial catalysis”, Journal of Catalysis Today, **50** (1999) 353-367.
- [17] T. Morimoto, H. Tomonaga, A. Mitani, “Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles”, Journal of Thin Solid Films, **351** (1999) 61-65.

Références bibliographiques

- [18] R. Sabia, H. J. Stevens, J. R. Varner, "Pitting of a glass-ceramic during polishing with cerium oxide", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **249** (1999) 123-130.
- [19] D. G. Shchukin, A. R. Caruso, "Template Synthesis and Photocatalytic Properties of Porous Metal Oxide Spheres Formed by Nanoparticle Infiltration", *Journal of Chemistry of Materials*, **16** (2004) 2287-2292.
- [20] J.E.Khaladji, Conference of tele-radiotechnic institute of Warsaw, Technical paper Nov.6th (1979).
- [21] D.C.Cornish, I.M.Watt, The mechanism of Glass Polishing, SIRA-Research Report R267 (1961).
- [22] W.M.Sigmund, N.S.Bell, L.Bergstrom, *Journal of the American Ceramic Society* **83** (2000) 1557.
- [23] F. Bondioli, A. B. Corradi, C. Leonelli and T. Manfredini, "Nanosize powders obtained by flux method", *Journal of Materials Research Bulletin*, **34** (1999) 2159-2166.
- [24] H. Yoshida, K. Miura, T. Fukui, S. Ohara, T. Inagaki, "Sintering behaviour of Ln-doped ceria compounds containing Gallia", *Journal of Power Sources*, **106** (2002) 136-141.
- [25] S. Saitzek, "Système multifonctionnels à base de dioxyde de cérium nanostructuré : nanocomposites catalytiques $\text{CeO}_2\text{-CuO}_x$ et bicouches $\text{CeO}_2\text{-VO}_2$ pour commutation en optoélectronique IR", thèse de l'Université de Sud Toulon Var, 2005.
- [26] L. Aneflous, "Système nano-et microstructurés à base de dioxyde de cérium et de sesquioxides de néodyme: propriétés électriques et catalytiques des solutions solides $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-d}$ ", thèse de l'Université de Sud Toulon Var, 2005.
- [27] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Mu, P. Yu, X. Ni, S. Wang, L. Zheng, "Synthesis and catalytic properties of $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ solid solutions in the oxidation of soluble organic fraction from diesel engines", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, **76** (2007) 335-347.
- [28] A. V. Chadwick, S. L. P. Savin, "EXAFS study of nanocrystalline CeO_2 samples prepared by sol-gel and ball-milling routes", *Journal of Alloys and Compounds*, **488** (2009) 1-4.
- [29] F. Ye, T. Mori a, D. R.Ou, J. Zou, J. Drennan, "Microstructural characterization of terbium-doped ceria", *Journal of Materials Research Bulletin*, **42** (2007) 943-949.
- [30] C. Kitiwiang and S. Phanichphant, "Synthesis of Silver-doped Cerium Dioxide Nanoparticles by the Homogeneous Precipitation", *Journal of Microscopy Society of Thailand*, **23** (2009) 83-86.
- [33] Y. P. Fu, S. H. Chen, "Preparation and characterization of neodymium-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells", *Journal of Ceramics International*, **36** (2010) 483-490.
- [34] P. Shuk, M. Greenblatt, M. Croft, "Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-d}$ solid solutions", *Journal of Alloys and Compounds*, **303-304** (2000) 465-471.
- [35] X. S. Huang, H. Sun, L. C. Wang, Y. M. Liu, K. N. Fan, Y. Cao, "Morphology effects of nanoscale ceria on the activity of Au/CeO_2 catalysts for low-temperature CO oxidation", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, **90** (2009) 224-232 .

Références bibliographiques

- [36] Y. P. Fu, “Ionic conductivity and mechanical properties of Y_2O_3 -doped CeO_2 ceramics synthesis by microwave-induced combustion”, *Journal of Ceramics International*, **35** (2009) 653-659.
- [37] H. Yang, C. Huang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, “Microwave-assisted synthesis of ceria nanoparticles”, *Journal of Materials Research Bulletin*, **40** (2005) 1690-1695.
- [38] Z. Hong, W. Jian, W. S. Cun, L. Z. cheng, “Conductivity of cerium oxides doped by trivalent cations”, *Journal of Transactions of Nonferrous Metal Society of China*, **17** (2007)565-569.
- [39] P. Duran, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, “Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22** (2002) 1711-1721.



Chapitre III :

**Méthodes et techniques
expérimentales**

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis de caractériser notre poudre de polissage CP-2 et d'en décrire les propriétés d'oxydation hétérogène, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF). Nous s'attacherons à expliquer la démarche expérimentale suivie durant ce travail.

III-2 Caractérisation

III-2-1 Diffraction des Rayons X

La technique de diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire interagir un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ , avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires d_{hkl} où h , k et l sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon une loi dite de Bragg. La loi de Bragg (Equation III.1) montre qu'à chaque famille de plans réticulaires (hkl) sera associée une réflexion (ou rayon diffracté) telle que :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III. 1})$$

Avec	d_{hkl}	Distances réticulaires (en Å),
	n	Ordre de la réflexion,
	θ	Angle de Bragg de la raie considéré (en radian),
	λ	Longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$).

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Bruker AXS muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde $\lambda(K_{\alpha 1}) = 0,15406 \text{ nm}$ et $\lambda(K_{\alpha 2}) = 0,15440 \text{ nm}$. L'équipement est muni d'un filtre en Ni qui élimine le rayonnement $K_{\alpha 2}$, d'une chambre haute température (Anton Paar HTK 1200N) et d'un détecteur linéaire type PSD (Position Sensitive Detector) à dispersion d'énergie de type LynEye. La chambre haute température HTK 16 intégrée au diffractomètre D8 est équipée d'un ruban ou d'une lame chauffante Kanthal (un alliage d'aluminium, fer et chrome) (110*10*1 mm) et de deux thermocouples Pt-10% RhPt pour contrôler la montée de la température. Spécifications techniques de la chambre : température maximum 1600 °C (air, vide et gaz inerte) ; débit de chauffage maximum 5 °C/seconde. L'échantillon est sous forme de poudre sur support plan ou de pastille : le faisceau incident irradie en permanence la surface plane de l'échantillon selon l'angle θ . Le détecteur capte le rayonnement diffracté selon un angle 2θ . Les divers diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode classique où les angles θ et 2θ sont couplés dans un domaine angulaire en 2θ variant de 10° à 70°, avec un pas de mesure est de 0.0148° et le temps de comptage par pas 0,2 sec/pas. Les diffractogrammes collectés tous sous air statique à température d'ambiante. Un schéma simplifié de principe du diffractomètre RX est présenté sur la **figure III-1**.

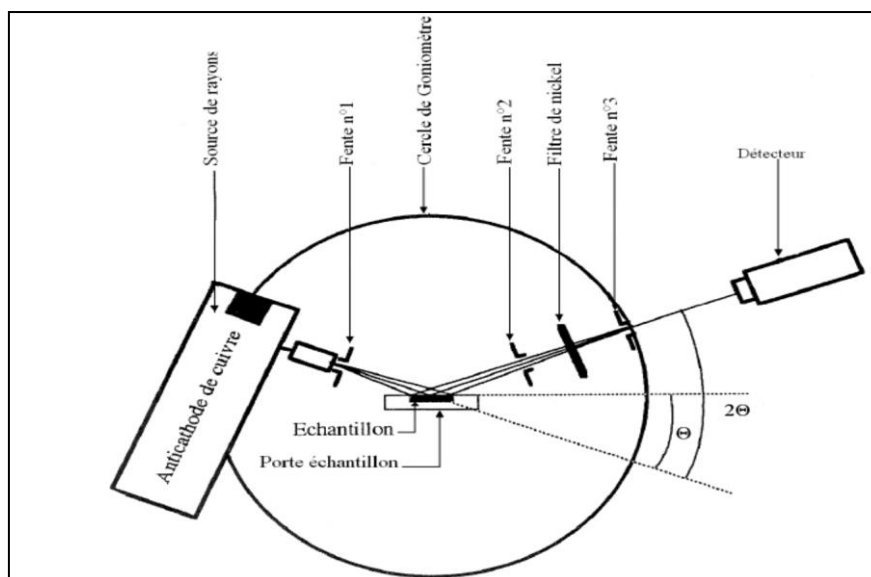


Figure III-1 : Schéma de principe du diffractomètre RX

III-2-2 Microscopie électronique à balayage

III-2-2-1 Principe

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale. Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes : la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons [1]. A côté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Auger, secondaires et rétrodiffusés. Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie [2]. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique. Un schéma simplifié de principe du dispositif de MEB est illustré sur la **figure III-2**.

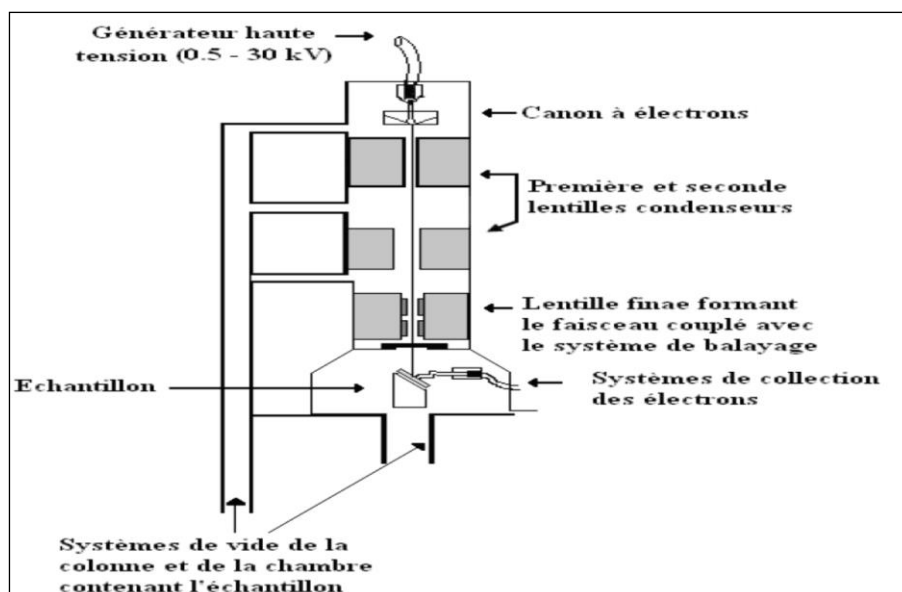


Figure III-2 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

Les images ont été obtenues sur un microscope électronique à balayage de type Jeol JSM 6360LV. Les échantillons sont placés sur un porte échantillon en aluminium qui permet l'évacuation des charges. La tension d'accélération du faisceau d'électrons doit être réglée de façon à optimiser l'observation et à limiter les effets de charges. Dans notre cas, elle a été fixée à 15 kV.

III-2-3- Spectroscopie UV-visible

L'absorption d'énergie lumineuse par une substance obéit à la loi de Beer Lambert (Equation III.2) :

$$D = \epsilon_{\lambda} lc \quad (\text{III-2})$$

- Avec :
- D** Absorbance ou densité optique de la solution (sans unités),
 - ϵ_{λ} Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$),
 - c** Concentration du milieu en substance absorbante (mol L^{-1})
 - l** Longueur du trajet optique dans le milieu absorbant.

L'émission du rayonnement dans le domaine visible et UV (180-800 nm) se fait à l'aide de deux sources lumineuses : une lampe dont le filament est le tungstène dans une enveloppe de verre de silice dans le domaine visible, une lampe à décharge au deutérium sous une pression moyenne pour les longueurs d'onde plus courtes.

Les spectres UV-visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à mono faisceau de type UV mini-1240 (UV-Vis spectromètre SHIMADZU du département de chimie de l'Université de Saida).

III-2-4 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique. C'est une des méthodes les plus répandues utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques des liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Classiquement l'étude d'un échantillon se fait entre 400 et 4000 cm^{-1} . On n'observe pas simplement des pics de transition mais des bandes d'adsorption plus larges car l'énergie des transitions vibrationnelles est plus grande que celle des transitions rotationnelles. Il existe plusieurs modes de vibrations observables par spectroscopie infrarouge :

- ✓ Les vibrations d'élongation (ν), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques des élongations antisymétriques.
- ✓ Les vibrations de déformation (δ).

Les échantillons sont préparés sous forme de dispersion du tamis moléculaire dans une pastille de bromure de potassium KBR (2/200 en poids). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre FTIR-4200 type A transformée de Fourier, dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 10 cm^{-1} .

III-3 Tests d'oxydation hétérogène

III-3-1 Réactifs

Les solutions de composés minérales ont été préparées dans de l'eau distillée. Les différents réactifs employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable. Les principales spécifications des réactifs utilisés dans notre travail sont présentées sur le **Tableau III-1**.

Le tableau III-1 : les caractéristiques des différents réactifs.

Réactifs	Pureté (%)	Fournisseur
H_2O_2	99	Aldrich
H_2SO_4	99	Aldrich
NaOH	99	Aldrich
Rouge neutre	99	Aldrich

Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

III-3-1 Substrat : Le rouge neutre

Le colorant synthétique utilisé dans ce travail est le rouge neutre. Le rouge neutre (rouge basic V, ou Basic Red 5) est un composé chimique toxique (aromatique hétérocyclique), souvent utilisé comme colorant ou indicateur coloré par les biologistes. La **figure III-3** illustre la structure moléculaire du colorant rouge neutre (RN). Le **tableau I-3** regroupe les principales caractéristiques du colorant rouge neutre.

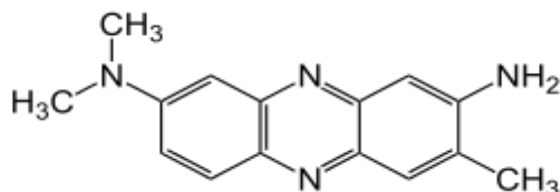


Figure III-3: Structure moléculaire du colorant rouge neutre (RN)

Paramètres	Spécification
C.I.	50040
Formule moléculaire brute	C ₁₅ H ₁₇ N ₄
Masse moléculaire (g/mole)	Masse moléculaire : 288,77 g/mol
Couleur	Rouge foncé
Etat physique	Solide
Aspect	Poudre
Solubilité	50g/L à 20°C
Colorant	Cationique
λ max	520 nm
pKa	7,1

Tableau III-3 : Caractéristiques du colorant rouge neutre (RN)

III-4 Matériels :

III-4-1 L'agitateur magnétique :

L'agitation magnétique des suspensions étudiées a été effectuée au moyen d'un agitateur de marque SpeedSafe™ HANNA (**figure III.3**).



Figure III-3 : Agitateur SpeedSafe™ HANNA.

III-4-2 pH mètre

Les mesures de pH (potentiel d'Hydrogène) des solutions ont été menées à l'aide d'un pH mètre à microprocesseur de marque (HANNA pH 210) (**figure III.4**). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des solutions tampons commerciaux de pH 4,7 et 10.



Figure III-4 : pH-mètre HANNA pH 210

III-4-3 Analyse par spectrophotométrie UV/visible

Les spectres d'absorptions UV/VIS ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à mono faisceau du type : modèle UV mini-1240 (UV-Vis spectromètre SHIMADZU) **figure III-5** les mesures sont effectuées avec des cellules parfaitement transparentes, la longueur d'onde d'absorption caractéristique du colorant RN est obtenue à partir d'un balayage du spectre dans le domaine UV-visible.



Figure III-5: Spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240HIMAHIDZU

III-4-4 Centrifugeuse

La séparation des phases (solide-liquide) a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de marque EBA-Hetlich avec une vitesse de 3500 tours/min et pendant un temps de 10 min **figure III-6**.



Figure III.6 : Centrifugeuse (EBA-Hetlich).

III-5 Méthodes expérimentales

III-5-1 Préparation d'une solution mère de RN

La solution mère de RN a été préparée par dissolution une quantité appropriée de l'ordre de 1g du colorant RN dans 1 litre d'eau distillée. Les dilutions successives ont été effectuées selon les concentrations requises par les expériences. Tous les produits chimiques ont été utilisés sous aucun prétraitement, les différentes solutions étudiées ont été préparé avec l'eau distillée.

