

# IMPACT D'UN AGENT COMPLEXANT DU FER DANS LE PROCÉDE DE PHOTO-FENTON SUR LA DÉGRADATION DU 3-METHYLPHENOL EN PHASE HOMOGENE

N. SERAGHNI, B.A DEKKICHE, S. BELATTAR, N.DEBBACHE\* ET T.SEHILI

Laboratoire des Sciences et Technologie de l'environnement (LSTE), département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes,  
Université de frères Mentouri-Constantine, Alegrie.  
Email : n\_seraghni@yahoo.fr

## RESUME

Dans cette étude nous avons utilisé le 3-méthylphénol (3MP) comme polluant modèle des phénols pour étudier l'efficacité du système photo-Fenton Fe(III)Ox mis en place. L'étude préliminaire du mélange RC-Fe(III)Ox-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'abri de la lumière et à température ambiante nous a permis de confirmer l'absence d'interaction sous nos conditions expérimentales. Parallèlement, le même système a été étudié en présence de lumière (365 nm) afin d'étudier le processus de photo-Fenton. Différents paramètres (concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et le pH) ont été testés afin d'optimiser l'efficacité du système en termes de dégradation du 3MP. Dans le but de comprendre le mécanisme mis en jeu des expériences d'inhibition de radicaux ( $\cdot\text{OH}$  et  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ ) ont été réalisées. Une des conclusions importantes de ce travail est que le complexe Fe(III)Ox joue un rôle très positif pour la dégradation du 3MP. De plus, nous avons également montré que ce processus était très efficace pour des pH proche de la neutralité. Ce complexe est vraiment une source de fer très prometteuse dans les processus de photo-Fenton.

**Mots clés** : photodégradation; 3-méthylphénol ; Photo-Fenton ; peroxyde d'hydrogène, acide oxalique.

## I. INTRODUCTION

Les phénols sont des composés majeurs de la pollution toxique de l'environnement. Leur présence dans les eaux usées résulte de nombreuses activités domestiques et industrielles. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage. De nombreux procédés chimiques ou encore physiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux usées a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POA) occupent une place importante. En effet, ils s'avèrent très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes [1]. Parmi ces POA le procédé de photo-Fenton. Ce dernier a été prouvé être une méthode efficace pour l'élimination de nombreux types de contaminants. Cependant, il y a quelques défauts dans le processus photo-Fenton traditionnelle. Tout d'abord, la faible efficacité est généralement observée lorsque le processus photo-Fenton a lieu à pH neutre ou alcalin. D'autre part, des concentrations élevées de sels de fer et de peroxyde sont nécessaires pour obtenir un taux efficace d'élimination du substrat. En raison de l'insolubilité du Fe(III) à pH neutre, le système photo-Fenton est instable, ce qui se traduit par une faible production de radical hydroxyle en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pour cette raison, de nombreux chercheurs ont récemment tenté de combiner le fer ferrique avec les acides polycarboxyliques tels que l'oxalate le citrique..., qui sont des constituants courants de la précipitation, le brouillard, les eaux de surface et les solutions de sol [2-5], pour améliorer l'activité des processus Fenton, étant donné sa grande solubilité dans les milieux aqueux peut élargir la gamme de pH de Fenton jusqu'au pH presque neutre. Les complexes formés entre le Fe(III) et les ligands polycarboxylates peut améliorer la dissolution du fer dans l'eau naturelle grâce à une réduction photochimique de Fe(III) en Fe(II).

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'efficacité du processus photo-Fenton en utilisant le système Fe(III)Ox/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la dégradation du 3MP. Les effets des paramètres tels que le pH et les concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ont été étudiés. L'étude mécanistique réalisée également pour ce système montre que le  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  et  $\cdot\text{OH}$  sont impliqués.

