



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

Mr YALA Mohamed

Mr LAHOUEL Anas Abderrahmane

Sur le thème

Dégradation photocatalytique du 2,4,6-trichlorophénol par des oxydes mixtes

Soutenu publiquement le 10 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr	BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme	MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr	GUENFOUD Fouad	MCB	Université de Tlemcen	Examinateur

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

A nos chers parents

A nos frères et sœurs

A tous ceux qui nous sont chers

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier **DIEU** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement « L.C.I.E » de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction du Professeur **MOKHTARI Malika**.

Nous tenons tout particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à Madame **MOKHTARI Malika**, Professeur à l'université de Tlemcen et directrice du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement « L.C.I.E » de nous avoir accueillies au sein de son laboratoire et pour son encadrement durant notre travail et tout au long de la réalisation de notre mémoire. Nous sommes très reconnaissants pour son aide, son soutien, sa compréhension et sa modestie.

Nos vifs remerciements s'adressent à Monsieur **BENQUELLA Belkacem** Professeur à l'université de Tlemcen de nous avoir honorés par sa présence en tant que présidente de jury.

Nos gratitude et profonde considération s'adressent à Monsieur **GUENFOUD Fouad** Maître de conférences à l'université de Tlemcen pour ses précieux conseils et pour nous avoir lui aussi honorés par sa présence en tant que examinateur.

Nous tenons à remercier infiniment, Madame **BENBACHIR Hayet** pour son aide et ses conseils. Nous tenons à remercier également, M^{elle} **BENOMARA Amina** doctorante au « L.C.I.E » pour son aide, et sa disponibilité.

Nous tenons à remercier également, Monsieur **BOUZIANI Mohammed** pour sa disponibilité et qui n'a jamais ménagé son temps pour que ce travail puisse aboutir.

Nous exprimons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et répondre à nos questions durant notre recherche.

Liste des abréviations

CPs	Chlorophénols
2-CP	2-chlorophénol
2,4-DCP	2,4-dichlorophénol
2,4,6-TCP	2,4,6-trichlorophénol
TCP	Trichlorophénol
µg	Microgramme
POA	Procédés d'oxydation avancée
UV	Ultra-violet
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
e ⁻	Électron
h ⁺	Trou positif
IR-TF	Infrarouge à Transformée de Fourier
DRX	Diffraction des Rayons X
pH _{PZC}	pH du point zéro charge
MEB-EDX	Microscope Electronique à Balayage
α	Coefficient d'absorption
λ	Longueur d'onde
E _{gap}	Energie de gap
k _{obs}	Constante de la vitesse
R ²	Coefficient de corrélation

Table des matières

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
<i>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	2
I. GENERALITES SUR LES CHLOROPHENOLS.....	3
I.1 Introduction	3
I.2 Les Chlorophénols	3
I.3 Toxicité.....	5
I.4 Effets sur la santé.....	6
I.5 Propriétés physico-chimiques.....	6
I.6 Le comportement du 2,4,6-trichlorophénol.....	7
II. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE	8
II.1 Introduction	8
II.2 Photolyse directe	9
II.3 Photocatalyse.....	10
II.3.1 Introduction	10
II.3.2 Photocatalyse en phase homogène (photo-Fenton)	10
II.3.3 Photocatalyse en phase hétérogène (utilisant un semi-conducteur)	11
II.3.3.1 Le procédé (UV/Fe ₂ O ₃).....	13
II.3.3.2 Le procédé (UV/WO ₃)	13
III. LES OXYDES MIXTES	14
III.1 Définition	14
III.2 Méthodes de synthèse	14
III.2.1 Méthode Sol-gel	14
III.2.2 Méthode de Co-précipitation.....	15
III.2.3 Méthode Hydrothermale	16
III.2.4 Méthode Solvothermale	16
III.2.5 Méthode Pérovskite.....	16
<i>CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE</i>	18
I. MATERIELS ET PRODUITS UTILISES	19
I.1. Matériels utilisés.....	19
I.2. Produits utilisés.....	21
II. PREPARATION DES PHOTOCATALYSEURS (Fe ₂ O ₃ /WO ₃).....	21
III. CARACTERISATION DES PHOTOCATALYSEURS (Fe ₂ O ₃ /WO ₃).....	22
III.1. Détermination du point de zéro charge (pH _{PZC})	22
III.2. Analyse de diffraction des rayons X.....	23
III.3. Analyse infra rouge (IR-FT)	25
III.4. Energie de gap.....	28
III.5. Microscope Electronique à Balayage (MEB-EDX).....	29

<i>CHPAITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</i>	30
I. DEGRADATION DU 2,4,6-TCP PAR LE PROCEDE UV SEUL	31
II. DEGRADATION DU 2,4,6-TCP PAR LE PROCEDE (UV/Fe ₂ O ₃).....	32
III. DEGRADATION DU 2,4,6-TCP PAR LE PROCEDE (UV/WO ₃)	33
IV. DEGRADATION DU 2,4,6-TCP PAR LES PROCEDES (UV/Fe ₂ O ₃ /WO ₃)	34
IV.1. Effet de la concentration du photocatalyseur.....	34
IV.2. Effet du pH	39
V. COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PHOTOCATALYSEURS	44
VI. COMPARAISON ENTRE LA LAMPE UV _{254 nm} ET UV _{365 nm}	45
VII. APPROCHE CINETIQUE.....	46
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	49
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	51
<i>ANNEXES</i>	56

Introduction générale

Introduction générale

Les chlorophénols (CP_s) ont une grande variété d'applications dans l'industrie chimique, telles que la production des produits chimiques agricoles [1].