III-5-2 Courbe d'étalonnage

Dans une série de béchers de 100 ml, on a préparé des solutions aqueuses fraîchement préparées en RN à différentes concentrations initiales (5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/l) à pH naturel et à la température ambiante. La courbe d'étalonnage a été tracée en mesurant de l'absorbance de la solution, sur des prélèvements de 5 mL de solution RN, à 520 nm en utilisant un spectrophotomètre et en appliquant la loi de Beer-Lambert.

III-5-3 Cinétique d'adsorption du colorant

Comme l'adsorption est une étape faisant partie de l'acte catalytique, il est normal d'imaginer que les réactifs avant de subir la réaction catalytique, vont d'abord s'adsorber à la surface du matériau. L'étude de la cinétique d'adsorption du polluant nous permet de déterminer le temps de contact optimum pour que l'équilibre soit atteint.

La cinétique d'adsorption a été menée dans un réacteur à batch à 200 mL. 100 mL de solution de RN à 10 mg/L mélangée avec 50 mg de poudre de polissage CP-2 (rapport solide/liquide=0,5g/L) ont été placés dans un cristalliseur de 200 mL à pH de la solution de RN (pH=6-6,5), à T=25°C, à l'abri de la lumière et sous agitation magnétique constante pendant 60 min, ce temps jugé suffisant pour

Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

l'établissement de l'équilibre entre la poudre CP-2 et la solution de RN. Des prélèvements réguliers de la suspension, pendant des temps de contact allant de 0 à 60 min, sont filtrés à l'aide d'une centrifugeuse de type EBA-Hetlich, avec une vitesse de 3500 tr/min durant 15 minutes. Après centrifugation, les échantillons dénués des particules solides sont analysés à l'aide d'un spectromètre UV-visible.

III-5-4 Cinétique de l'oxydation hétérogène (Fenton hétérogène)

Une fois l'équilibre poudre CP-2/solution de RN est atteint un volume (1 mL) de peroxyde d'hydrogène à 30% est rajoutée pour initier le processus d'oxydation. Des prélèvements réguliers sont effectués pour suivre l'oxydation de rouge neutre par analyse spectrophotométrie d'UV-visible. L'oxydation est poursuivie pendant 120 min durant lesquelles des échantillons de solution (4-5 mL environ) sont prélevés à des intervalles de temps donnés (après 10, 20, 30, 40,... et 120 min d'oxydation), filtrés et analysés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde caractéristique du substrat à $\lambda_{\max}=520$ nm.

Les efficacités d'adsorption η (%) et d'oxydation hétérogène η' (%) sont déterminées à partir d'expressions (Equations III-3 et III-4) suivantes :

$$\eta(\%) = \left[\frac{(C_0 - C_{60})}{C_0} \right] 100 \quad (\text{III} - 3)$$

$$\eta'(\%) = \left[\frac{(C_{60} - C_t)}{C_{60}} \right] 100 \quad (\text{III} - 4)$$

Avec η' : Efficacité d'oxydation hétérogène (%);

C_0 et C_{60} : Concentrations initiale ($t=0$) et à l'équilibre d'adsorption ($t=60$ min) du substrat lors du procédé d'adsorption (mg/L).

C_t : Concentration du substrat à l'équilibre d'oxydation hétérogène (mg/L)

III-5-5 Modélisation

L'influence de la concentration initiale en polluant sur la vitesse d'oxydation hétérogène de la plus part des composés organiques est décrite par un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre (Equation III-5):

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = K_{ap} C \quad (\text{III. 5})$$

Avec K_{ap} : Constante apparente de cinétique de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

L'intégration de l'équation (**Equation III-5**) dans les conditions aux limites : $C = C_0$ à $t = 0$ et $C = C$ à $t = t$, conduit à la relation (**Equation III-6**) suivante :

$$-\text{Ln} \left(\frac{C}{C_0} \right) = K_{ap} t \quad (\text{III. 6})$$

Le tracé de $\text{Ln} (C/C_0)$ en fonction du temps (t) d'irradiation donne une droite linéaire dont la pente est égale à la constante cinétique apparente K_{ap} .

La demi-vie ($t_{1/2}$) désigne le temps nécessaire pour que la concentration d'une substance contenue dans un système soit diminuée de la moitié de sa valeur initiale (**Equation III.7**).

$$t_{1/2} = \left(\frac{\text{Ln} (2)}{K_{ap}} \right) \quad (\text{III. 7})$$

Références bibliographiques

- [1] E. Viccaro. Pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).
- [2] S. Massy. Contribution à la réalisation de fonctions optiques à base de cristaux photoniques sur LiNbO_3 . Thèse de l'université de limoges, (2004).



Chapitre IV :

Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la caractérisation à multi-échelles, DRX, IRTF et MEB effectuées sur notre poudre de polissage (CP-2). L'étude paramétrique des propriétés d'oxydation hétérogènes de CP-2 a été réalisée à l'abri de la lumière vis-à-vis de dégradation en solution aqueuse du colorant synthétique, modèle des rejets industriels, à savoir: le rouge neutre (RN) par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction des différents paramètres expérimentaux susceptibles d'affecter l'efficacité du système d'oxydation hétérogène de cette réaction tels que : **(i)** le pH de la solution, **(ii)** le volume du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), **(iii)** la concentration initiale en substrat organique (rouge neutre), **(iv)** la concentration massique du catalyseur CP-2, **(v)** la température du système catalytique et **(vi)** la force ionique. Une comparaison de l'oxydation catalytique de RN (système RN/CP-2/ H_2O_2) avec d'autres procédés de traitement tels que : l'adsorption (système RN/CP-2) et l'oxydation homogène (système RN/ H_2O_2) ainsi qu'un modèle cinétique de dégradation sont proposés.

IV-1 Origine de l'oxyde de cérium utilisée

Dans le cadre de notre étude, une poudre de polissage à base d'oxyde de cérium commercial de taille nanométrique (CeO_2 90 ; CP-2 WHITE COLOR POWDER, FENZI-1402, FENZI group Italie) fournie par la Miroiterie de l'Afrique du Nord (MAN) d'Oran, a été sélectionnée.

IV-2 Caractérisation de poudre de polissage CP-2

IV-2-1 Caractéristiques données par le fournisseur

Les principales caractéristiques de cette poudre, communiquées par le fournisseur (FENZI group). Le rapport massique CeO_2 /oxydes de terres rares est de 75 %. La densité apparente de la poudre CP-2 est de l'ordre de $1,1 \text{ g/cm}^3$. Le point isoélectrique de la poudre CP-2 est de 6,7. La présence d'autres composés dans la suspension, tels que les oxydes de fer et de terres rares dans notre poudre CP-2 déplace le point isoélectrique vers des valeurs de pH plus basses (limite inférieure) favorisant la dispersion de la poudre CP-2. A partir des distributions granulométriques de la poudre de polissage CP-2, trois diamètres caractéristiques de chaque distribution sont déterminés (D_{50} , D_{10} et D_{90}) pour la distribution en nombre. D_{50} est le diamètre pour lequel 50% des grains en nombre sont plus petits, il présente la taille moyenne des grains. D_{10} et D_{90} sont définis de la même façon et caractérisent la taille des fractions respectivement les plus fines et les plus grossières. La répartition granulométrique en nombre montre que la taille moyenne des particules D_{50} est alentours de $1,35 \mu\text{m}$ et la plupart des particules sont entre $1,2$ et $1,7 \mu\text{m}$. 10% seulement en nombre de particules ont un diamètre inférieur à $1,2 \mu\text{m}$. D'autre part, on remarque que 90 % en nombre de particules se trouve entre $1,7$ et $10 \mu\text{m}$, la plupart sont aux alentours de $6,21 \mu\text{m}$.

IV-2-2Analyse par DRX

Le diffractogramme de DRX de la poudre de polissage CP-2 commerciale est illustré sur la **figure IV-1**. En effet, toutes les **raies de diffraction pouvant** être indexées dans la structure cubique de type fluorine, groupe d'espace Fm-3m conformément au fichier standard (JCPDS file No. 34-0394) [1]. Les raies de diffraction de l'oxyde de cérium (VI) sont toutefois plus étroites et plus intenses, signe d'une bonne qualité structurale. Nous avons noté aussi la présence d'autres raies de diffraction : les deux raies à $2\theta = 24.1^\circ$ et 32° attribuées aux plans cristallographiques (012) et (104) de la structure rhomboédrique de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, l'hématite- α , (JCPDS no. 33-0664) [2]. La raie à $2\theta = 28^\circ$ est alors assignée à un oxyde de terres rares. Ces observations sont synonymes de la présence d'une limite de solubilité du fer et de l'oxyde de terres rares dans la poudre CP-2, en harmonie avec la caractéristique de la poudre CP-2 données par le fournisseur. Les données de l'affinement du profil ont été recueillies en utilisant le programme TREOR 90 (P. E. Werner). Le paramètre de maille de la structure « a » de 0,5418 nm a été trouvé. En effet, cette valeur est très proche de 0,541 nm référencée dans la fiche (JCPDS 34-394) et elle semble affectée par la présence du fer dans la structure. Le calcul de la taille moyenne des cristallites (d_{DRX}) a été réalisé à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction caractéristique de la poudre CP-2 en appliquant la formule Scherrer [3]. Une taille moyenne des cristallites (d_{DRX}) de l'ordre de 37,1582 nm a été enregistrée. Le tableau ci-dessous (**tableau IV-1**) englobe les paramètres structuraux de notre poudre CP-2.

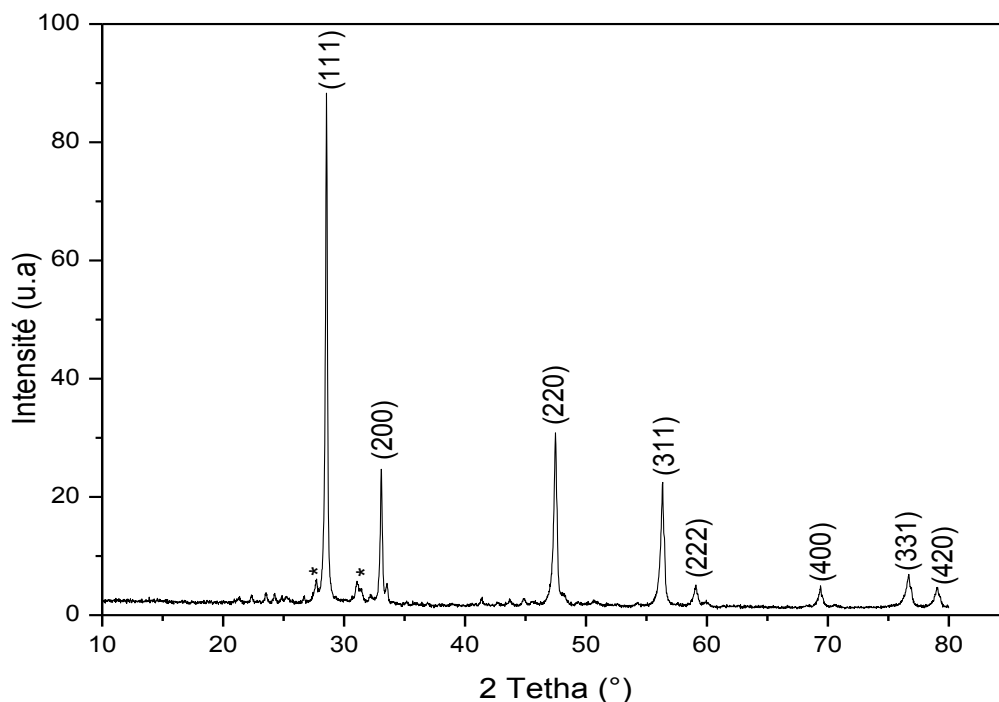


Figure IV-1 : Diffractogramme RX de la poudre de polissage CP-2

Tableau IV-1 : Les paramètres structuraux de la poudre de polissage CP-2

Paramètres structuraux/ Poudre de polissage CP-2	2θ (°)	FWHM (rd)	D (nm)	a(nm)
	28,5111	0,00385	37,1582	0,5418

IV-2-3 Analyse par MEB

Le cliché MEB de la poudre de polissage CP-2 avec un grossissement plus faible (**figure IV-2a**), met en évidence une microstructure cristalline très fine. Un aspect irrégulier, sous forme d'agglomérats des particules collées les unes aux autres. L'hétérogénéité en forme de l'échantillon CP-2 est confirmée par le cliché MEB effectué à haute résolution (**figure IV-2b**). Celui-ci révèle l'apparition de fragments de différentes tailles. Ces fragments observés sont majoritairement le dioxyde de cérium dont la taille approchée est de 715 nm et des gros grains de taille de 2,11 μm et 4,52 μm dont la microstructure est dense et la morphologie est différente. L'ensemble de ces résultats sont en parfaites concordance avec ceux issus des caractérisations par DRX dans le **paragraphe IV-2-2** qui témoigne d'hétérogénéités de compositions de phase cristallines, conséquence de la présence des raies de diffraction supplémentaires. Ainsi, comme il a été vu dans le **paragraphe IV-2-1**, les caractéristiques de la poudre de polissage CP-2 données par le fournisseur qui identifie trois tailles moyennes des grains $D_{10}=610$ nm, $D_{50}=1,35$ μm et $D_{100}=6,21$ μm.

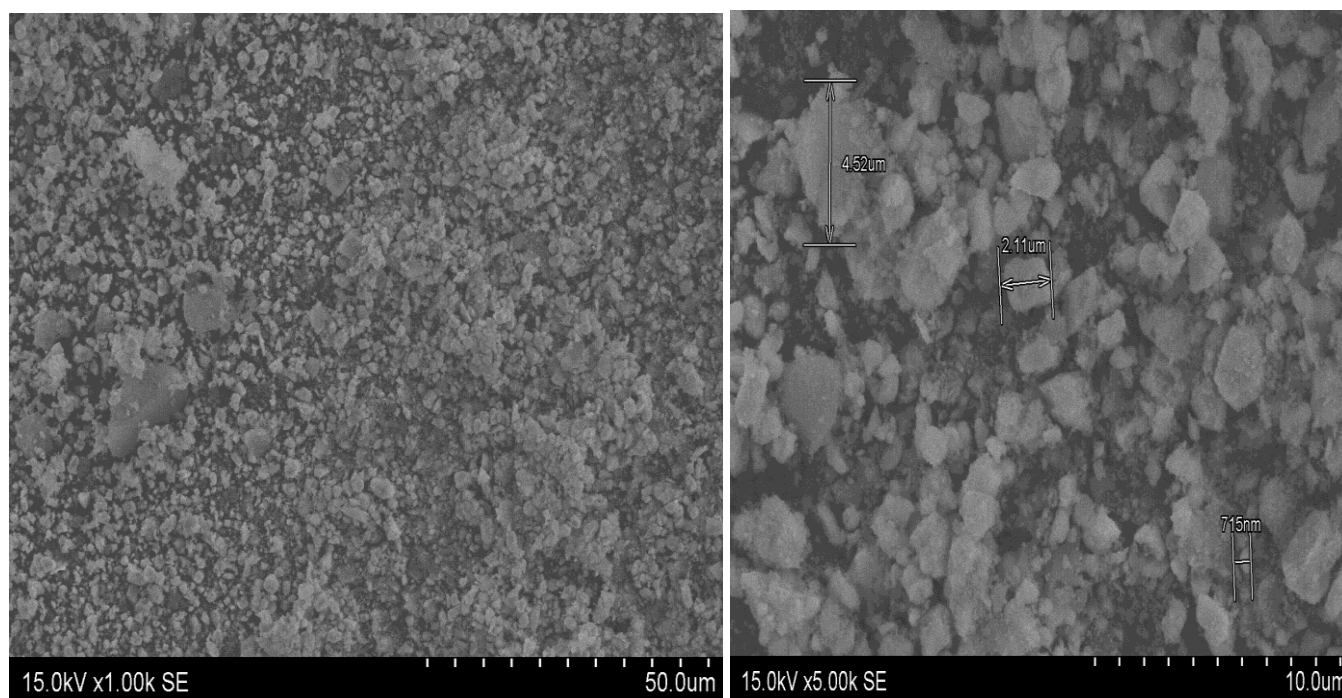


Figure IV-2 : Clichés MEB de la poudre de polissage PC-2 :
a) Faible résolution ; b) Haute résolution

IV-2-4 Analyse par IRTF

Les spectres infrarouges en mode transmission s'étend dans un intervalle optique entre 4000 et 400 cm^{-1} a été réalisé par un spectrophotomètre à transmission de fourrier FTIR-4200 type A. L'échantillon est confectionné sous forme de pastille circulaire constituée d'une masse avoisinante les 2 mg de produits répartie dans une masse d'environ 200 mg de bromure de potassium (KBr) utilisé comme support. Le spectre IRTF de la poudre de polissage CP-2, illustré sur la **figure (IV-3)**, présente une forte absorption à 844,05 cm^{-1} qu'est attribuée au vibration de la liaison ν (Ce-O). Un pic large à 3300 cm^{-1} lié à la vibration de la liaison ν (O-H). Les pics apparaissent à 671,29 cm^{-1} , 1054,30 cm^{-1} et 1383,89 cm^{-1} sont attribuable à la vibration de la liaison ν (Ce-O-Ce)[4].