## II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. La lampe UV utilisée est une lampe Philips HPW 125 émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm est placée dans le sens vertical du cylindre. Un réacteur en pyrex de diamètre 2 cm est placé au centre, entouré par une circulation d'eau de façon à éviter l'échauffement de la solution. La solution est agitée durant l'irradiation afin d'assurer son homogénéisation. Le pH a été mesuré avec un pH-mètre de type (HANNA) muni d'une électrode de verre combinée. Les spectres d'absorption des solutions sont été enregistrés par un spectrophotomètre "EVOLUTION 201" piloté par un ordinateur informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Afin de suivre la cinétique de disparition du 3MP et évaluer qualitativement, un appareil de chromatographie liquide à haute performance (CLHP) a été utilisé. Il est de type Shimadzu à barrette diodes muni d'une colonne analytique de type NUCLEOSIL 100-5 C18. L'éluant utilisé est un mélange d'eau et de méthanol dont les pourcentages étaient ajustés à 40% et 60 % respectivement, afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics.

## III. RESULTATS ET DISCUSSION

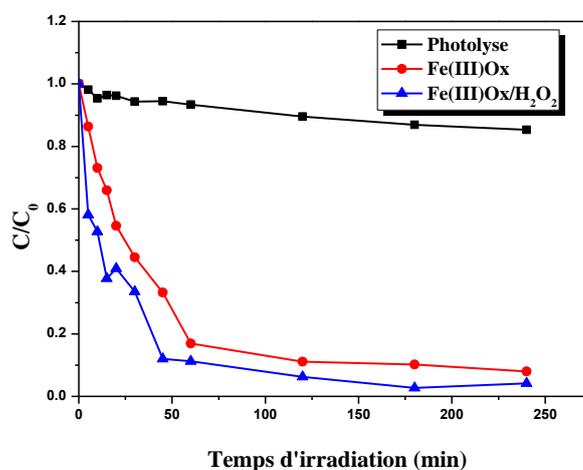
### III.1 Etude thermique du système Fe(III)Ox-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-3MP

Afin de bien comprendre l'interaction du mélange Fe(III)Carboxylate-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-3MP, le système Fe(III)Ox-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été examiné. En absence de lumière, aucune interaction thermique n'a pu être mise en évidence entre les constituants du mélange. Le comportement photochimique fait donc uniquement intervenir l'activité de ce système sous irradiation lumineuse à 365nm.

### III.2 Etude photochimique du système Fe(III)Ox-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-3MP

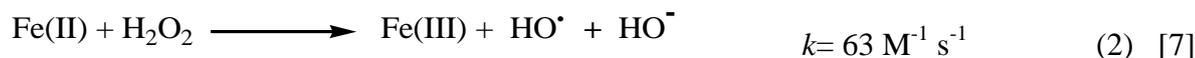
La photolyse directe du 3MP à 365 nm, n'a pas donné les résultats escomptés. Pour cela, nous avons pensé à une activation par les complexes organiques de Fe(III). Cette étude a pour but, d'examiner l'efficacité du système Fe(III)Ox-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la dégradation du polluant et aussi l'influence de quelques paramètres sur la transformation photocatalytique du 3MP en présence de ces derniers.

La *figure 1*. montre que, l'ajout du peroxyde d'hydrogène améliore la cinétique de la réaction photochimique. En effet une disparition de 96 % du 3MP est atteinte au bout de 4 heures alors qu'en son absence elle est de 92 % pour le même temps.

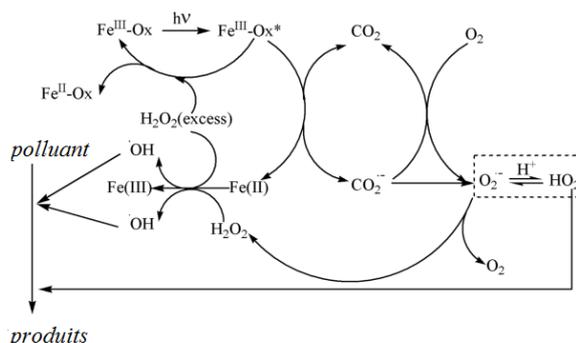


**Figure.1** : Comparaisons de la photodégradation du 3MP dans les deux systèmes UV / Fe(III)Ox et UV / Fe(III)Ox- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH libre. [3MP] = 0,1 mM, [Fe(III)Ox] = 0,3 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5 mM.