Le 2,4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP) est l'un des dérivés du chlorophénol largement utilisé dans diverses formulations comme herbicides, fongicides, bactéricides. En raison de sa toxicité, de sa persistance et de sa bioaccumulation, ce composé a été classé comme polluant prioritaire dans l'environnement, conformément à la liste de la US Environmental Protection Agency. Dans le traitement des eaux usées, par exemple l'adsorption sur charbon actif, a été utilisée pour le traitement de ce polluant, mais il laisse le carbone épuisé en tant que déchet dangereux. Par conséquent, l'examen des autres technologies destructives pour le traitement du 2,4,6-TCP présente un intérêt considérable. Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont découvert que les procédés d'oxydation avancés (POA), notamment l'ozonation, le système Fenton, la photocatalyse, etc., permettaient de dégrader efficacement le 2,4,6-TCP [2].

Organisé en trois chapitres ce mémoire s'intéresse à la dégradation photocatalytique du 2,4,6-TCP en solution aqueuse. Dans ce travail, nous avons tenté de dégrader ce polluant par les POA à savoir : la photolyse directe et la photocatalyse hétérogène en utilisant les deux semi-conducteurs Fe₂O₃, WO₃ et les oxydes mixtes Fe₂O₃/WO₃.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- **Le chapitre I** : décrit des généralités sur les chlorophénols ainsi que leurs impacts sur l'environnement, un aperçu sur le 2,4,6-TCP avec son utilisation et sa toxicité, et enfin les procédés d'oxydation avancée utilisés dans ce travail.
- **Le chapitre II** : traite la partie expérimentale, et décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques ainsi que le matériel utilisé dans cette étude. La caractérisation des oxydes synthétisés par différentes méthodes d'analyse et aussi présentée dans ce chapitre.
- **Le chapitre III** : est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenues lors de la dégradation de ce polluant par les différents procédés d'oxydation avancée utilisés dans ce travail.

Synthèse bibliographique

I. GENERALITES SUR LES CHLOROPHENOLS

I.1 Introduction

Les déchets phénoliques proviennent de divers procédés industriels, tels que le raffinage du pétrole et la fabrication des produits chimiques. Les composés phénoliques sont considérés comme des polluants de l'eau entraînant divers effets néfastes sur les organismes aquatiques. La toxicité des composés phénoliques est liée à la structure chimique et les composés phénoliques chlorés à des niveaux presque 1000 fois supérieurs à ceux des composés phénoliques non chlorés [3].

I.2 Les Chlorophénols

Les chlorophénols (CPs) sont orientés dans l'environnement par les activités humaines. En raison de leurs propriétés anti-microbiennes à large spectre, les chlorophénols ont été utilisés comme agents de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir, de même que comme désinfectants. Ils sont en outre utilisés dans la synthèse des herbicides, fongicides et insecticides [4]. Les chlorophénols peuvent aussi être générés comme sous-produits résultant de l'incinération des ordures ménagères, du blanchiment des pâtes à papiers ou lors de la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine [5]. A cause de leurs origines multiples, les chlorophénols peuvent se trouver dans les eaux souterraines, les eaux usées et les sols [6] et souvent dans la chaîne trophique avec des degrés de pollution bas [7].

Seulement une petite fraction ($\approx 5\%$) des chlorophénols : 2-chlorophénol (2-CP), 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP), et 2,4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP) présents dans l'environnement est dispersée dans l'atmosphère. Ces rejets atmosphériques principalement associés à la fabrication et à l'utilisation des chlorophénols peuvent aussi provenir de l'incinération de résidus chlorés. La majeure partie ($\approx 85\%$) de ces CPs est retrouvée dans les eaux de surfaces (Figure I.1) [8].