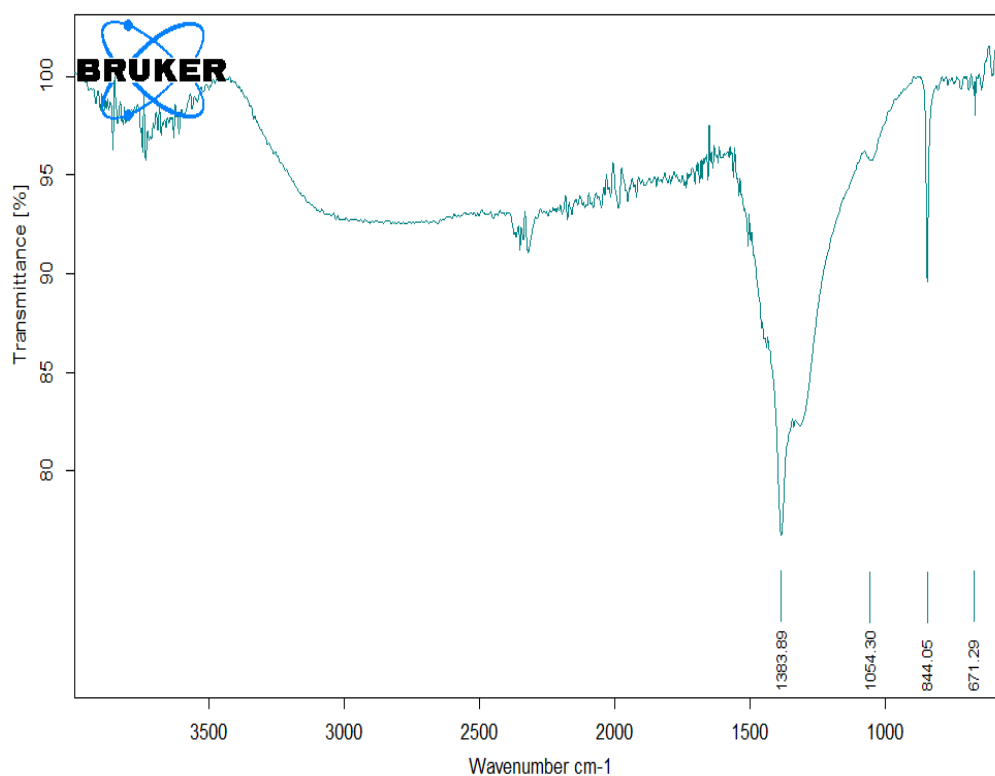


Figure IV-3 : Spectre IRTF de la poudre de polissage CP-2.

IV-2-5 Point de charge nulle (pH_{PCN})

L'indication de pH au point de charge nulle d'un solide se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère préférentiellement acide ou basique de la surface du solide et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette il va présenter (cette propriété pouvant influencer sur l'adsorption d'une molécule sur le solide en cas où elle se présente sous forme ionique). Le résultat de la méthode en

Chapitre IV : Résultats et discussions

batch pour la détermination de pH_{PCN} de la poudre CP-2, exprimé par l'évolution de la différence de pH ($\Delta pH = (pH_i - pH_f)$) en fonction de pH initial (pH_i), est visualisé sur la **figure IV-4**.

L'analyse de la **figure IV-4** montre que dans l'intervalle de pH allant de 5 à 9, la différence ΔpH augmente avec l'accroissement de pH_i , alors qu'une quasi stabilité de ΔpH est observée dans la plage de pH_i de 9 à 11, même après 48 heures. Le pH final (pH_f) varie très peu ce qui correspond à la plage exercée par le pouvoir tampon de la poudre CP-2. Par ailleurs, on remarque que ΔpH diminue quand le pH_i varie de 3 à 5. Le point où la courbe expérimentale $\Delta pH = f(pH_i)$ franchit la valeur nulle est appelé point de charge nulle (pH_{PCN}) ou point isoélectrique. Une valeur de pH_{PCN} de la poudre CP-2 autour de 6,6 est mesurée, conforme aux données de la littérature comprises entre 5,8 et 7,9[5]. Pour des valeurs différentes de ce pH_{PCN} , la surface de la poudre CP-2 est chargée. En effet, si le $pH > pH_{PCN}$, la surface de la poudre CP-2 est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de $pH < pH_{PCN}$. Les données expérimentales (pH_i , pH_f et ΔpH) pour la détermination du pH_{PCN} de la poudre de polissage CP-2 sont regroupées dans le **tableau IV-2**.

Tableau IV-2: Données expérimentales : pH initial (pH_i), pH final (pH_f) et $\Delta pH = (pH_i - pH_f)$ pour la détermination du pH de point de charge nulle pH_{PCN} de la poudre de polissage CP-2

Echantillons	A	B	C	D	E
pH initial (pH_i)	3,03	5,04	6,97	8,98	10,98
pH final (pH_f)	4,28	6,75	6,7	8,11	10,06
$\Delta pH = (pH_i - pH_f)$	-1,25	-1,71	0,27	0,87	0,92

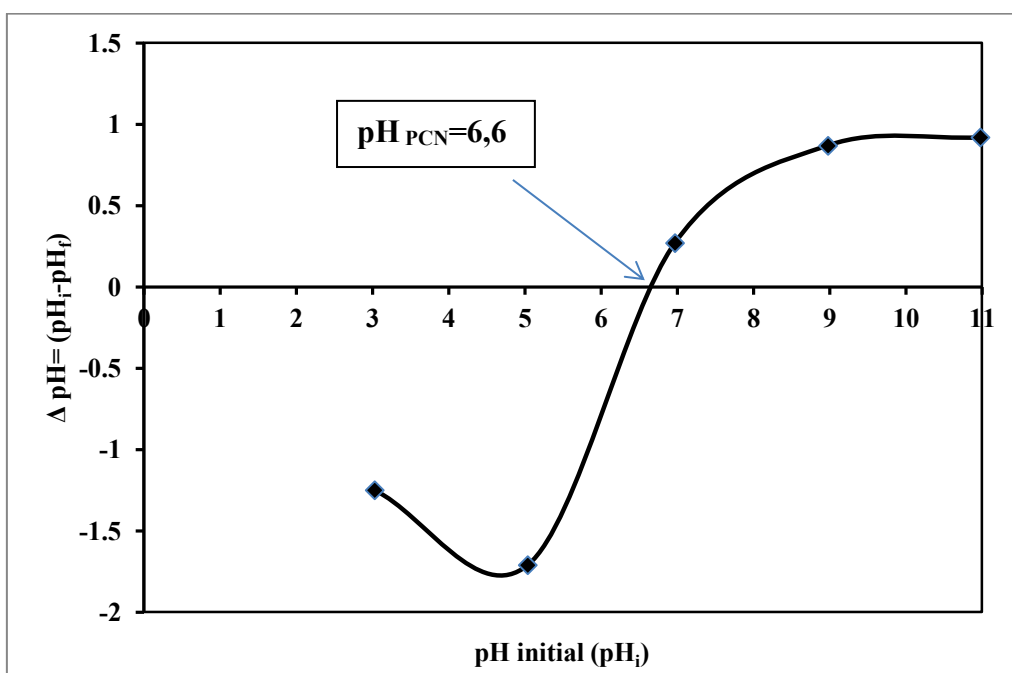


Figure IV-4 : Détermination du pH de point de charge nulle pH_{PCN} de la poudre de polissage CP-2

IV- 3 Etude paramétrique de l'oxydation hétérogène de RN

IV-3-1 Courbe l'étalonnage

Le **Tableau IV-3** rapporte les valeurs de l'absorbance obtenues pour différentes concentrations de RN en solution aqueuse. Le tracé de l'absorbance ; A en fonction de la concentration de RN ; C (mg/L) est une droite linéaire ($A=0,0283C$) (**figure IV-5**) avec un coefficient de régression $R^2=0,9931$. Ce qui permet de dire que cette droite est en accord avec la courbe théorique de Beer Lambert.

Tableau IV-3 : Valeurs de l'absorbance obtenues avec différentes concentrations en colorant rouge neutre (RN) pour le traçage de la courbe d'étalonnage.

C (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30
Absorbance	0	0,146	0,289	0,442	0,541	0,669	0,887

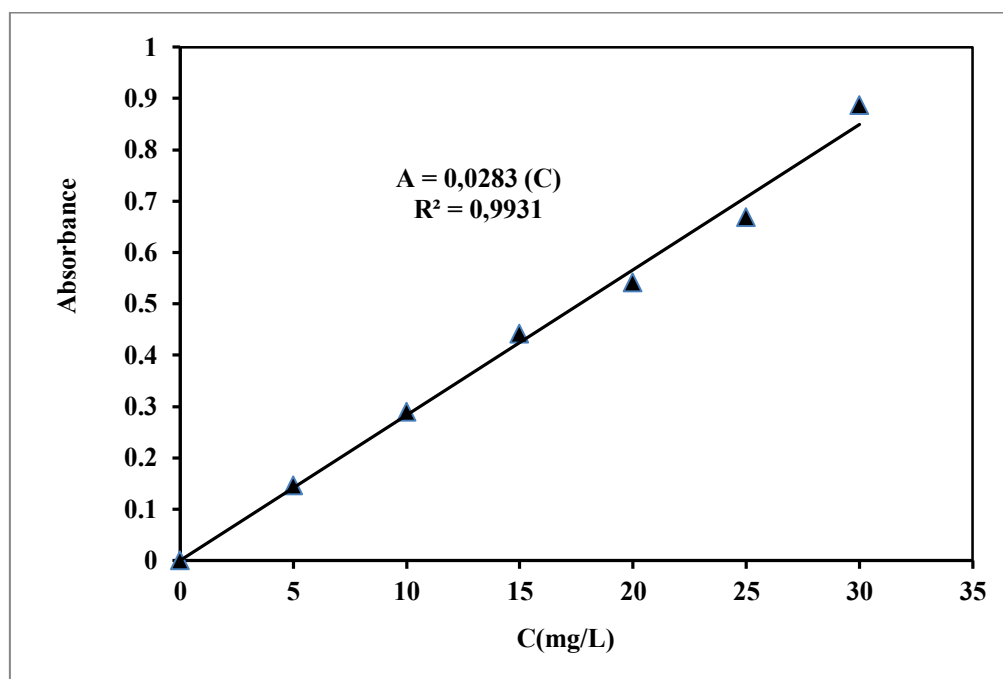


Figure IV-5 : La courbe d'étalonnage du colorant rouge neutre (RN)

IV-3-2 Effet du pH sur le spectre d'absorption UV-visible du colorant RN

La bande d'absorption caractéristique d'une solution fraîchement préparée du colorant RN à 50 mg/l est située à 520 nm. L'évolution spectrale d'une solution aqueuse de RN à 50 mg/l à différents pH, illustrée sur la **figure IV-6**, met en évidence un effet hypsochrome pour le RN qui s'est manifesté par la diminution de la longueur d'onde caractéristique de $\lambda_{\max 1} = 520$ nm à $\lambda_{\max 2} = 450$ nm. Ce déplacement est accompagné d'une légère diminution de l'intensité de l'absorbance (effet hypochrome) lorsque le pH passe de 5 à 11. Les spectres enregistrés passent par un point isobestique localisé à $(\lambda_i, A_i) = (462,7$ nm, 0,97), caractéristique du système étudié. La présence d'un tel point indique l'existence de deux chromophores de RN en équilibre entre eux, la forme cationique RN^+ à 520 nm et sa forme moléculaire

et neutre ; NR, à 450 nm. A des valeurs de pH basiques, une floculation de la forme moléculaire RN est observée et de manière plus prononcée à pH fortement basique (pH>10). Ce phénomène s'est manifesté après un temps de repos de 24 heures. Ce résultat rejoint l'observation faite par plusieurs auteurs [6, 7].

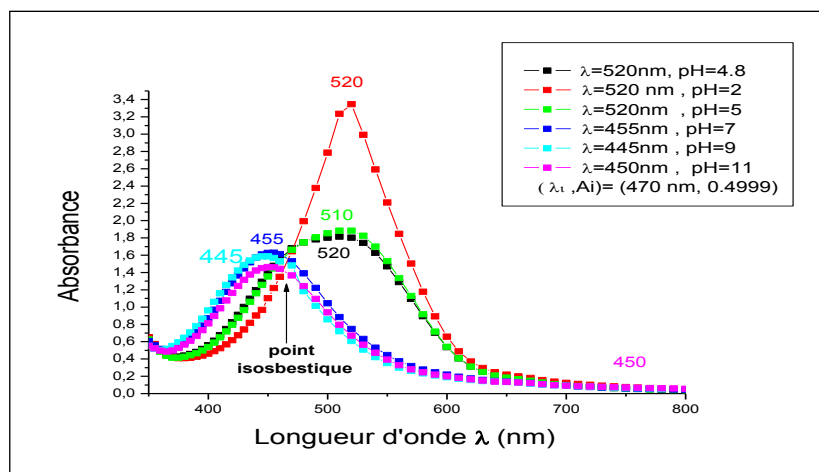


Figure IV-6 : Effet du pH sur le spectre l'absorption UV-visible du colorant rouge neutre (RN) ($C_0=50$ mg/L et $T=$ ambiante).

IV- 3-3-Effet de H_2O_2

Afin d'étudier l'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de rouge neutre par le procédé fenton hétérogène (système CP-2/ H_2O_2), des expériences ont été réalisées pour une concentration massique donnée de CP-2 (0,5 g/L), un pH de la suspension (pH=6,4), la concentration initiale de substrat RN (10 mg/L) et à $T=25$ °C, pour diverses volumes de peroxyde d'hydrogène (0,5-5 mL). **La figure IV-7**, rapporte l'évolution temporelle de la concentration réduite (C/C_0) en fonction du volume de H_2O_2 lors de l'oxydation hétérogène. **Tableau IV-4** récapitule les résultats expérimentaux de l'oxydation hétérogène (système RN/ CP-2/ H_2O_2) à différents volumes de H_2O_2 . On remarque que toutes les courbes cinétiques montrent la même allure et que l'équilibre est pratiquement atteint après 40-50 min.

Sur la **figure IV-8**, représentant l'effet du volume de peroxyde d'hydrogène sur l'efficacité du procédé Fenton hétérogène, nous remarquons une diminution légère de l'efficacité de dégradation de RN sur l'intervalle 0,5-2 mL de H_2O_2 avec des taux de dégradation respectifs atteignent 66,81 % (0,5 mL), 63,60 % (1 mL), 62,44 % (1,5 mL), 62,99 % (2 mL). Ces efficacités ainsi obtenues, tout à fait comparable à celle de CP-2 avec 0 mL de H_2O_2 , pourrait suggérer une quasi passivation de la surface de CP-2 ou résulter de la réaction compétitive entre les radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) et H_2O_2 (Equation 1-3). Les radicaux perhydroxyles ($HO_2\cdot$) produits ont un potentiel d'oxydation nettement inférieur à celui de $\cdot OH$ [8]. Un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ion ferreux incorporé dans la poudre CP-2 semble donc nécessaire pour mener à bien l'oxydation de substrat organique. En revanche, à forte surconcentration de H_2O_2 ($H_2O_2 > 2$ mL), le piégeage des radicaux $\cdot OH$ par H_2O_2 peut devenir prédominant selon les réactions (équations 1-3) ci-dessous, au détriment de l'oxydation du polluant [9].