Ceci peut être expliqué par une production supplémentaire des radicaux  $\cdot\text{OH}$  qui proviennent probablement de l'oxydation du complexe  $\text{Fe(II)Ox}$  en complexe  $\text{Fe(III)Ox}$  nommée like-fenton dont la cinétique est plus rapide que la réaction classique du Fenton sans faire appel au radical anion superoxyde.



Cette hypothèse a été supportée par **D. Xiao (2014)** [8] qui a proposé le mode d'action des  $\text{Fe(III)Ox-H}_2\text{O}_2$  (**Schéma .1**).

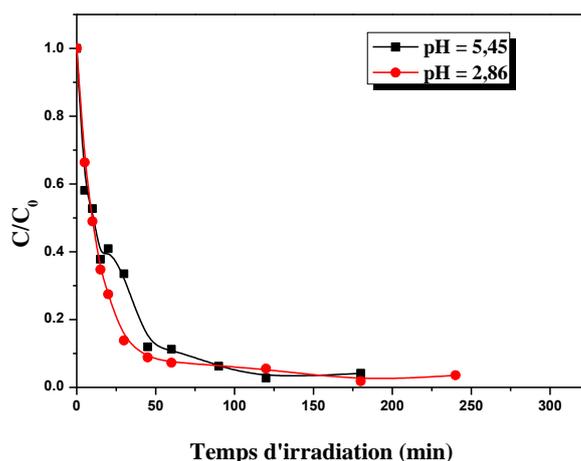


**Schéma .1** : Voie réactionnelle proposée pour le système,  $\text{Fe(III)Ox-H}_2\text{O}_2$  [8].

### III.2.1 Influence du pH sur la photodégradation du 3MP

Le pH influe sur la spéciation des complexes. Pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre sur le processus photochimique, nous avons donc entrepris une étude pour voir si une modification est parvenue sur le déroulement de la réaction photochimique.

La dégradation du 3MP dans le système  $\text{Fe(III)Ox/H}_2\text{O}_2$  à différents pH a montré que le pH n'a pas d'effet significative sur le déroulement de la réaction photocatalytique dans la gamme de pH étudiée. A travers ces résultats on confirme que ce système opère à des pH convenables à l'environnement.



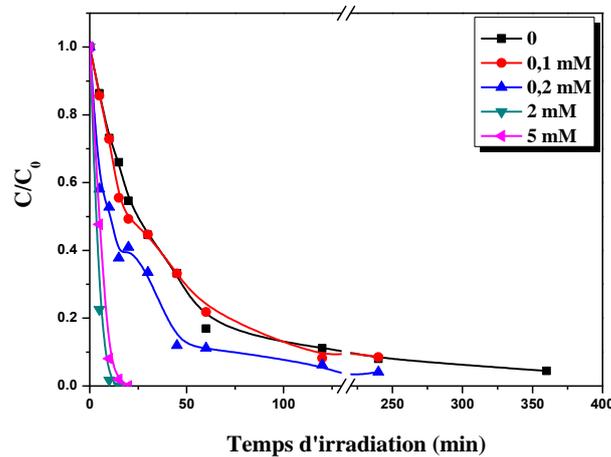
**Figure .2** : Dégradation du 3MP dans les systèmes  $\text{Fe(III)Ox}$  et  $\text{Fe(III)Ox-H}_2\text{O}_2$  et à différents pH.  $[\text{Fe(III)Ox}] = 0,3 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$

Ceci est expliqué par la spéciation du complexe  $\text{Fe(III)Ox}$ . En effet, à pH 3 et 5 deux formes prédominantes coexistent. **Yong Chen (2007)** [9] a rapporté que ces deux formes ( $\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_2^-$  et  $\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ ) sont les plus actives photochimiquement.