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

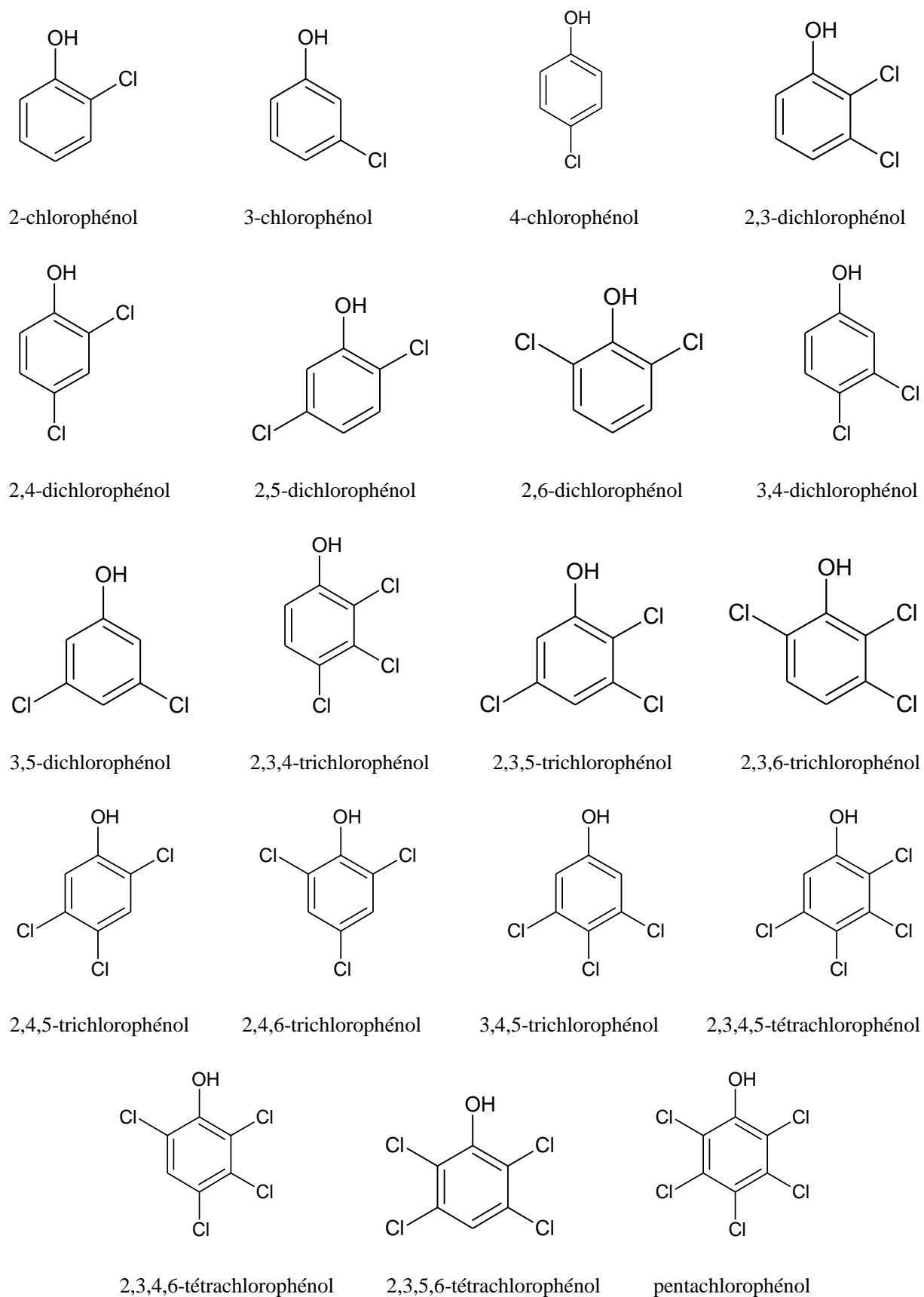


Figure I.1. Structure de différents types de chlorophénols.

I.3 Toxicité

Le nombre et la position des atomes de chlore ont une influence sur la toxicité des chlorophénols. Ceux possédant des atomes de chlore en position 2 par rapport au groupe OH du phénol sont relativement peu toxiques (certainement à cause de l'encombrement stérique que cause l'atome de chlore au groupe hydroxyle) et très peu stables par rapport aux isomères substitués en position 3 [9]. Plus il y a d'atomes de chlore sur le phénol, plus le chlorophénol correspondant est toxique à condition qu'il soit soluble. La toxicité dépend aussi du pH : en milieu acide, les chlorophénols sont sous forme moléculaire plus toxiques et entraînent ainsi la destruction des membranes biologiques. En milieu neutre ou basique, ils sont peu toxiques à cause de la prédominance de la forme ionique [4].

Naturellement, les chlorophénols sont formés par l'interaction des composés organiques dans le sol avec le chlorure catalysé par la chloroperoxydase excrétée par les champignons. Durant ces dernières décennies, les CPs ont été principalement déposés dans l'environnement de manière anthropique, notamment par le biais de rejet direct des déchets industriels. Par estimation, le rapport annuel de la production mondiale des chlorophénols est porté à 200000 tonnes. Aux États-Unis seulement, 1 900 tonnes de déchets de chlorophénols sont générés par diverses industries telles que les unités de production d'insecticides, les scieries, les papeteries et les raffineries [10].

De plus, les chlorophénols peuvent également être produits par biodégradation d'hydrocarbures chlorés complexes. Seule une fraction des chlorophénols éliminés se disperse dans l'air et le sol, alors que la plus grande proportion des chlorophénols entre dans les milieux aquatiques. Les chlorophénols sont largement répandus dans les eaux de surface, et des concentrations allant jusqu'à 28,6 µg/L pour le 2,4-dichlorophénol ont été détectées [10]. Habituellement les concentrations environnementales pour les chlorophénols totales dans les eaux de surface variant entre 0,005 et 20 µg/L. Les eaux de surface polluées peuvent atteindre 1000 µg/L (Tableau I.1) [10].

Tableau I.1. Toxicité des quelques chlorophénols [8, 11].

Composés	Seuil de toxicité dans l'eau (mg.L ⁻¹)
2-chlorophénol	1,72
3-chlorophénol	3,47
4-chlorophénol	1,16
2,4-dichlorophénol	2,96
2,4,6-trichlorophénol	1,11

I.4 Effets sur la santé

Les chlorophénols sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation ou par contact avec la peau. Ils s'accumulent surtout dans le foie et les reins des animaux de laboratoire et à un degré moindre, dans le cerveau, les muscles et les tissus adipeux. Ils sont fixés par les glucuronides et les sulfates dans le foie. Le 2,3,5,6-tétrachlorophénol est métabolisé en une substance plus toxique, la tétrachloro-p-hydroquinone. Les chlorophénols sont éliminés à l'état libre principalement dans l'urine, et une proportion beaucoup plus faible est éliminée dans les matières fécales. L'exposition aiguë de l'homme aux phénols peu chlorés cause des tressaillements, des spasmes, des tremblements, des phénomènes de faiblesse et d'ataxie, des convulsions et des évanouissements. Par contre, l'intoxication aiguë par le pentachlorophénol se caractérise par les symptômes suivants : faiblesse générale, fatigue, ataxie, maux de tête, anorexie, sudation, hyperpyrexie, nausées, ... pouvant conduire jusqu'à la mort (la dose mortelle de pentachlorophénol chez l'homme par ingestion est de 29 mg.kg⁻¹) [8]. Dans notre étude nous avons choisi le 2,4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP) comme un modèle des chlorophénols.

I.5 Propriétés physico-chimiques

Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-chlorophénol, un liquide dont le point de fusion se trouve à 9°C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. La solubilité est faible pour certains, y compris le pentachlorophénol (solubilité: 9,6 mg/L à 20°C). Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaire élevé. Les

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

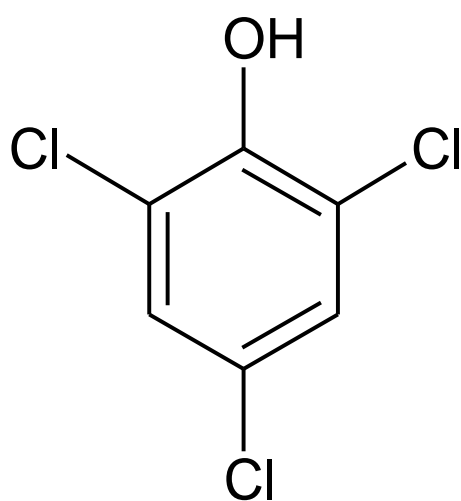
chlorophénols ne comportant que quelques atomes de chlore et servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols, tels les herbicides à acide chlorophénoxyacétique [12].