Chapitre IV : Résultats et discussions



A partir de la **figure IV-7** nous constatons que le meilleur volume de peroxyde d'hydrogène qui permet de dégrader le maximum du colorant RN est celui de 1 mL.

Tableau IV-4 : Résultats expérimentaux du procédé d'oxydation Fenton hétérogène : système RN/ CP-2 / H₂O₂ à différents volumes de peroxyde d'hydrogène ([CP-2]=0,5g/L, [RN]=10mg/L, pH=6,4, T=25 °C, temps d'oxydation =120 min).

Volume de H ₂ O ₂ (mL)	η(%) @60	η'(%) a 60 minute	η'(%) a 120 minute
0	30,67	67,36	-
0,5	52,83	66,81	66,81
1	40,17	63,60	63,60
1,5	58,95	62,44	62,44
2	55,02	62,99	62,99
3	23,30	34,17	51,89
4	43,68	26,72	37,06
5	38,83	24,60	34,12

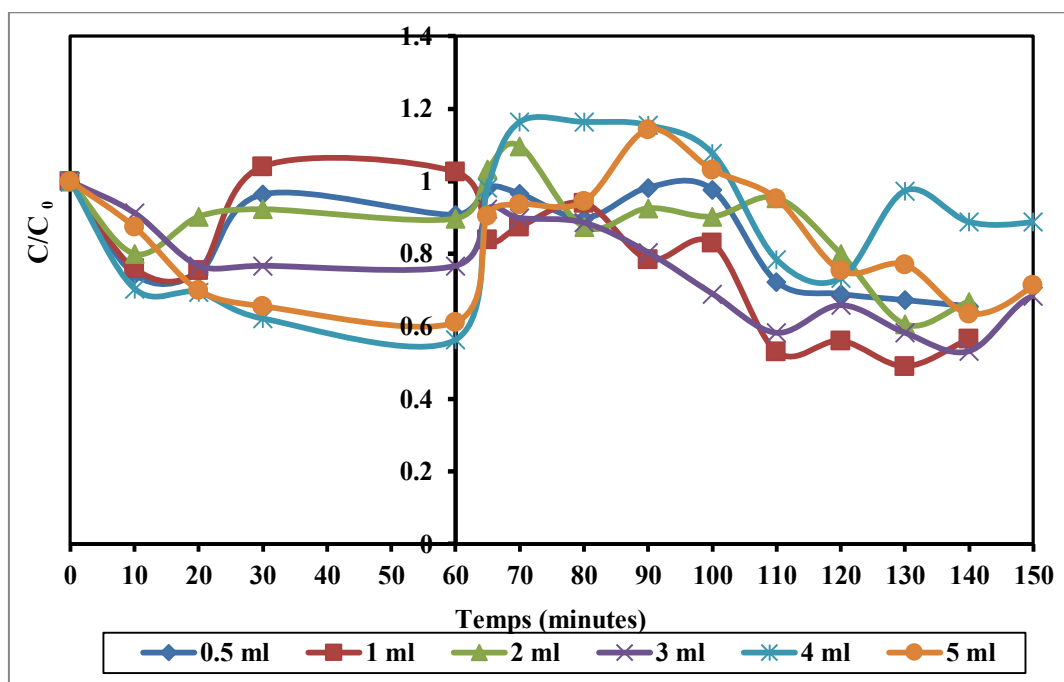


Figure IV-7 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors de la réaction d'oxydation hétérogène pour différents volumes de H₂O₂ ([CP-2]=0,5g/L, [RN]=10mg/L, pH=2, T=25 °C, temps d'oxydation =80 min).

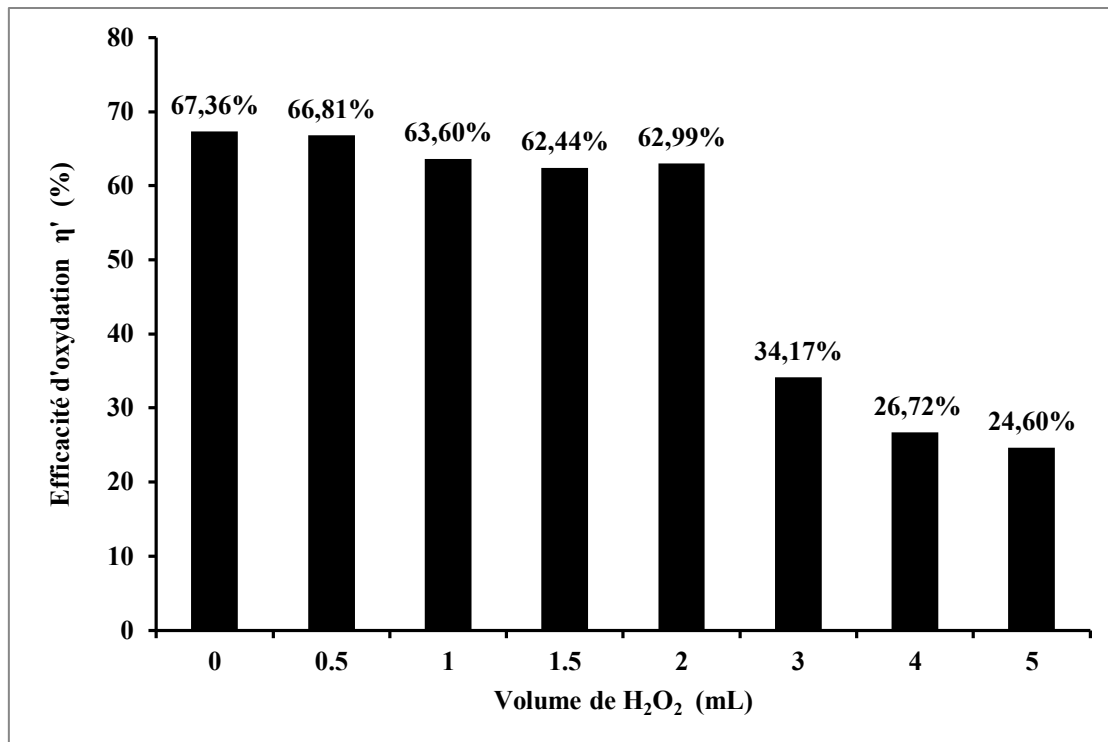


Figure IV-8 : Effet de volume de $V = 1\text{ml H}_2\text{O}_2$ sur l'efficacité d'oxydation hétérogène de PC-2 vis-à-vis de RN ($[\text{CP-2}] = 0,5\text{g/L}$, $[\text{RN}] = 10\text{mg/L}$, $T = 25\text{ °C}$, temps d'oxydation = 60 min).

IV-3-4 Effet pH de la solution sur l'efficacité d'oxydation hétérogène de CP-2

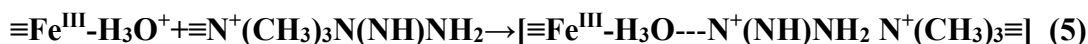
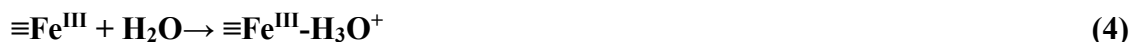
La nécessité d'acidifier le milieu est souvent mentionnée comme un des principaux inconvénients de la réaction de Fenton. Cela signifie non seulement des coûts supplémentaires, provenant de la consommation de réactifs pour l'acidification et la neutralisation ultérieure, mais aussi une augmentation de la charge en sels de l'eau traitée. Une des différences réside dans l'ajustement initial du pH de la solution à 2-3 qui n'est pas systématiquement effectué, car contrairement à la réaction homogène, le système hétérogène n'est théoriquement pas limité à ces faibles valeurs de pH. Afin de vérifier l'effet du pH de milieu sur le comportement de rouge neutre, nous avons ajusté ce paramètre à différentes valeurs comprises entre 2 et 12.

Figure IV-9 illustre les évolutions temporelles des concentrations réduites de RN obtenues avec la poudre CP-2 aux différentes conditions de pH. L'observation de ces courbes met en évidence l'impact de pH de la suspension dans le procédé d'oxydation Fenton hétérogène. Quel que soit le pH considéré, toutes les courbes cinétiques sont quasi-identiques et que l'équilibre d'oxydation est pratiquement atteint au bout de 20-40 min. En effet, l'efficacité catalytique diminue de 86,26 à 6,67 % quand le pH passe de 2 à 10, puis elle augmente graduellement pour atteindre 36,13% à pH=12 au bout de 60 min d'oxydation. Une efficacité de dégradation maximale de l'ordre de 85,90 % est relevée à pH=2 (**Figure IV-10**).

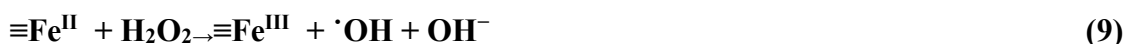
Chapitre IV : Résultats et discussions

Cette augmentation de l'efficacité de dégradation des particules CP-2 en pH acide (pH=2) pourrait s'expliquer par les arguments suivants :

(i) une forte tendance à la dispersion des particules, ce qui signifie que les suspensions sont stables ;
 (ii) les interactions attractives entre le groupement ($\equiv\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{NH})\text{NH}_2$) cationique du colorant RN ($\text{pH} < \text{pK}_a = 7,1$) et les sites d'échanges actifs chargés positivement ($\equiv\text{Fe}^{\text{III}}-\text{H}_3\text{O}^+$) ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}} = 6,6$) à la surface de CP-2, via des liaisons d'hydrogène et par conséquent l'adsorption (équations 4-5).



(iii) la réaction entre les ions ferreux ou ferriques (incorporés dans la poudre CP-2) et le peroxyde d'hydrogène à la surface du catalyseur solide CP-2 est optimisée afin que la quantité maximale de radicaux hydroxyles puisse, par la suite, oxyder le colorant rouge neutre selon les réactions (équations 6-10).



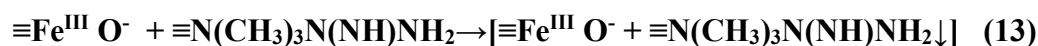
Par contre, sur la plage de pH 4 et 6, le pH de la suspension ne semble pas influencer de manière marquée l'efficacité d'oxydation des particules CP-2. Proche des conditions de pH point charge nulle ($\text{pH}_{\text{PCN}} = 6,6$), une tendance à l'agglomération et la sédimentation est attendue et par voie de conséquence, une perte sévère de la surface spécifique. La présence plus amplifiée d'agglomérats de grande taille à partir de pH voisins de 6 [5]. De plus, en milieu alcalin ($\text{pH} > 6$), l'oxydation de RN est cependant beaucoup plus faible, en conséquence :

(i) la réduction de l'activité chimique des réactifs Fenton hétérogène à pH basique à cause de la diminution drastique de la vitesse de réaction ;

(ii) l'instabilité du H_2O_2 à pH alcalin et son auto décomposition en H_2O et O_2 (équation 11) [10] :



(iii) les interactions répulsives entre les sites d'échange chargés négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}} = 6,6$) à la surface de CP-2 et les formes moléculaires ($\equiv\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{NH})\text{NH}_2$) ($\text{pH} > \text{pK}_a = 7,1$) du colorant RN (équations 12-13) :



(iii) une forte tendance à une l'agglomération et la floculation des espèces moléculaires du colorant RN.

Chapitre IV : Résultats et discussions

On note aussi que l'agglomération de ces espèces est plus marquée pour le pH de la suspension élevée (pH= 12), qui pourrait s'expliquer en partie l'efficacité d'oxydation observée, 36,12 %.

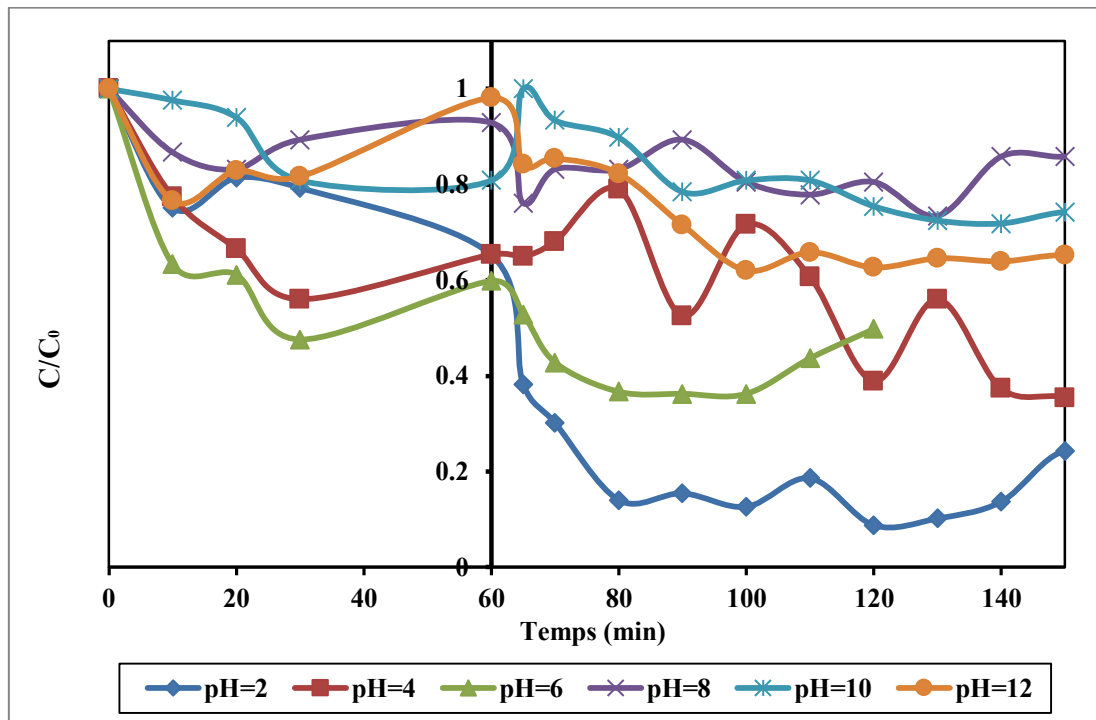


Figure IV-9 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors de la réaction d'oxydation hétérogène pour différentes conditions de pH de la suspension ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10mg/L$, $[H_2O_2] =1 mL$, $T=25\text{ }^{\circ}C$).

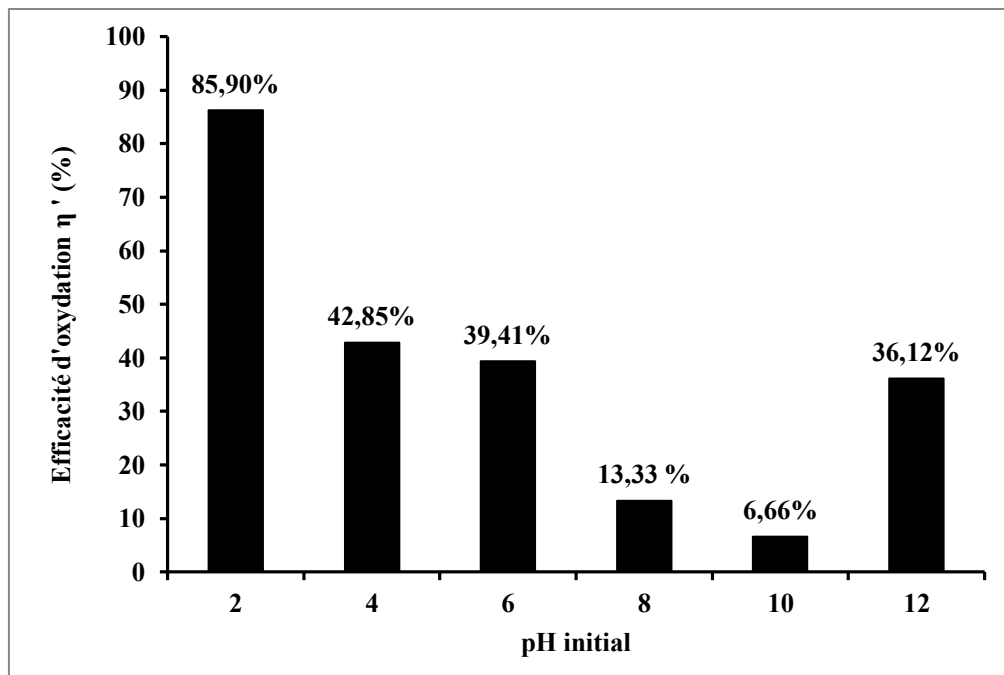


Figure IV-10 : Effet de pH de la suspension sur l'efficacité d'oxydation hétérogène de PC-2 vis-à-vis de RN ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10mg/L$, $[H_2O_2] =1 mL$, $T=25\text{ }^{\circ}C$, temps d'oxydation =60 min).