### III.2.2 Influence de la concentration de $H_2O_2$ sur la photodégradation du 3MP

Après avoir mis en évidence le rôle bénéfique du système  $Fe(III)Ox/H_2O_2$  dans la décomposition du 3MP, nous avons abordé la question de la détermination de la dose optimale de  $H_2O_2$ .

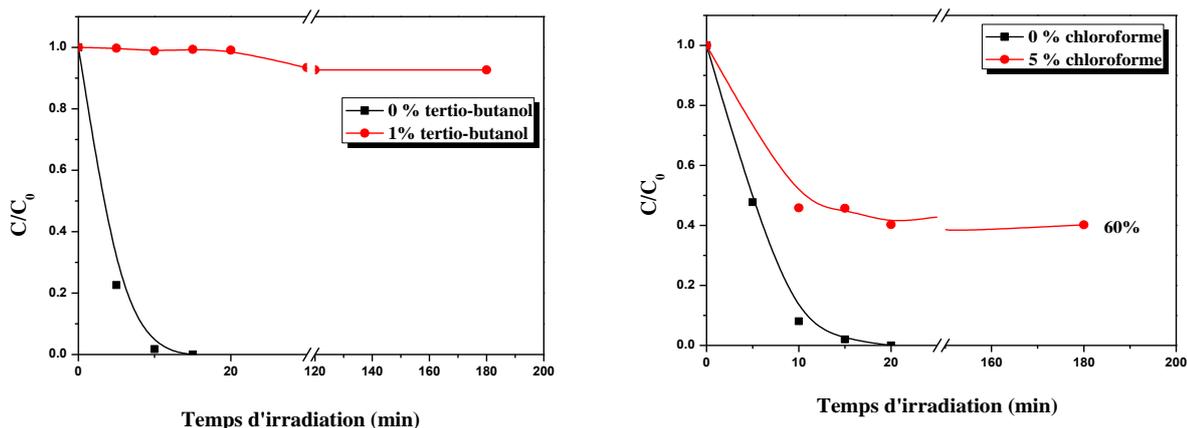
On peut penser qu'en augmentant la concentration de  $H_2O_2$  dans la solution, on augmentera la vitesse de production des radicaux et donc aussi la vitesse de décomposition du 3MP. La **figure.3** montre que l'efficacité du procédé croît effectivement avec la dose de  $H_2O_2$  introduite initialement dans le milieu jusqu'à 2 mM, au-delà de laquelle aucune amélioration n'est observée.



**Figure .3 :** Dégradation du 3MP en présence de différentes concentrations du  $H_2O_2$ .  
 $[3MP] = 0,1mM$ ,  $[Fe(III)Ox] = 0,3 mM$  à pH libre.

### II.2.3 Mise en évidence de la contribution des $\cdot OH$ et $HO_2\cdot / O_2^{\cdot -}$

L'implication de radicaux  $\cdot OH$  a été mise en évidence par l'ajout de tertio-butanol où la réaction est inhibée en sa présence (**Figure.IV.55**). Cette inhibition permet de confirmer l'implication totale des radicaux  $\cdot OH$  dans le processus photochimique.

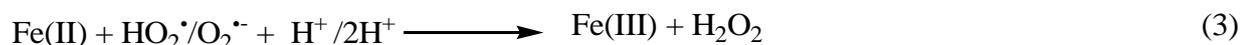


**Figure .4 :** Effet du  $t-BuOH$  b) Effet du chloroforme ; sur la photodégradation du 3MP dans le système  $Fe(III)Ox-H_2O_2$  ( $3MP = 0,1 mM$ ,  $Fe(III)Ox = 0,3 / 1,2$ ,  $H_2O_2 = 5 mM$ ).

Afin d'étudier le rôle du radical  $O_2^{\cdot -}$  dans le processus de la dégradation du 3MP, nous avons utilisé le chloroforme ( $CHCl_3$ ) comme piège de ces radicaux vue sa forte réactivité vis-à-vis de ce radical ( $k_{CHCl_3, O_2^{\cdot -}} = 3 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  et  $k_{CHCl_3, \cdot OH} = 5 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$ ) [10]. La dégradation du 3MP photoinduite par le complexe  $Fe(III)Ox$  en présence du chloroforme à 5 %, est partiellement inhibée (**Figure 4.(b)**).