I.6 Le comportement du 2,4,6-trichlorophénol

Les trichlorophénols (TCP) et leurs sels de sodium sont des produits chimiques largement utilisés dans l'industrie en tant que fongicides, bactéricides et intermédiaires pour la fabrication d'herbicides. Ils sont utilisés pour la préservation du bois et dans l'industrie papetière. En raison de leur application, les trichlorophénols sont des produits chimiques présents dans l'environnement et en particulier dans les eaux de surface [13].

Le 2,4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP) est un polluant toxique, mutagène et cancérigène. On le trouve dans les émissions résultant de la combustion de combustibles fossiles, de l'incinération des déchets municipaux et de la chloration d'eau contenant du phénol ou de certains acides aromatiques avec de l'hypochlorite ou lors de la désinfection de l'eau [14].

Le 2,4,6-TCP aurait également des effets indésirables sur le système nerveux humain et des problèmes respiratoires tels que bronchite chronique et altération de la fonction pulmonaire. La liaison C-Cl stable et la position des atomes de chlore par rapport au groupe hydroxyle sont responsables de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement. En raison de sa haute toxicité, de ses propriétés cancérigènes, de sa stabilisation structurelle et de sa persistance dans l'environnement, l'élimination du 2,4,6-TCP de l'environnement est déterminante (Figure I.2) [14].



Formule moléculaire:	C ₆ H ₃ Cl ₃ O
Masse molaire :	197.44642 g/mol
Composition:	C (36.50%) H (1.53%) Cl (53.87%) O (8.10%)
Réfractivité molaire:	42.81 ± 0.3 cm ³
Volume molaire:	123.7 ± 3.0 cm ³
Index de réfraction:	1.608 ± 0.02
Tension superficielle:	50.5 ± 3.0 dyne/cm
Densité:	1.595 ± 0.06 g/cm ³
Polarisabilité:	16.97 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³

Figure I.2. Structure du 2,4,6-TCP

II. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

II.1 Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont devenus une technologie prometteuse pour éliminer une large gamme de polluants présents dans l'eau, notamment les contaminants organiques et les microbes [15]. Ces traitements se caractérisent par la formation d'espèces hautement réactives, tels que les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$), H_2O_2 , O_3 et les radicaux anion superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$), fournissant des voies de minéralisation complète en CO_2 , H_2O et ions ou acides inorganiques qui peuvent rapidement et indistinctement favoriser la dégradation de plusieurs composés organiques en solution [16]. Néanmoins, ces procédés présentent des limites pour l'élimination de certains polluants et la minéralisation complète n'est atteinte qu'après plusieurs heures de réaction ou n'est pas atteinte. Par conséquent, la combinaison de deux ou plusieurs POA est nécessaire pour surmonter ces inconvénients [17].

Les POA sont généralement classés en 2 groupes principaux en fonction de leur mode d'activation, des méthodes photochimiques et non photochimiques (Figure I.3) [18].

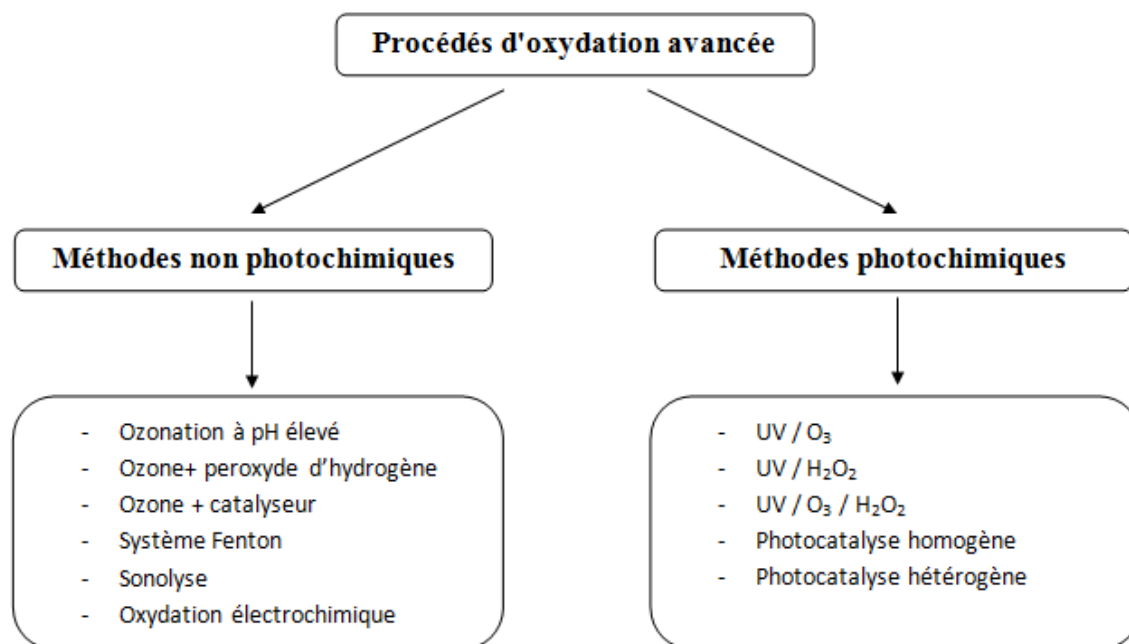


Figure I.3. Différents types des POA.

Une recherche sur SCOPUS a montré une nette augmentation du nombre d'études sur les applications des POA pour lutter contre le retrait des produits organiques, ce qui signifie une augmentation des connaissances dans ce domaine d'étude (Figure I.4) [19].