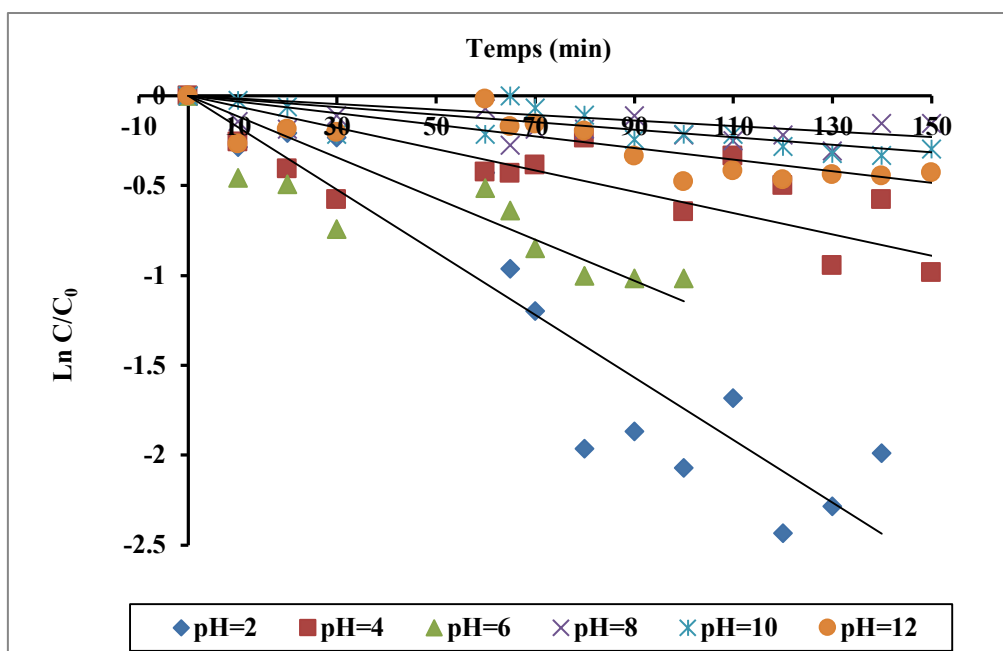


Figure IV-11 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction d'oxydation hétérogène de RN à différentes conditions de pH de la suspension ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10mg/L$, $[H_2O_2]=1 mL$, $T=25\text{ }^\circ C$, temps d'oxydation =120 min).

A partir des résultats expérimentaux issus de la cinétique d'oxydation hétérogène de RN à différents pH de solution, nous avons testé le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ($C = C_0 \cdot e^{-kt}$) (Figure IV-11). Les constantes cinétique apparente (k_1), qui correspondent à la pente des droites représentant les variations de $\ln C/C_0$ en fonction du temps (t) ainsi que les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les coefficients de régressions R^2 sont présentées dans le **tableau IV-5**. Les résultats montrent que le modèle du pseudo premier-ordre décrit parfaitement le processus d'oxydation hétérogène de RN avec des coefficients de régressions R^2 significatifs.

Tableau IV-5: Les paramètres cinétique lors de la réaction d'oxydation hétérogène de RN à différentes conditions de pH de la suspension ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10mg/L$, $[H_2O_2]=1 mL$, $T=25\text{ }^\circ C$, temps de contact =120 min).

pH de la solution	$\eta(\%)@60$	$\eta'(\%)@60$	$\eta'(\%)@120$	$K\text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2}\text{ (min)}$	R^2
2	36,36	85,90	71,42	0,0174	39,83	0,86
4	34,63	42,85	42,85	0,0059	117,48	0,61
6	40,17	39,41	39,41	0,0114	60,80	0,56
8	7,079	13,33	11,42	0,0015	462,09	0,59
10	19,16	6,66	11,85	0,0021	330,07	0,71
12	1,89	36,12	38,70	0,0032	216,60	0,62

IV-3-5 Effet de la concentration initiale du colorant RN

Afin de déterminer une bonne oxydation du substrat organique au cours de traitement par du peroxyde d'hydrogène, une optimisation de la concentration du colorant rouge neutre a été étudiée. Ainsi, nous avons fait varier la concentration du colorant RN de 10 à 60 mg/L tout en suivant la variation de la concentration résiduaire en substrat dans le surnageant en fonction du temps de réaction par la spectrophotométrie UV-Visible.

Figure IV-12 met en évidence l'évolution temporelle de la concentration réduite (C/C_0) en fonction de la concentration initiale de RN au cours du procédé d'oxydation Fenton hétérogène. A l'examen de ces courbes, il ressort que le procédé d'oxydation Fenton hétérogène (système RN/CP-2/ H_2O_2) dépend fortement de la concentration du substrat RN. En effet, pour les concentrations de RN >20 mg/L, le procédé d'oxydation est plus lente dans la mesure où juste environ 1,65, 3,37 et 23,08 % ont pu être dégradés pour les concentrations initiales de RN de 40,50 et 60 mg/L respectivement au bout de 5-10 min d'oxydation (**Figure IV-13**). Ceci, peut s'expliquer par une plus faible réactivité de H_2O_2 vis-à-vis du catalyseur CP-2, conséquence de recouvrement de la quasi-totalité des sites d'échange à la surface du catalyseur CP-2 par les espèces colorées via un effet écran et, par voie de conséquence, l'efficacité de dégradation s'en trouve fortement atténuée [11].

En revanche, pour les concentrations de RN ≤ 20 mg/L, des efficacités de dégradation significatives de l'ordre 88,62 et 86,90 % sont obtenues respectivement pour 10 et 20 mg/L, au bout de 60-70 min d'oxydation, en raison de la présence maximale de radicaux hydroxyles à la surface du catalyseur CP-2 pour oxyder le colorant rouge neutre. Ainsi, la concentration initiale de substrat est un paramètre plus déterminant sur la vitesse de dégradation de RN par le procédé d'oxydation Fenton hétérogène (système CP-2/ H_2O_2). Pour la suite de notre travail, la valeur de la concentration optimale en colorant RN choisie, sera donc 10 mg/L.

Le tracé de $\ln(C/C_0)=f(t)$ (**Figure IV-14**) lors du procédé Fenton hétérogène à différentes concentrations initiales de RN donne, des droites quasi-linéaires avec des coefficients de régressions (R^2) hautement significatifs. Ce résultat montre que la cinétique d'oxydation de RN par le procédé Fenton hétérogène est en bonne adéquation avec le modèle du premier pseudo ordre. Les paramètres cinétiques du procédé Fenton hétérogène sont présentés dans le **tableau IV-6**. Les valeurs de la constante de vitesse k_1 sont respectivement égales à $0,018 \text{ min}^{-1}$, $0,021 \text{ min}^{-1}$, $0,003 \text{ min}^{-1}$, $0,0004 \text{ min}^{-1}$ et $0,0025 \text{ min}^{-1}$ pour 10, 20, 40, 50 et 60 mg/L.

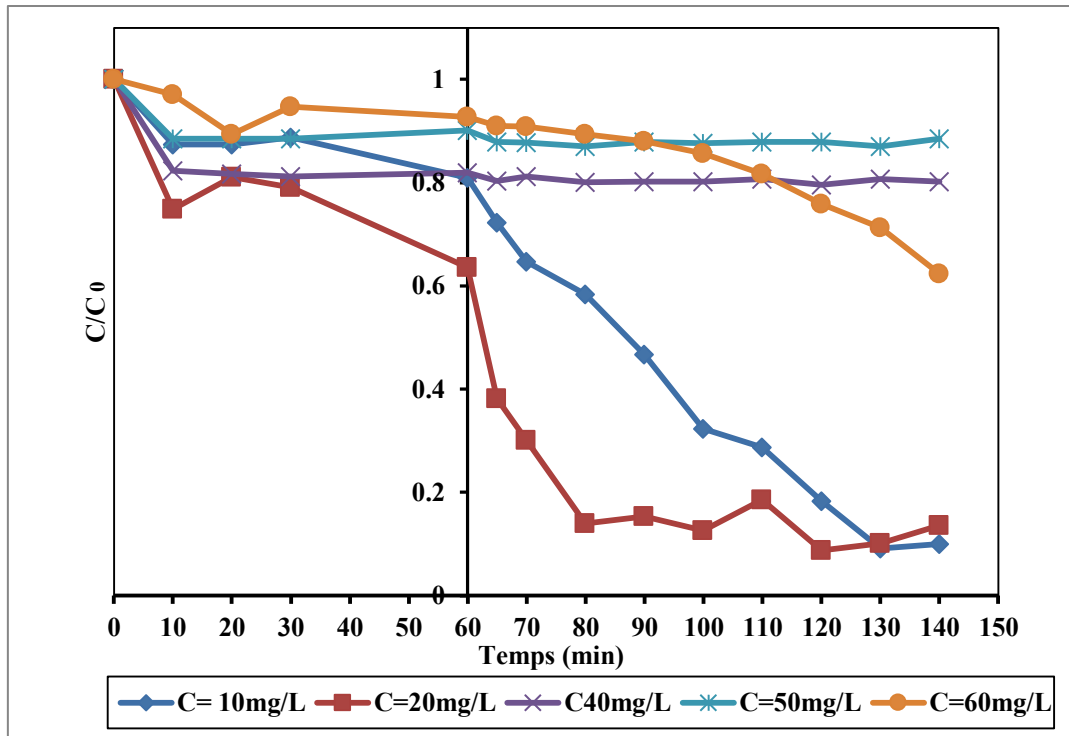


Figure IV-12 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors de la réaction d'oxydation hétérogène aux différentes concentrations initiales de RN ($[CP-2]=0,5g/L$, $H_2O_2=1mL$, $pH=2$, $T=25\text{ }^\circ C$, temps d'oxydation =80 min).

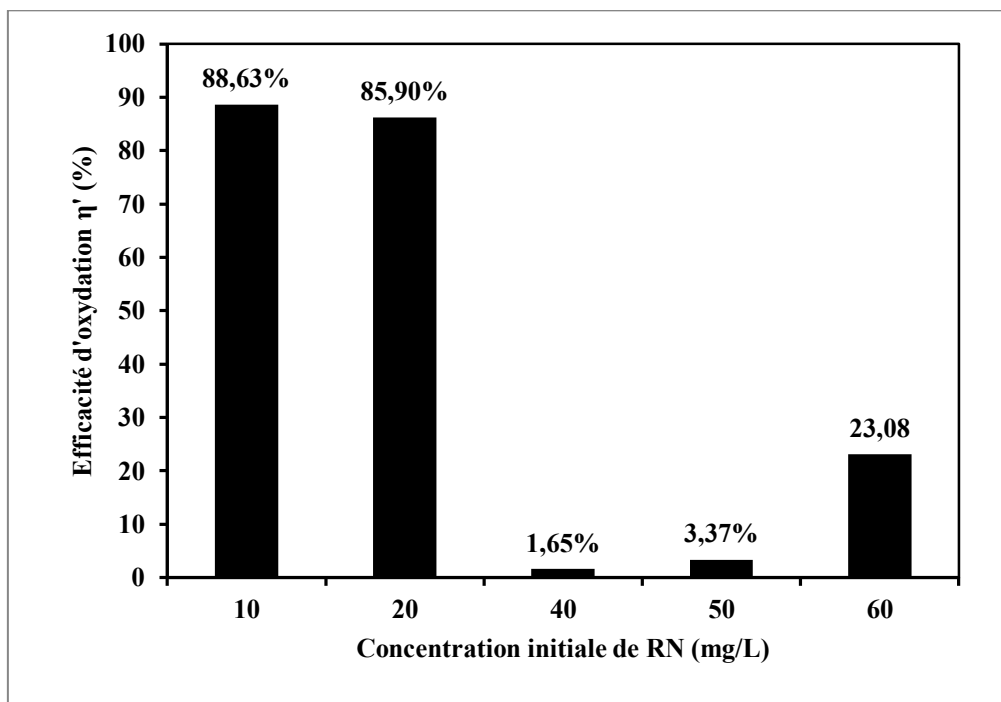


Figure IV-13 : Effet de la concentration initiale de RN sur l'efficacité du procédé d'oxydation Fenton hétérogène ($[CP-2]=0,5g/L$, $[H_2O_2]=1\text{ mL}$, $pH=2$, $T=25\text{ }^\circ C$, temps d'oxydation =60 min).

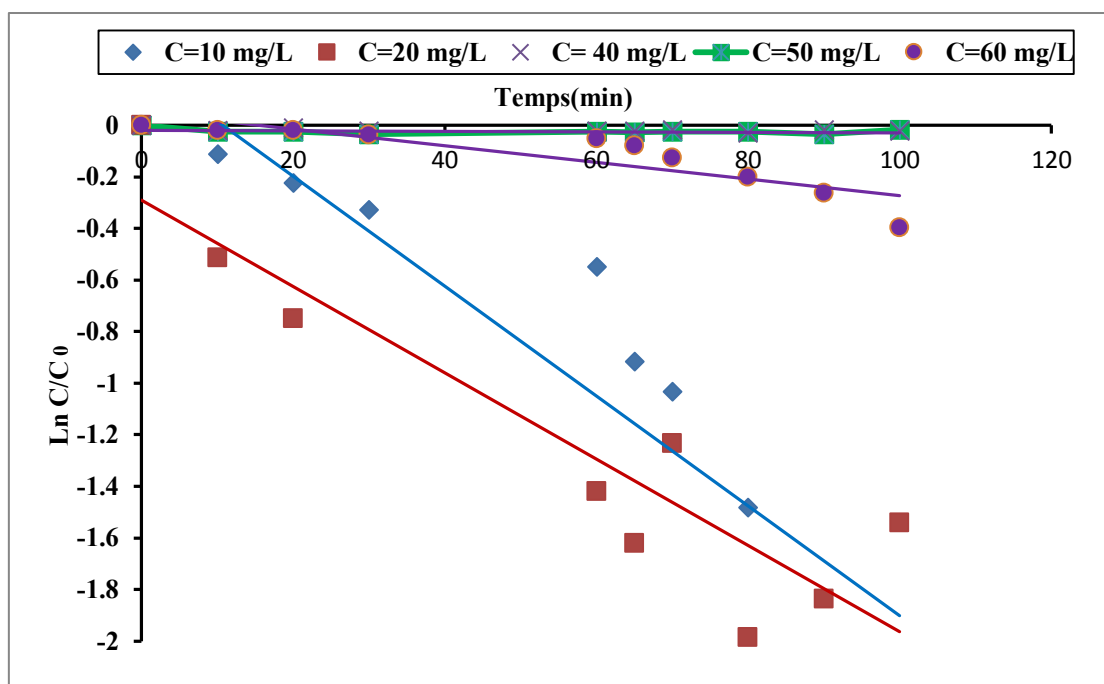


Figure IV-14. Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction d'oxydation hétérogène aux différentes concentrations initiales de RN ($[CP-2]=0,5g/L$, $[H_2O_2]=1 mL$, $pH=2$, $T=25\ ^\circ C$, temps d'oxydation =120 min).