Ces deux séries d'expériences avec les deux pièges à radicaux conduisent aux conclusions suivantes:

Les radicaux  $\cdot\text{OH}$  sont principalement responsables de la dégradation du 3MP. En effet, en présence de  $\text{CHCl}_3$  environ 60 % du 3MP a été dégradé en 20 min alors à son absence la dégradation est 100 % du 3MP pendant le même temps d'irradiation. Cela signifie qu'environ 40 % des  $\cdot\text{OH}$  provient du radicale  $\text{HO}_2\cdot / \text{O}_2\cdot^-$  selon les équations :



Les 60% qui restent trouvent leur origine dans la photodégradation de Fe(III) (équation (1)).

#### IV. CONCLUSION

Dans cet article, l'effet de complexe Fe(III)Ox dans le processus photo-Fenton a été étudié. L'accent est mis sur la formation  $\cdot\text{OH}$  et la dégradation du 3MP. Les résultats de ces travaux de recherche sont intéressants pour les processus de traitement de l'eau. Il démontre la grande efficacité du processus photo-Fenton en utilisant Fe(III)Ox comme source de fer qui peut fonctionner dans une gamme de pH plus large. Dans nos expériences, l'augmentation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  peu améliorer le taux de dégradation du 3MP. L'efficacité du procédé croît effectivement avec la dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  introduite initialement dans le milieu jusqu'à 2 mM, au-delà de laquelle aucune amélioration n'est observée. Les radicaux  $\cdot\text{OH}$  sont principalement responsables de la dégradation du 3MP. Mais leur formation, résulte de deux sources : (40 %) de la formation de radicaux  $\cdot\text{OH}$  provient de la présence de  $\text{O}_2\cdot^-$  et les 60% qui restent trouvent leur origine dans l'oxydation du complexe Fe(II)( $\text{C}_2\text{O}_4$ ) en complexe Fe(III)( $\text{C}_2\text{O}_4$ ).

#### V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Golich et D. Bahnemann, « Solar Water Treatment: Principles and Reactors, Intercalibration of Radical Sources and Water Quality Parameters », *Swiss federal institute for environmental science and technology EAWAG, Switzerland*, p. 137–148, 1997.
- [2] K. Kawamura, S. Steinberg, I.R. Kaplan, Capillary GC determination of shortchaindicarboxylic acids in rain, fog, and mist, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 19 (1985) 175–188.
- [3] M. Löflund, A. Kasper-Giebl, B. Schuster, H. Giebl, R. Hitzengerger, H. Puxbaum, Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water, *Atmospheric Environment* 36 (2002) 1553–1558.
- [4] A. Marinoni, P. Laj, K. Sellegri, G. Mailhot, Cloud chemistry at the Puy de Dôme: variability and relationships with environmental factors, *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (2004) 715–728.
- [5] A. Plewka, T. Gnauk, E. Brüggemann, H. Herrmann, Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 103–115.
- [6] D. L. Sedlak et J. Hoigné, « The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters », *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 27, n° 14, p. 2173–2185, oct. 1993.
- [7] T. J. Hardwick, « The rate constant of the reaction between ferrous ions and hydrogen peroxide in acid solution », *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 35, n° 5, p. 428–436, 1957.
- [8] D. Xiao, Y. Guo, X. Lou, C. Fang, Z. Wang, et J. Liu, « Distinct effects of oxalate versus malonate on the iron redox chemistry: Implications for the photo-Fenton reaction », *Chemosphere*, vol. 103, p. 354–358, 2014.
- [9] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, et E. Glebov, « Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 148, n° 1, p. 360–365, 2007.
- [10] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in aqueous solution », *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 17, n° 2, p. 513–886, 1988.