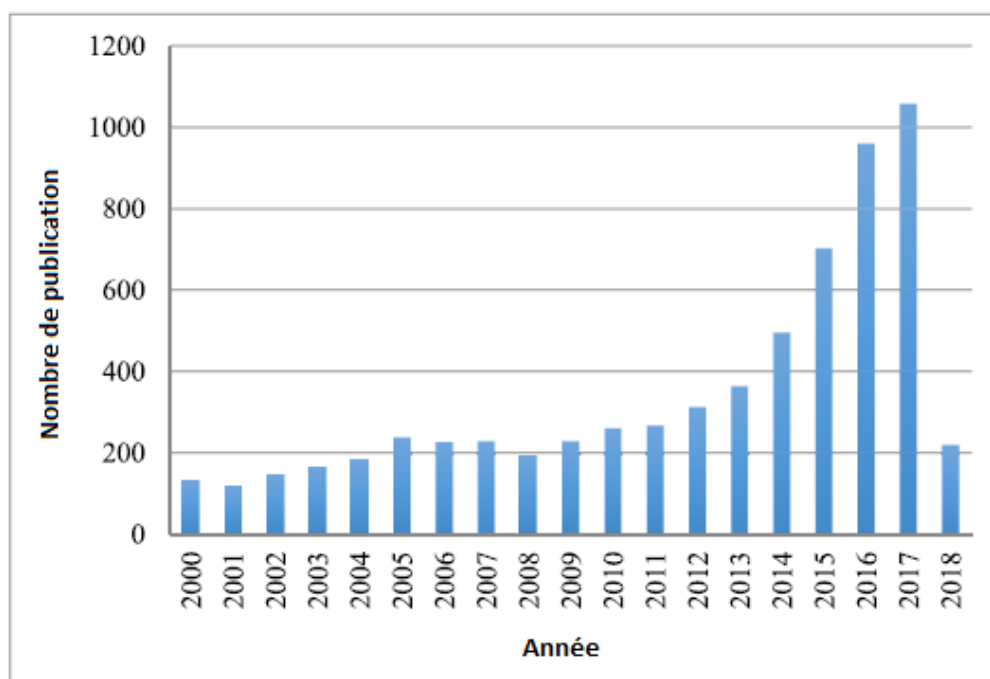


Figure I.4. Statistiques de publications (2000-avril 2018) sur les applications des POA à la dégradation de produits organiques.

II.2 Photolyse directe

Les réactions de photo-oxydation lors de l'excitation électronique de substrat organique implique dans la plupart des cas, un transfert d'électrons à partir de l'état excité (R^* , Eq 1) à l'état fondamental de l'oxygène moléculaire (Eq 2), ou homolyse du substrat organique halogéné (Eq 3) pour former des radicaux qui réagissent ensuite avec l'oxygène (Eq 4) [20].

$R + h\nu \longrightarrow R^*$	(1)
$R^* + O_2 \longrightarrow R^{\cdot+} + O_2^{\cdot-}$	(2)
$R-X + h\nu \longrightarrow R^{\cdot} + X^{\cdot}$	(3)
$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot}$	(4)

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les vitesses de photo oxydation de composés organiques dépendent de l'absorption du milieu du rendement du procédé, la vitesse des photons à la longueur d'onde d'excitation et de la concentration en oxygène dissous.

Les lampes les plus couramment utilisées pour la génération de radiations UV sont les lampes à vapeur de mercure haute et moyenne (émission entre 254 et 365 nm). La photolyse UV est utilisée pour dégrader des composés aromatiques chlorés, des phénols, des aliphatiques halogénés, des effluents issus des industries pétrolières et d'autres déchets toxiques présents dans l'eau [8].

II.3 Photocatalyse

II.3.1 Introduction

Selon la terminologie chimique classique, la photocatalyse est définie comme un phénomène naturel, à savoir thermodynamiquement favorisé, dans lequel une substance accélère la vitesse d'une photo-réaction chimique, induite par l'absorption de la lumière par un catalyseur ou une molécule co-existante. Cette définition peut être la plus connue de la photocatalyse, car elle englobe tous les aspects du champ, y compris la photosensibilisation [21].

On distingue deux types de photocatalyse :

II.3.2 Photocatalyse en phase homogène (photo-Fenton)

Le procédé photo-Fenton peut être divisé en deux phases en ce qui concerne la formation des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$). Tout d'abord, dans la réaction de Fenton, les ions de fer ferreux sont oxydés en fer ferriques en présence de peroxyde d'hydrogène (Eq 5) [22].



Dans l'étape suivante, les ions de fer ferriques générés lors de la réaction de Fenton sont transformés de manière photocatalytique en ions ferreux (Eq 6) [22].



CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Le radical hydroxyle réagit avec la matière organique selon l'équation (7) [22].

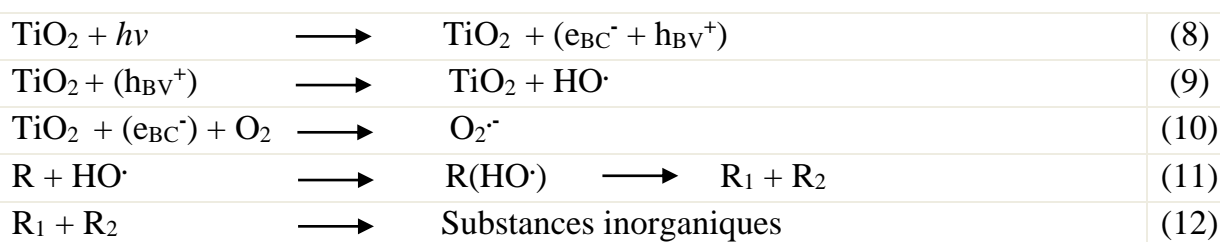


II.3.3 Photocatalyse en phase hétérogène (utilisant un semi-conducteur)

Dans la photocatalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation des radicaux responsables de réaction d'oxydo-réduction avec différents composés adsorbés à sa surface [23].

De nombreux semi-conducteurs ont été explorés en tant que photocatalyseurs pour les processus rédox, y compris les oxydes métalliques tels que TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 et leurs dérivés (par exemple : chargement, dopage, couplage).