Tableau IV-6 : Les paramètres cinétiques de la décoloration de RN lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentrations initiales de RN ($[CP-2]=0,5g/L$, $H_2O_2=1mL$, $pH=2$, $T=25\ ^\circ C$, temps de contact =120 min

C (mg/l)	$\eta(\%)@60$	$\eta'(\%)@60$	$\eta'(\%)@120$	K (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R ²
10	19,11	88,63	91,66	0,0182	38,08	0,85
20	36,36	85,90	71,42	0,0205	33,81	0,78
40	18,01	1,65	2,25	0,0003	2310,49	-
50	9,92	3,37	1,83	0,0004	1732,86	-
60	7,26	23,08	32,83	0,0025	277,25	0,70

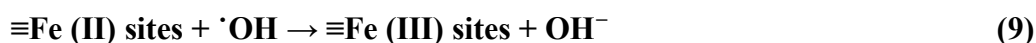
IV-3-6 Effet de la concentration massique de CP-2

Une série d'expérience a été réalisée pour évaluer l'effet de la concentration massique m/v (g/L) de la poudre de polissage CP-2 sur l'oxydation hétérogène (Fenton hétérogène) du colorant rouge neutre. La **figure IV-15** représente le taux du substrat coloré restant exprimé par la concentration réduite (C/C_0) de RN en fonction du temps d'oxydation (t) avec 10 mg/L de RN, 1 mL de H_2O_2 , pH de la suspension égale 2, $T=25^\circ C$ et des concentrations massique de CP-2 variant de 0,25 à 1,5 g/L. Les données expérimentales de l'oxydation hétérogène de RN par le système catalytique CP-2 / H_2O_2 à différentes

Chapitre IV : Résultats et discussions

concentrations massiques(m/v)de CP-2sont récapitulées dans le **tableau IV-7**. L'analyse de la figure **IV-15** met en évidence la rapidité de la cinétique d'oxydation de RN suivi d'un maximum atteint au court de 10 min, puis la dégradation devient lente pour se stabiliser au bout de 60 min pour les doses m/v=0,25, 0,75, 1, 1,25 et 1,5 g/L, alors que pour une dose m/v= 0.5 g/L, l'équilibre d'oxydation hétérogène est pratiquement atteint au bout de 50 min d'oxydation.

La **figure IV-16** montre l'effet de la dose m/v de CP-2 sur l'oxydation Fenton hétérogène (système RN/CP-2/H₂O₂). Comme attendu, une augmentation de la concentration massique de catalyseur CP-2 améliore les résultats, car elle assure un plus grand nombre de sites actifs qui décomposent H₂O₂, favorisant la réaction de Fenton hétérogène. En effet, l'efficacité d'oxydation croît de 10,15 à 85,90 % quand la dose du catalyseur CP-2 passe de 0,25 à 0,5g/L. Cependant, pour les autres concentrations massique de CP-2 (m/v=0,75-1,5 g/l), l'effet positif de la dose en catalyseur CP-2 a tendance à disparaître au-delà de 0,5g/L. Une telle limitation, voire même une inhibition de la réaction aux concentrations massiques élevées de CP-2 et attribuée au piégeage des radicaux hydroxyles par la surface de l'oxyde (équation 9) [12].



D'où le choix d'une concentration massique de CP-2 de 0,5 g/L pour la suite de ce travail.

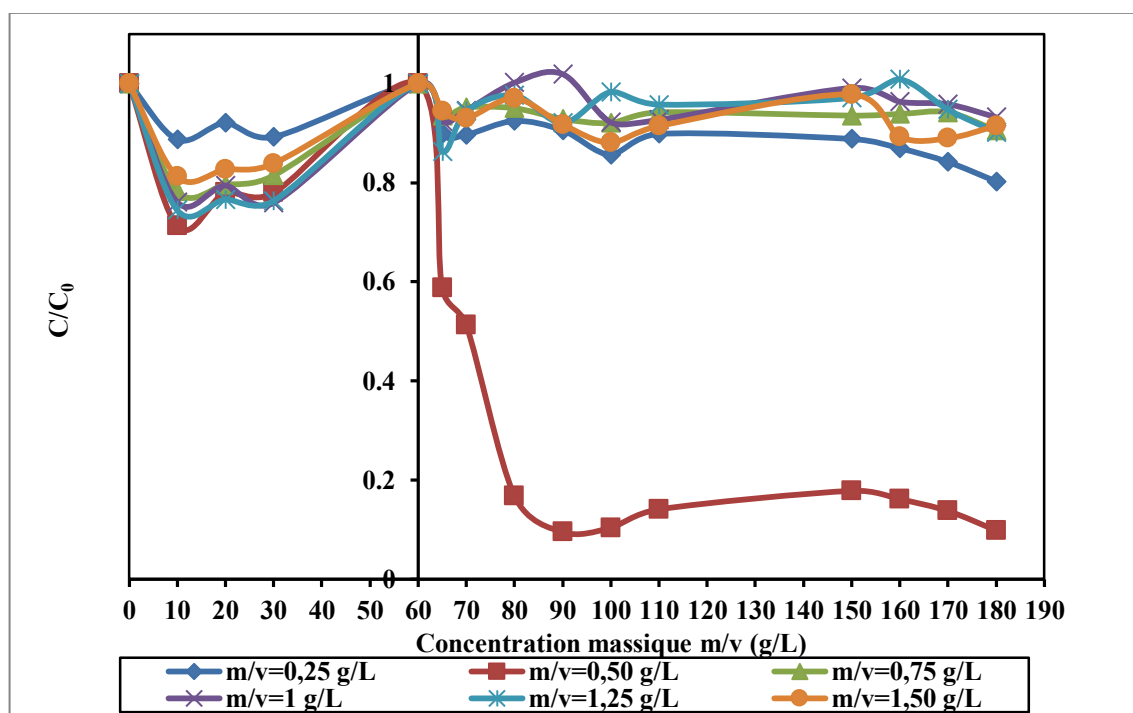


Figure IV-15 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors du procédé d'oxydation Fenton hétérogène à différentes concentrations massiques de CP-2 ([RN]=10 mg/L, H₂O₂ =1mL, pH=2, T=25 °C, temps d'oxydation =120 min.

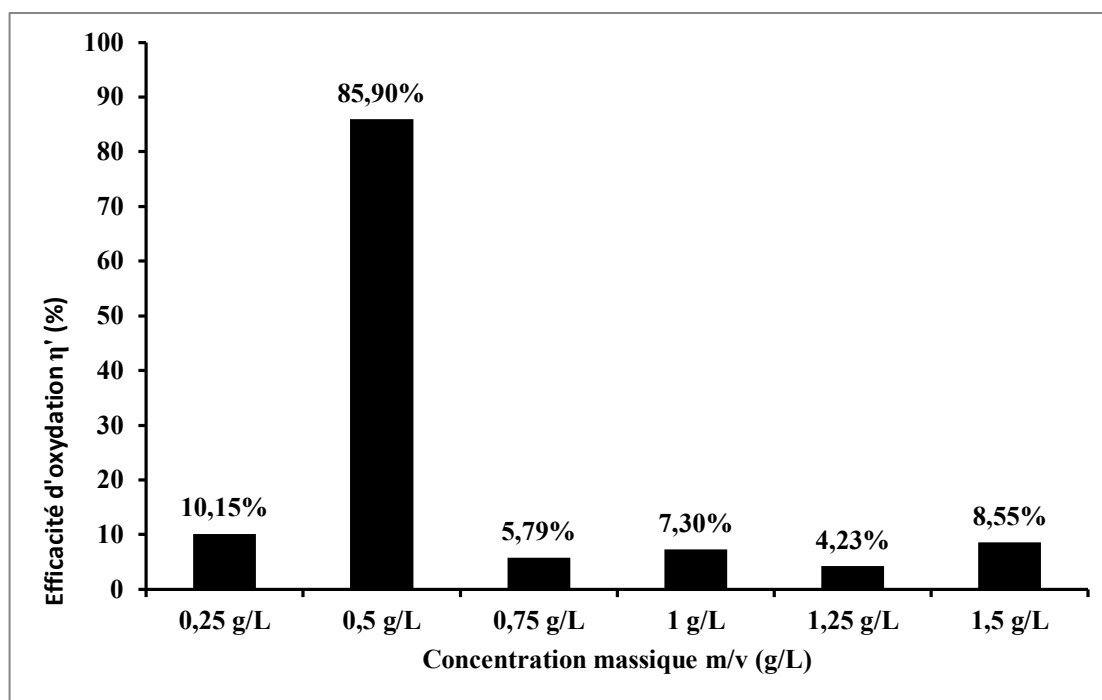


Figure IV-16 : Effet de la concentration massiques de CP-2 sur le procédé d'oxydation Fenton hétérogène ([RN]=10 mg/L, H₂O₂ =1mL, pH=2, T=25 °C, temps de contact =60 min).

Tableau IV-7 : Résultats expérimentaux du procédé d'oxydation Fenton hétérogène : système RN/ CP-2 / H₂O₂ à différentes concentrations massiques m/v de CP-2([RN]=10 mg/L, H₂O₂ =1mL, pH=2, T=25 °C, temps d'oxydation =60 min).

Concentration massique m/v (g/L)	η(%) @60 min	η' (%) @60 min	η' (%) @120 min
0,25 g/L	7,39	10,15	19,73
0,5 g/L	20,83	85,90	90,15
0,75 g/L	18,81	5,79	9,43
1 g/L	22,71	7,30	6,78
1,25 g/L	20,56	4,23	9,81
1,5 g/L	13,57	8,55	8,55

IV-3-7 Effet de la température du système

La température améliore la vitesse des réactions impliquées dans le mécanisme d'oxydation Fenton hétérogène (selon la loi d'Arrhenius), mais elle favorise aussi la décomposition de H₂O₂ en oxygène et eau, en particulier au-delà de T=60°C. Il n'y a pas de consensus sur l'effet de la température (valeur optimale ou valeur la plus haute préférable), mais en général des températures supérieures à 60°C ne sont

Chapitre IV : Résultats et discussions

pas utilisées [13]. La **figure IV-17** représente l'évolution temporelle de la concentration réduite de RN (C/C_0) à différentes températures du système. L'examen de la **figure IV-17** montre que la concentration réduite (C/C_0) diminue au cours du temps avec une allure exponentielle pour l'ensemble des températures explorées. Ainsi, la cinétique d'oxydation de RN par le procédé Fenton hétérogène (système CP-2/ H_2O_2) est tout d'abord rapide, puis elle ralentit au cours du temps pour se stabiliser au bout de 40-50 pour les températures $T=40$ et $T=60$ °C, alors que pour $T=25$ °C, l'équilibre d'oxydation est pratiquement atteint au bout de 80 min. La **figure IV-18** met en évidence clairement que l'efficacité d'adsorption de RN croît avec l'élévation de la température du système, mais l'effet apparaît nettement plus marqué pour $T=60$ °C. Au bout de 60 min de contact (avant l'ajout de H_2O_2), une efficacité d'adsorption de 59,72 % est atteinte pour $T=60$ °C soit 3 fois plus grand que la valeur du taux atteinte pour $T=25$ °C.

Pour ce qui est de l'oxydation hétérogène, la **figure IV-18** montre également que la vitesse initiale de dégradation de RN est effectivement abaissée par un facteur de 6 lorsque la température du système augmente de $T=25$ °C à $T=60$ °C. Rappelons aussi qu'une température plus élevée augmente la vitesse de formation des radicaux $\cdot OH$ selon la loi d'Arrhenius, mais qu'elle favorise également la décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau, ce qui réduit l'efficacité de son exploitation. L'augmentation de la température de $T=25$ °C à $T=60$ °C montre ici un effet négatif pour toutes les conditions étudiées [14].

Les cinétiques de dégradation de RN par le procédé Fenton hétérogène (système CP-2/ H_2O_2) à différentes températures présentent des variations linéaires de $\ln C_0/C$ en fonction du temps (**figure IV-19**), ce qui indique que l'oxydation hétérogène de RN suit une loi de vitesse du premier ordre. Les paramètres cinétiques (constantes de vitesse k_1 , temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les coefficients de régressions (R^2) sont rassemblés dans le **tableau IV-8**. Les constantes de vitesse k sont respectivement égales à $0,0141 \text{ mn}^{-1}$ ($R^2=0,82$), $0,0135 \text{ mn}^{-1}$ et $0,0133 \text{ mn}^{-1}$ ($R^2=0,98$) pour les températures $T=25$, 40 et 60 °C.

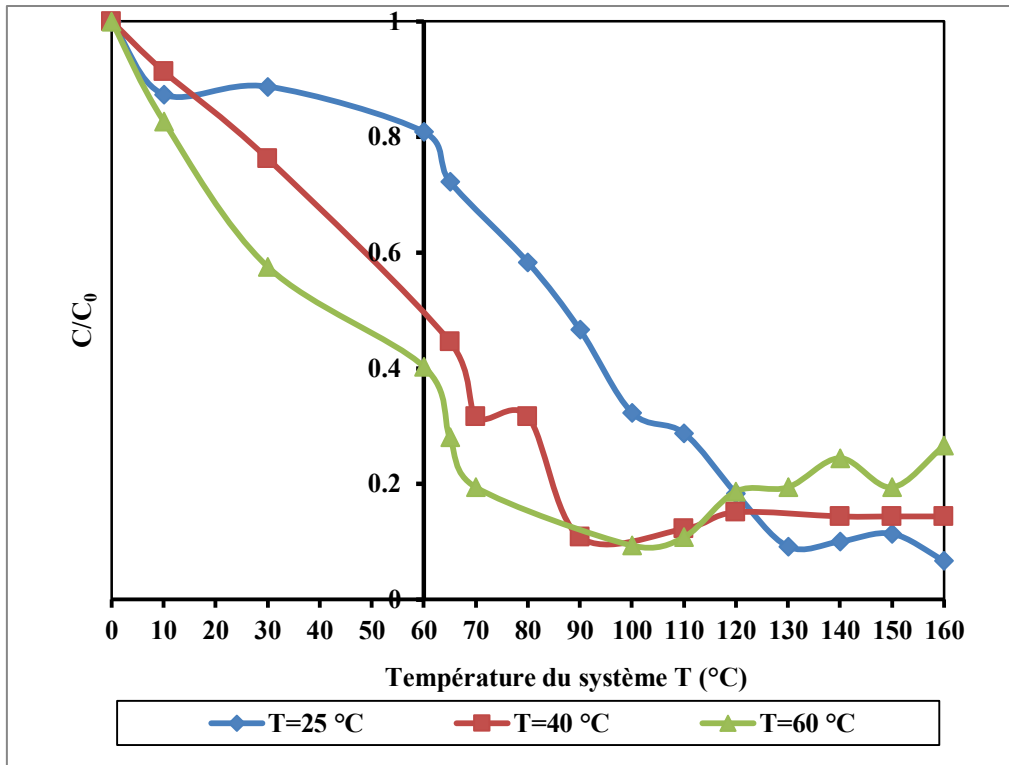


Figure IV-17 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors du procédé d'oxydation Fenton hétérogène à différentes températures du système ($[CP-2]=0,5$ g/L, $[RN]=10$ mg/L, $H_2O_2 = 1$ mL, $pH=2$, temps de contact = 160 min).

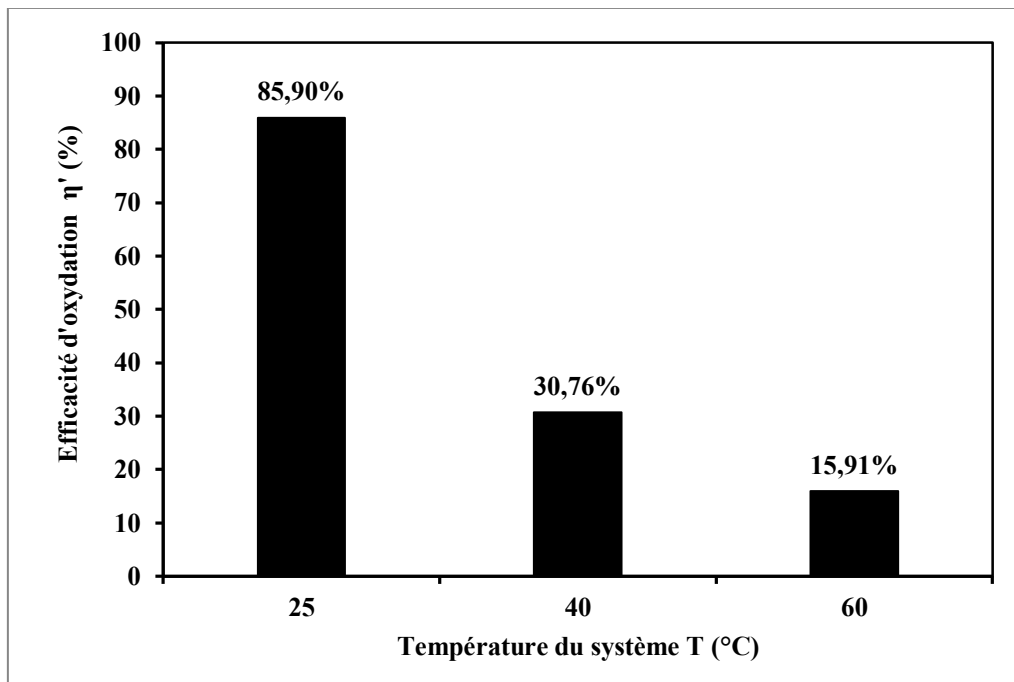


Figure IV-18: Effet de la température du système sur le procédé d'oxydation Fenton hétérogène ($[CP-2]=0,5$ g/L, $[RN]=10$ mg/L, $H_2O_2 = 1$ mL, $pH=2$, temps de contact = 60 min).