En principe, la photocatalyse à semi-conducteurs est initiée à partir de l'absorption du photon avec une énergie supérieure à celle de la bande interdite. La photo-excitation induit une transition inter bande avec la formation d'électrons de bande de conduction (BC) et de trou de bande de valence (BV) (Eq 8). Cette énergie est appelée « énergie de gap » (Tableau I.2). Pour générer des paires électron-trou (e^-/h^+). Les trous positifs oxydent généralement les composés organiques, induisant leur dégradation oxydante, tandis que les électrons réduisent principalement l'oxygène moléculaire en anions radicalaires superoxydes, ce qui peut conduire à plusieurs espèces d'oxygène réactifs ($\text{HO}\cdot$, O_2^- , HO_2^- , etc.) (Eq 9-11). Ces radicaux oxydent une grande variété de polluants organiques en CO_2 , H_2O et autres minéraux (Eq 12) (Figure I.5) [24].



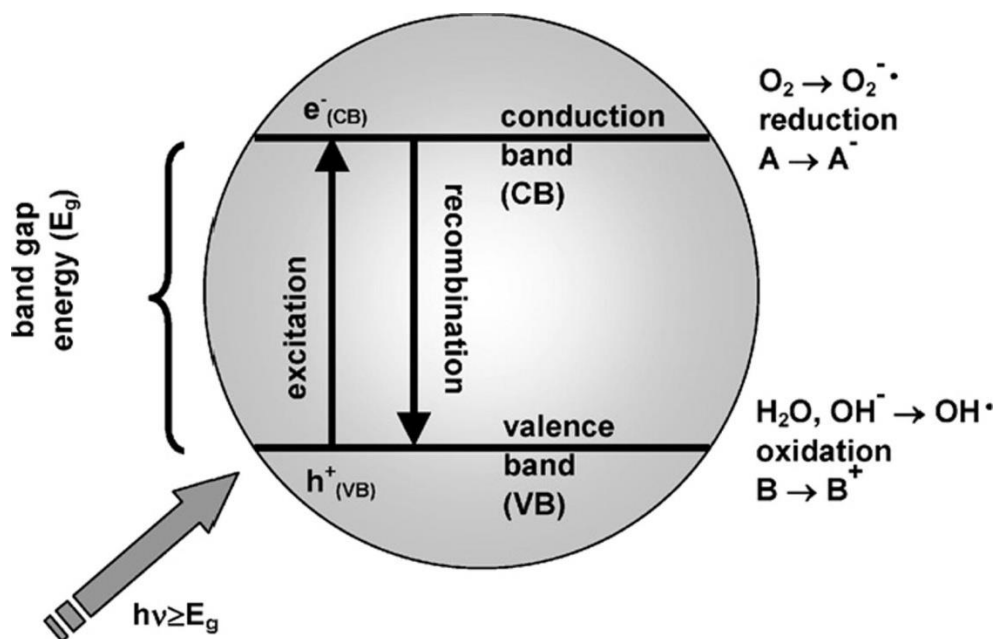


Figure I.5. Mécanisme d'oxydation photocatalytique d'un semi-conducteur, A : accepteur d'électrons, B : donneur d'électrons [25].

Tableau I.2. Energie de la bande gap de quelques photocatalyseurs [8].

Photocatalyseur	Energie de la bande gap (eV)
ZnS	3,7
ZnO	3,2
TiO ₂ (anatase)	3,2
α-Fe ₂ O ₃	3,1
TiO ₂ (rutile)	3,0
WO ₃	2,7
CdS	2,4
Fe ₂ O ₃	2,2

II.3.3.1 Le procédé (UV/Fe₂O₃)

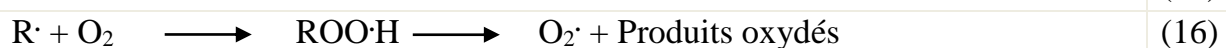
L'hématite est également un adsorbant efficace pour les produits organiques et a fait l'objet de nombreuses recherches sur les traitements des eaux en raison de sa bonne stabilité chimique, sa faible toxicité, sa facilité de préparation, son abondance et sa bande interdite étroite autour de 2,2 eV [26, 27].

Le remplacement du catalyseur homogène (Fe (II)) avec le fer ferrique hétérogène (Fe (III)) est entré en existence où le catalyseur peut être séparé du flux de déchets [20].

Le radical hydroxyle généré réagit avec les polluants organiques pour former des radicaux organiques (Eq 13) [28].



Les radicaux organiques réagissent avec Fe³⁺ et O₂ pour former les produits oxydés [28].



II.3.3.2 Le procédé (UV/WO₃)

L'oxyde de tungstène commercial a été appliqué pour la première fois à l'ozonation photocatalytique [29], WO₃ en tant que semi-conducteur de type n offre une variété des applications possibles, y compris capteur de gaz, biocapteur et cellule solaire [30], WO₃ avec une bande interdite étroite autour de 2,7 eV a été reconnu comme l'un des candidats les plus efficaces en raison de ses caractéristiques physico-chimiques très stables et de ses larges applications pratiques en électrolyse et en photocatalyse hétérogène, qui s'étend à la capacité de collecte de la lumière dans le visible et le rend donc plus adapté à la photocatalyse hétérogène (Figure I.6) [31].

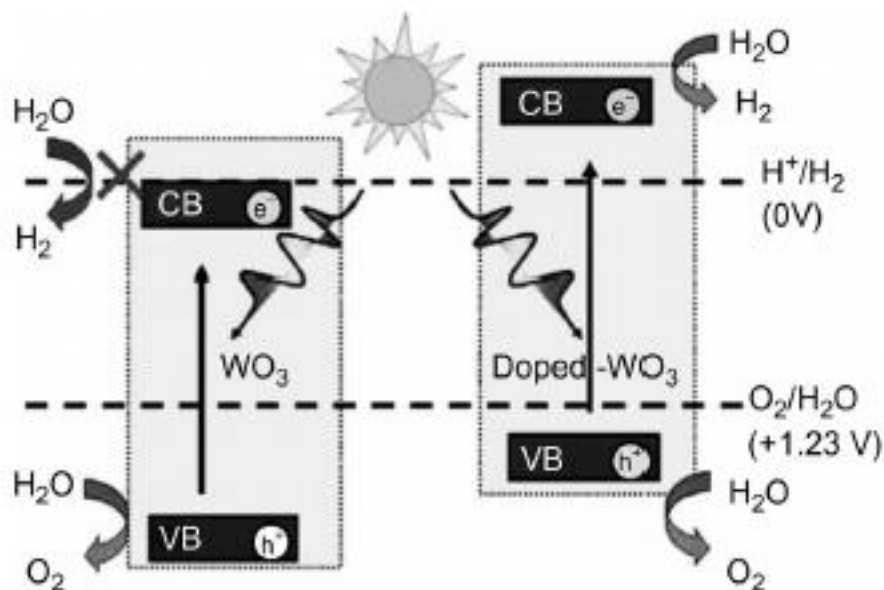


Figure I.6. Mécanisme de transfert d'électrons dans WO_3 et WO_3 dopé [32].

III. LES OXYDES MIXTES

III.1 Définition

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents qui sont déposés sur des supports de grande surface et étudiés pour une variété d'applications comme le fractionnement photocatalytique et photoélectrochimique de l'eau et aussi la dégradation photocatalytique des matières organiques [33].

Récemment, plusieurs méthodes ont été développées pour synthétiser ces nanoparticules telles que la co-précipitation, sol-gel, la combustion en solution, micelle inverse, micro-ondes, hydrothermale et broyage à billes. Ces différentes méthodes permettent d'atteindre des degrés d'homogénéité variables entre les éléments [34].

III.2 Méthodes de synthèse

III.2.1 Méthode Sol-gel

La synthèse implique généralement l'hydrolyse et la polycondensation de sels métalliques ou de précurseurs organométalliques, en solution alcoolique. Après les réactions d'hydrolyse et de polycondensation, un réseau de polymères « gel » se forme en phase liquide [35].

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La Figure I.7 résume les différentes étapes d'une synthèse sol-gel. Des précurseurs moléculaires réagissent pour donner lieu à une solution colloïdale puis un gel. Ce gel humide est constitué d'un réseau tridimensionnel solide gonflé par le solvant. Au sein du gel, les réactions de condensation peuvent se poursuivre et ainsi augmenter le taux de réticulation de l'oxyde. Afin d'évacuer les résidus organiques et déstabiliser la charpente inorganique pour donner lieu à un oxyde pur, le gel est séché puis calciné (autour de 500°C). L'étape de séchage peut provoquer une perte de la porosité par effondrement des parois lors de l'évaporation des solvants en cas de séchage classique (100 à 200°C sous air). Cette perte peut dans certains cas être acceptable et ce type de séchage donne lieu à ce que l'on appelle des xérogels. Afin de préserver le réseau d'oxyde intact, il est possible d'avoir recours à un séchage au CO₂ supercritique qui donnera lieu à un aérogel. Cette méthode est toutefois très complexe et plus coûteuse que le séchage classique [36].

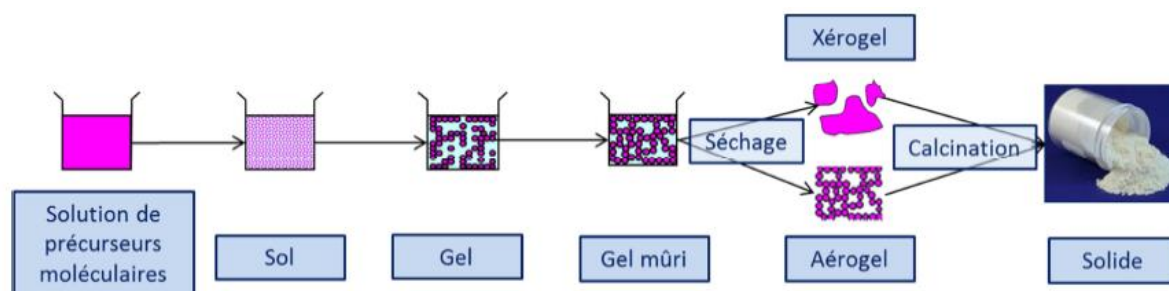


Figure I.7. Les différentes étapes de la synthèse sol-gel [36].

III.2.2 Méthode de Co-précipitation

La méthode de co-précipitation est considérée comme une voie prometteuse pour la production en masse de poudres bien dispersées en raison de sa simplicité générale, de sa rentabilité et de son utilisation de produits inorganiques. Elle permet l'obtention des produits de prémonitoires par précipitation simultanée de deux cations [37], pour notre oxyde on a Fe³⁺ et W⁶⁺. Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaires pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées [38]. Le précipité résultant est recueilli par filtration, lavé pour éliminer les éventuelles impuretés, séchées à l'étuve à 100 ° C pendant 24 h puis broyé en fines poudres [39].

III.2.3 Méthode Hydrothermale

La méthode hydrothermale est un moyen efficace pour synthétiser des minéraux purs et bien cristallisés [40]. Elle consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un autoclave. La pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal, la valeur du pH de la solution de précurseur, la durée de la calcination et la pression atmosphérique sont prise en compte [41]. La réaction hydrothermale augmente avec l'augmentation de la température et de la concentration. L'utilisation de plus basses températures est l'un des avantages de cette méthode [42].

III.2.4 Méthode Solvothermale

La méthode solvothermale est dérivée de la méthode hydrothermale, en utilisant un solvant non aqueux au lieu de l'eau. Le processus de réaction non aqueux permet un meilleur contrôle de la cristallisation et de la croissance des particules [43]. Ces précurseurs peuvent cristalliser et former des particules de forme et taille bien définies à une température ambiantes et à pression atmosphérique [44].