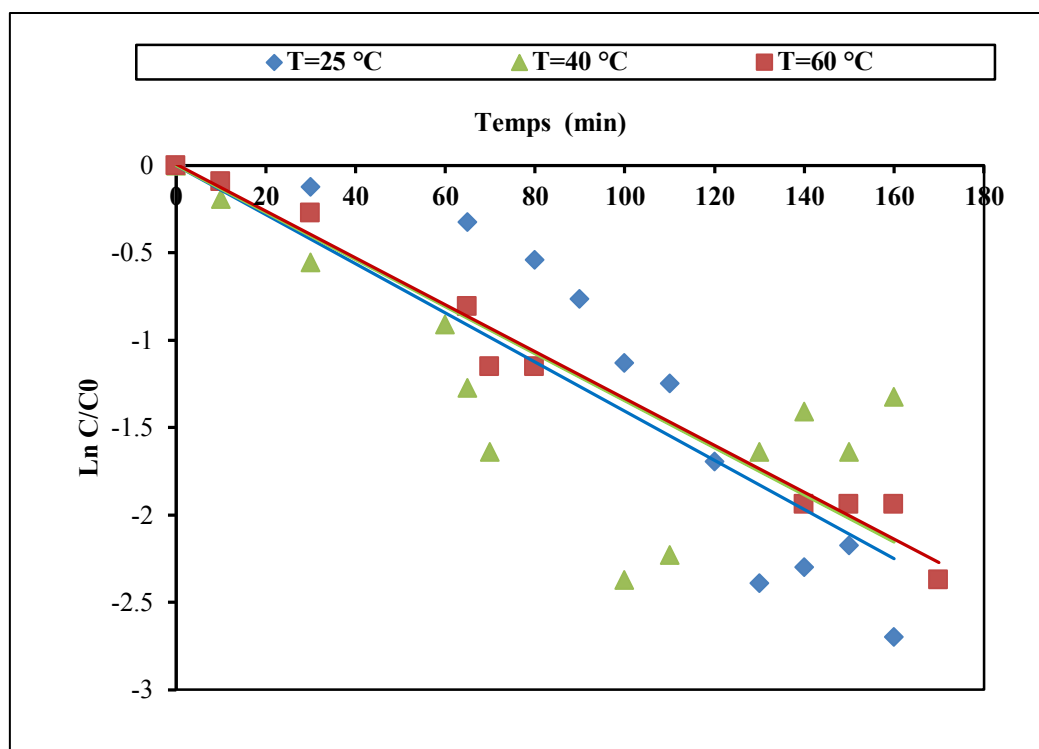


Figure IV-19 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction d'oxydation hétérogène aux différentes températures du système ($[CP-2]=0,5g/L, [RN]=10\text{ mg/L}, [H_2O_2] =1\text{ mL}, pH=2$, temps de contact =160 min).

Tableau IV-8: Les paramètres cinétique de la dégradation de RN lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes températures du système ($[CP-2]=0,5g/L, [RN]=10\text{ mg/L}, H_2O_2=1\text{ mL}, pH=2$, temps d'oxydation =60 min).

Température du système T (°C)	$\eta(\%)@60$	$\eta'(\%)@60$	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
25	19,12	85,90	0,0141	49,15	0,82
40	55,4	30,76	0,0135	51,34	-
60	59,72	15,91	0,0133	52,11	0,98

IV-3-8 Effet de la force ionique

Dans les rejets textiles, les colorants sont souvent présents avec multitude de composés organiques et inorganiques, qui peuvent influencer le processus de traitement. Les analyses physico-chimiques des rejets ont souvent révélé la présence des ions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- , avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements. C'est ainsi qu'on a ciblé l'ion chlorures (Cl^-). Pour évaluer l'importance de l'effet de l'ion chlorures (Cl^-) sur l'oxydation hétérogène de RN par le système CP-2/ H_2O_2 , des solutions de colorants RN contenant les ions Cl^- ont été oxydées

dans des conditions opératoires analogues à celles précédemment décrites, tous en variant la masse d'ions chlorures de 1 à 4 gr.

L'effet de l'addition d'ions de sodium sur la cinétique d'oxydation hétérogène de RN en solution aqueuse est présenté sur la **figure IV-20**. Comme le montre cette figure, les ions chlorures ont un effet inhibiteur sur la cinétique de Fenton hétérogène de RN par le système CP-2/H₂O₂ et de manière est plus important pour une masse de NaCl supérieure à 1g. Les efficacités d'oxydation après 60 mn sont respectivement 10,61%, 9,47% et 12,28% pour les masses de NaCl à 2, 3 et 4 gr (**figure IV-21**). L'effet d'inhibition est souvent expliqué par une compétition d'adsorption d'une part, et d'autre part, par le fait que les ions chlorure agissent en tant que piègeur des radicaux $\cdot\text{OH}$ conduisant à la formation des espèces oxydantes (Cl^\cdot) beaucoup plus moins performant que les radicaux $\cdot\text{OH}$ comme le montre les réaction suivante (**équations 14**) [15].



Les cinétiques de dégradation de RN par le procédé Fenton hétérogène (système CP-2/H₂O₂) en présence d'une force ionique (NaCl) à différentes masses sont illustrées sur la **figure IV-19**. Les courbes de cette figure présentent des variations linéaires de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'oxydation (t) avec des coefficients de régressions (R^2) hautement significatifs, ce qui traduit que l'oxydation hétérogène de RN suit parfaitement une cinétique de pseudo- premier ordre. Les paramètres cinétiques (constantes de vitesse k_1 , temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les coefficients de régressions (R^2) sont donnés dans le **tableau IV-9**. Les constantes de vitesse k sont respectivement égales à $0,0137 \text{ mn}^{-1}$ ($R^2=0,81$), $0,0149 \text{ mn}^{-1}$ ($R^2=0,79$), et $0,0039 \text{ mn}^{-1}$ ($R^2=0,75$), $0,002 \text{ mn}^{-1}$ ($R^2=0,63$), $0,0022 \text{ mn}^{-1}$ ($R^2=0,83$) pour les masses de 0, 1, 2, 3, et 4 g de NaCl respectivement

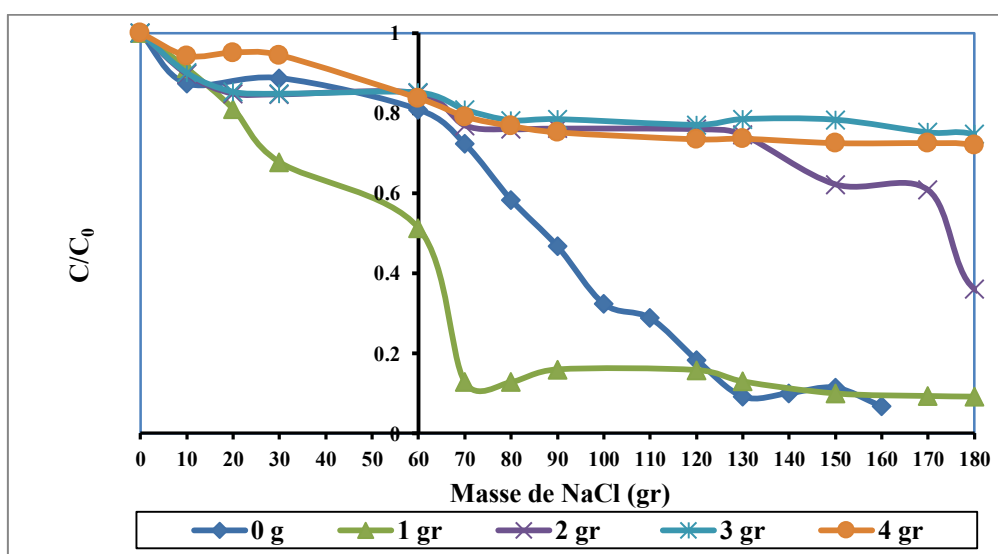


Figure IV-20 : Evolution temporelle de la concentration réduite en RN lors du procédé d'oxydation Fenton hétérogène à différentes masses de NaCl ([CP-2]=0,5g/L, [RN]=10 mg/L, H₂O₂=1mL, pH=2, T=25 °C et temps d'oxydation =60 min).

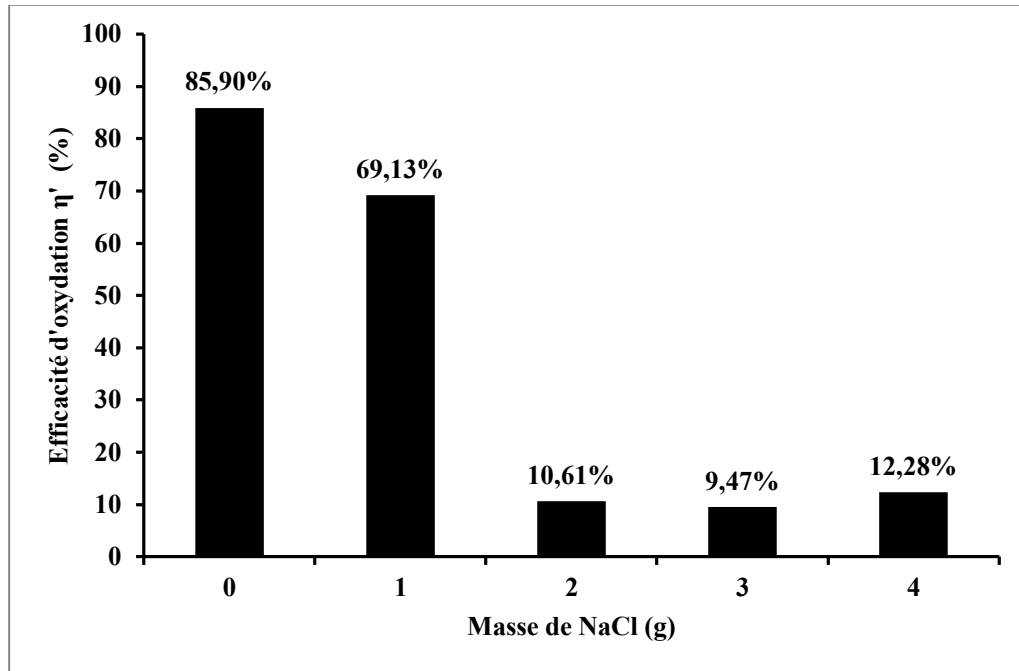


Figure IV-21: Effet de la masse de NaCl sur le procédé d'oxydation Fenton hétérogène ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10\text{ mg/L}$, $H_2O_2=1\text{ mL}$, $pH=2$, $T=25\text{ °C}$ et temps d'oxydation =60 min).

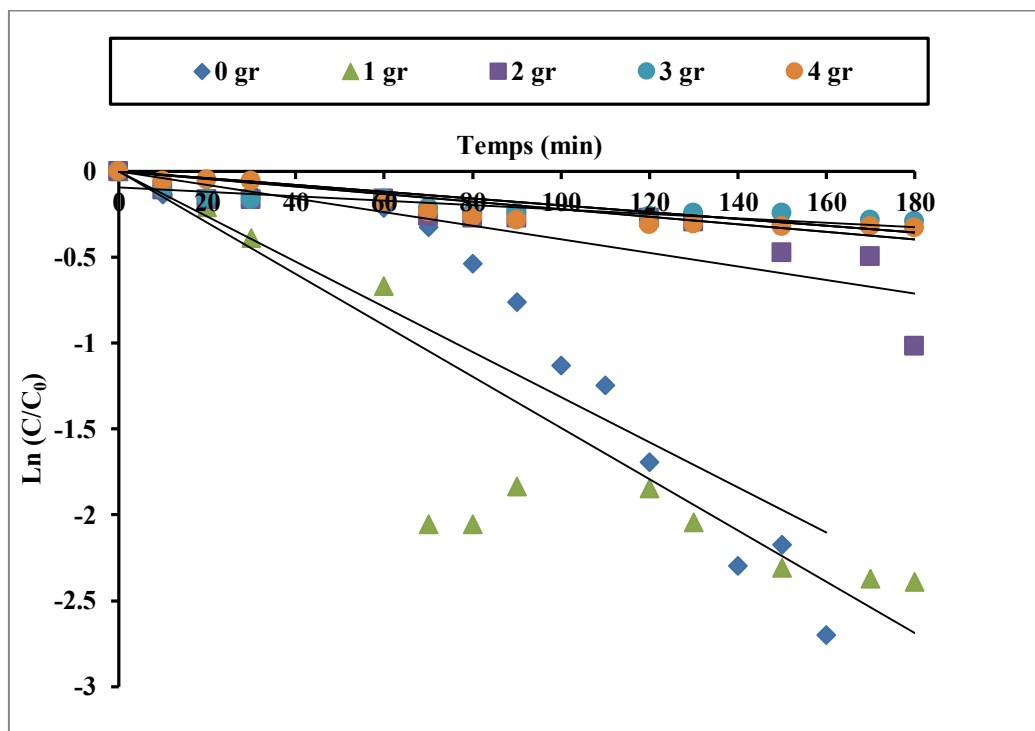


Figure IV-22 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction d'oxydation hétérogèneaux différentes masses de NaCl ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10\text{ mg/L}$, $H_2O_2=1\text{ mL}$, $pH=2$, $T=25\text{ °C}$ et temps d'oxydation =120 min).

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV-9: Les paramètres cinétique de la dégradation de RN lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes masses de NaCl([CP-2]=0,5g/L, [RN]=10 mg/L, H₂O₂=1mL, pH=2, T=25 °C et temps d'oxydation =120 min).

Masse de NaCl (g)	$\eta(\%)@60$	$\eta'(\%)@60$	$\eta'(\%) @120$	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
0	11,55	85,90	90,152	0,0137	50,59	0,81
1	48,73	69,13	82,716	0,0149	46,51	0,79
2	15,03	10,61	59,590	0,0039	177,730046	0,75
3	14,87	9,47	20,6319	0,002	346,57359	0,61
4	16,29	12,28	19,281	0,0022	315,0669	0,83

IV-3-9 Etude comparative

Afin d'évaluer l'efficacité du processus catalytique sur la dégradation de solutions aqueuses de rouge neutre, des expériences ont été réalisées avec de la poudre CP-2 seule (adsorption ; système RN/CP-2), H₂O₂ seul (oxydation homogène : système RN/H₂O₂) puis la poudre CP-2 et H₂O₂ combinés (oxydation hétérogène système RN/CP-2/H₂O₂). La **figure IV-23** représente l'évolution de la concentration réduite (C/C_0) en fonction du temps d'oxydation avec une dose de CP-2=0,5 g/L, un volume de H₂O₂ de 1 mL, concentration initiale en RN de 10 mg/L, pH de la solution égal à 2 et T=25 °C. Les **figures IV-23 et IV-24** mettent en évidence une amélioration très significative dans la dégradation de rouge neutre (RN) en combinant CP-2 et H₂O₂. En effet, après 120 min de temps d'exposition, la dégradation de RN qui n'était, respectivement, de 12,58% et 67,36% lorsque CP-2 et H₂O₂ ont été utilisés séparément passe à 85,90 % quand on les combine.

Par voie de conséquence, la dégradation de polluant RN est fortement affectée par l'ion ferreux incorporé dans la poudre CP-2 en raison de la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$. Ces derniers sont le résultat des réactions entre le peroxyde d'hydrogène et le CP-2.

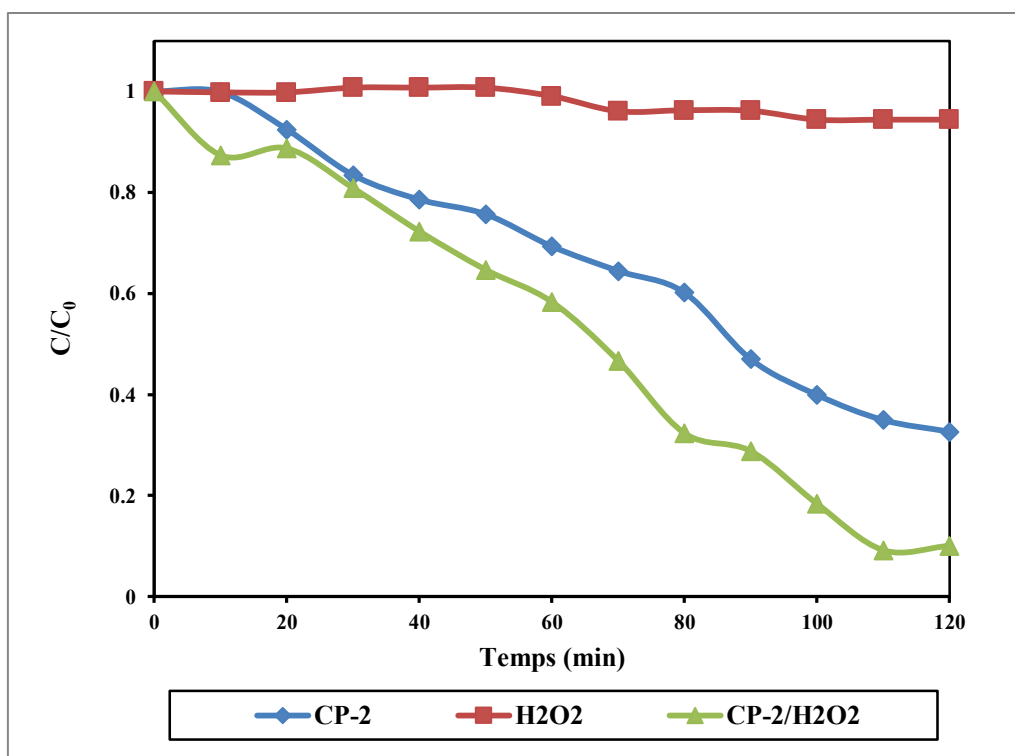


Figure IV-23 : Evolution temporelle de la concentration réduite de RN lors de la dégradation de RN par les différents procédés de traitement ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10\text{ mg/L}$, $H_2O_2=1\text{ mL}$, $pH=2$, $T=25\text{ °C}$ et temps d'oxydation =60 min).

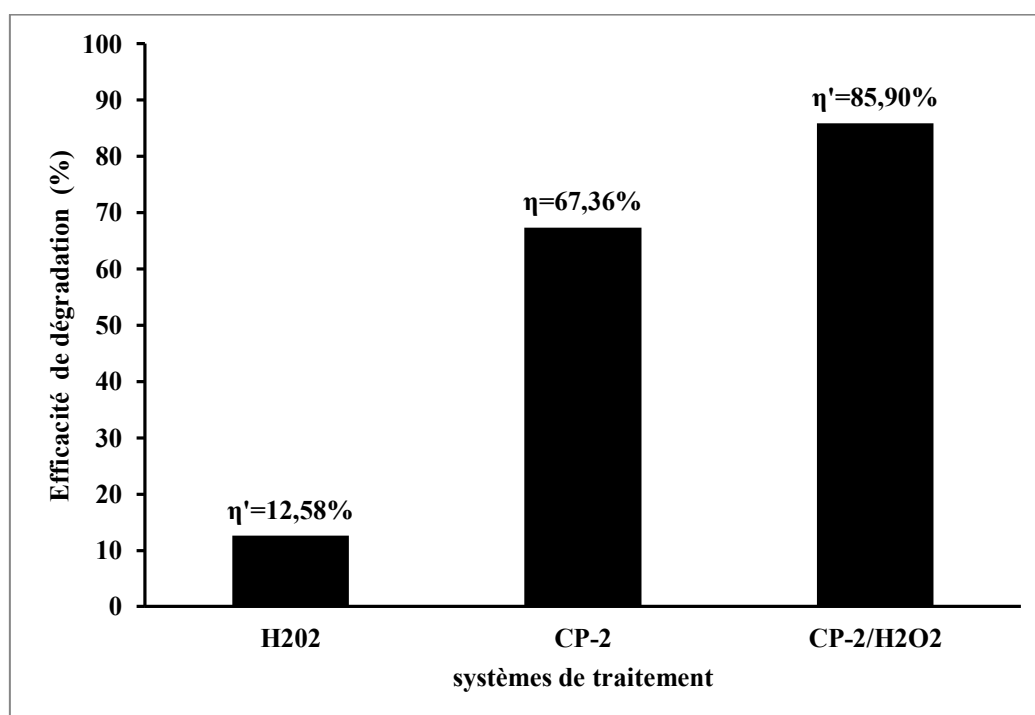


Figure IV-24: Efficacité des procédés de traitement sur la dégradation de RN ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10\text{ mg/L}$, $H_2O_2=1\text{ mL}$, $pH=2$, $T=25\text{ °C}$ et temps de contact =60 min).

Chapitre IV : Résultats et discussions

Une linéarisation de l'équation III-6 de chapitre III a été appliquée pour déterminer les paramètres du modèle. Le tracé de $\ln C/C_0$ en fonction de temps de contact (t) (figure IV-25) pour le modèle cinétique pseudo-premier ordre (la pente de la droite de régression correspondant à la constante cinétique apparente K_{ap}). Les valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation R^2 des droites de régression sont rassemblées dans le tableau IV-10. Nous constatons que l'ajustement des données expérimentales par ce modèle suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre.

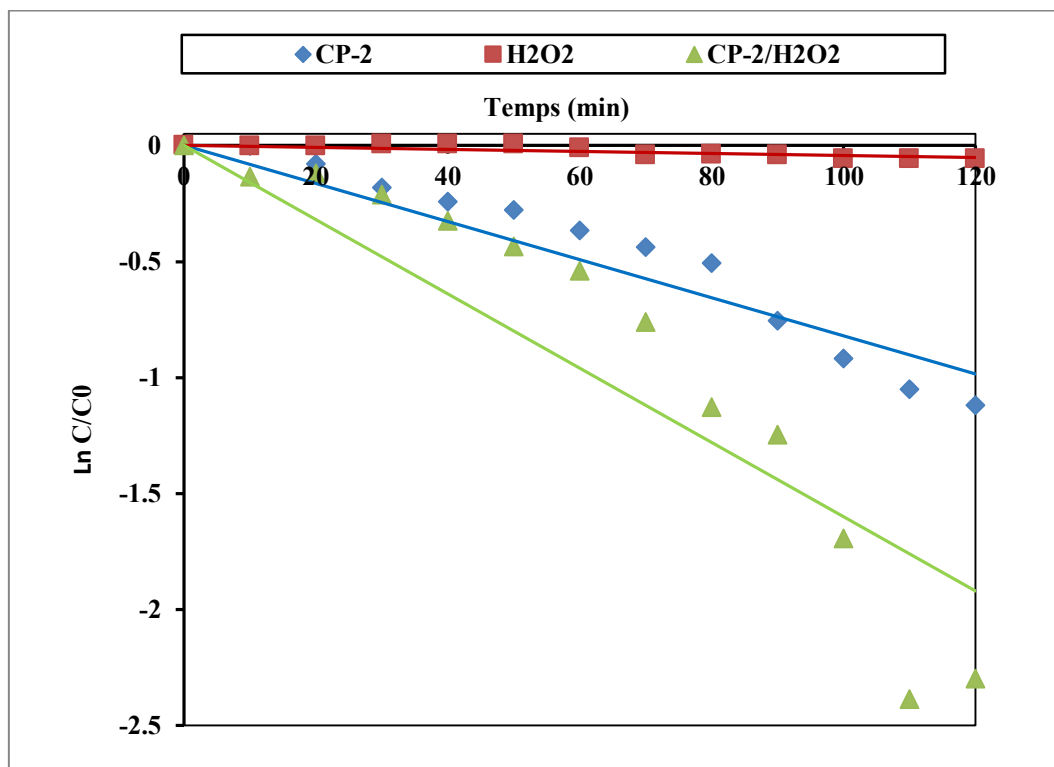


Figure IV-25 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation de RN par différents procédés de traitement ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10 mg/L$, $H_2O_2=1mL$, $pH=2$, $T=25 ^\circ C$ et temps de contact =120 min).

Tableau IV-10: Les paramètres cinétique de la dégradation de RN par les différents procédés de traitement ($[CP-2]=0,5g/L$, $[RN]=10 mg/L$, $H_2O_2=1mL$, $pH=2$, $T=25 ^\circ C$ et temps de contact =120 min).

Procédés de traitement	$\eta'(\%) @120$	$K (min^{-1})$	$t_{1/2} (min)$	R^2
RN/H ₂ O ₂	12,58	0,0004	1732,86	0,70
RN/CP-2	67,36	0,0082	84,53	0,92
RN/CP-2/H ₂ O ₂	85,90	0,016	43,32	0,85

Chapitre IV : Résultats et discussions

- [1] A. Elaziouti. Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution. Thèse d, USTO.MB Oran (2014)
- [2] A.A. Ayachi. Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha ; Doctorat 3^{ème} cycle LMD ; Université des frères Mentouri, Constantine.
- [3] B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Edition Addison-Wesley Publishing Co, (1956) 98-99.
- [4] T. N. Ravishankar, T. Ramakrishnappa, G. Nagaraju, and H Rajanaika Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanoparticles via Solution Combustion Method for Photocatalytic and Antibacterial Activity Studies Chemistry Open 4 (2015) 146 – 154
- [5] L. Exbrayat. Nouveaux revêtements nanocomposites Zn/CeO₂ : élaboration, caractérisation, propriétés, Thèse l'Université de La Rochelle (2014)
- [6] A. Elaziouti, N. Laouedj and A. Bekka. Degradation Study of Phenazin Neutral red from Aqueous Suspension by Paper Sludge..Chemical Engineering and Process Technology.2 (2011) 1–7.
- [7] A. Elaziouti, N. Laouedj and A. Bekka. Effect of pH Solution on the Optical Properties of Cationic Dyes in Dye/ MaghniaMontmorillonite Suspensions. , Chemical Engineering and Process Technology. 2 (2011) 1–5.
- [8] C. Cai, Z. Zhang, J. Liu, N. Shan, H. Zhang, D. D. Dionysiou. Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe₂O₄ for the degradation of Orange II in water.Applied Catalysis B: Environmental 182 (2016) 456–468
- [9] N. Benhadria, A. Elaziouti, N. Laouedj, M. Sellami, N. Bettahar. Synthesis and characterization of Bi_{1.56}Sb_{1.48}Co_{0.96}O₇pyrochlore sun-light-responsive photocatalyst..Materials Research Bulletin. doi:10.1016/j.materresbull.2015.11.012.
- [10] A. Yunus, Z. Yaakob and P. Akhtara. Degradation and mineralization of methylene blue using a heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiationCatal. Sci. Technol., 6 (2016) 1222.
- [11] X. Xue. Oxydation par la réaction de Fenton modifiée des polluants organiques en présence des oxydes de fer (II, III). Thèse. WUHAN UNIVERSITY ANDUNIVERSITY HENRI POINCARE (2009)
- [12] H. Lin, H. Zhang, X. Wang, L.G. Wang, J. Wu, Sep. Purif. Technol. 122 (2014) 533–540

Chapitre IV : Résultats et discussions

- [13] F. A. Velichkova. VERS UN PROCEDE FENTON HETEROGENE POUR LE TRAITEMENT EN CONTINU D'EAU POLLUEE PAR DES POLLUANTS PHARMACEUTIQUES INP Toulouse (2014)
- [14] M. Neamtu, C. Catrinescu, A. Kettrup. Effect of dealumination of iron (III)- exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. *Appl. Catal. B* 51 (2004a) 149-157.
- [15] S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$. *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013) 239-250.

Conclusion générale

Dans le cadre de notre étude, l'activité catalytique d'une poudre de polissage CP-2 à base d'oxyde de cérium commercial a été mise en évidence. En effet, les résultats suivants ont été obtenus :

- La répartition granulométrique en nombre montre que la taille moyenne des particules D_{50} est alentours de $1,35 \mu\text{m}$ et la plupart des particules sont entre $1,2$ et $1,7 \mu\text{m}$. 10% seulement en nombre de particules ont un diamètre inférieur à $1,2 \mu\text{m}$. D'autre part, on remarque que 90 % en nombre de particules se trouve entre $1,7$ et $10 \mu\text{m}$, la plupart sont aux alentours de $6,21 \mu\text{m}$.
- Les résultats issus de la caractérisation de DRX ont permis d'observer la présence de la phase de l'oxyde CeO_2 avec une taille moyenne des cristallites (d_{DRX}) de l'ordre de $37,1582\text{nm}$ a été trouvée. Nous avons noté aussi la présence de fer et de terres rares dans notre matériau ce qui lui procure des propriétés assez intéressantes vis-à-vis d'une application dans le traitement des effluents aqueux.
- Les observations morphologiques au MEB de notre poudre CP-2 ont révélé une microstructure hétérogène et de morphologie différente.
- Les spectres infrarouges en mode transmission présente une forte absorption à $844,05 \text{cm}^{-1}$ qu'est attribuée à la vibration de la liaison ν (Ce-O). Les pics apparaissent à $671,29 \text{cm}^{-1}$, $1054,30 \text{cm}^{-1}$ et $1383,89 \text{cm}^{-1}$ sont attribuable à la vibration de la liaison ν (Ce-O-Ce).
- La détermination du point de charge nulle a permis de cerner la zone de neutralité de surface de la cérine et par la suite le choix du colorant à traité. Une valeur de pH_{PCN} de la poudre CP-2 autour de 6,6 est mesurée, conforme aux données de la littérature comprises entre 5,8 et 7,9.
- L'évolution spectrale d'une solution aqueuse de RN à différents pH a mis en évidence un effet hypsochrome pour le RN qui s'est manifesté par la diminution de la longueur d'onde caractéristique de $\lambda_{\text{max}1} = 520 \text{nm}$ à $\lambda_{\text{max}2} = 450 \text{nm}$.
- L'optimisation des paramètres physico-chimique a abouti à :
 - Une diminution légère de l'efficacité d'oxydation de RN par le système CP-2/ H_2O_2 (0,5-2 mL), alors que le piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ par H_2O_2 est très marqué pour des volumes de $\text{H}_2\text{O}_2 > 2 \text{mL}$.
 - Le procédé d'oxydation hétérogène est fortement affecté par le pH de la solution. Une efficacité de dégradation maximale de l'ordre de 85,90 % est enregistrée à $\text{pH}=2$.

Conclusion générale

- L'efficacité d'oxydation de RN par le système CP-2/H₂O₂ avec la concentration initiales de RN se manifestent de manière inverse.
- L'efficacité d'oxydation augmente pour des doses de CP-2 allant de 0,25 à 0,5 g/L. En revanche, l'effet positif de la dose en CP-2 a tendance à disparaître au-delà de 0,5g/L.
- La température du système améliore la vitesse des réactions impliquées dans le mécanisme d'oxydation Fenton hétérogène (selon la loi d'Arrhenius), mais elle favorise aussi la décomposition de H₂O₂ en oxygène et eau, en particulier au-delà de T=60°C. L'augmentation de la température de 25°C à 60°C montre ici un effet négatif pour le procédé d'oxydation hétérogène étudiée.
- Les ions chlorures ont un effet inhibiteur sur la cinétique d'oxydation hétérogène de RN par le système CP-2/H₂O₂.
- Une amélioration très significative dans la dégradation de RN lorsque la poudre CP-2 est combinée avec le peroxyde d'hydrogène (système CP-2/H₂O₂). En effet, après 120 min de temps d'exposition, 85,90 % de RN ont pu être oxydés.
- L'ajustement des données expérimentales de l'oxydation hétérogène de RN par le système CP-2/H₂O₂ aux différents paramètres opératoires étudiés par le modèle cinétique pseudo-second ordre suit parfaitement une équation d'ordre 1.