III.2.5 Méthode Pérovskite

Les oxydes de type pérovskite sont des matériaux fonctionnels inorganiques importants. Ils ont la formule générale ABO_3 , où A représente un métal alcalino-terreux et B est occupé par le métal de transition. Les composés synthétiques et les minéraux naturels du type pérovskite adoptent l'une des structures cristallines les plus chimiquement adaptables connues. Contrairement à de nombreux autres types de structure, presque tous les éléments du tableau périodique, y compris la plupart des gaz rares et certaines molécules organiques, se retrouvent dans certaines variantes de la structure idéale de la pérovskite. Ce qui les rend largement utilisés dans les matériaux optiques, électriques, biologiques et photocatalytiques [45, 46].

Les électrons sont introduits par extraction à l'oxygène avec une masse effective de porteur réduite à mesure que la bande d'impuretés se confond avec la bande de conduction conduisant au semi-conducteur absorbant dans le visible [47].

La pérovskite synthétisée à l'aide de la technique sol-gel utilisant des gélifiants d'oligosaccharides a entraîné un changement de morphologie en type de couche, ce qui

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

confère une grande surface spécifique a un potentiel d'utilisation en tant que photocatalyseur dans la dégradation des polluants organiques [48].

Partie expérimentale

I. MATERIELS ET PRODUITS UTILISES

I.1. Matériels utilisés

a) Réacteur

La dégradation photocatalytique du 2,4,6-TCP a été effectuée dans un réacteur en verre borosilicaté, représenté sur la figure II.1 avec un volume de traitement de 300 ml. C'est un réacteur cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système est fabriqué par SOMIVER.

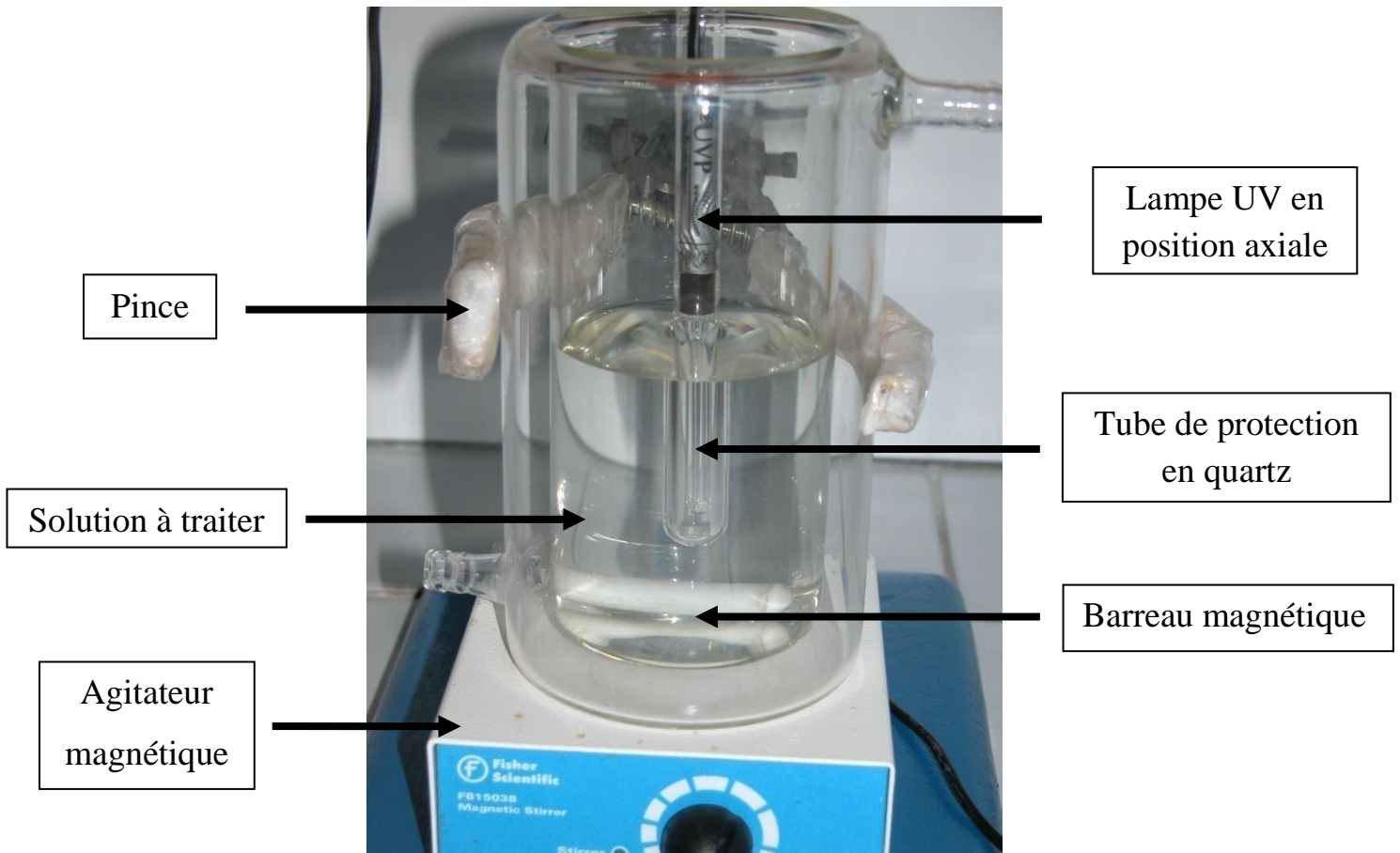


Figure II.1. Photo du réacteur utilisé.

b) Lampes

L'émission du rayonnement ultraviolet est fournie par deux lampes UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui proviennent de Pen-Ray LAMPS GROUP, type (25W, 18mA). La longueur d'onde principale d'émission est située à 254 nm et 365 nm.

La lampe est contenue dans un tube en quartz SUPRACIL plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger des rayonnements UV et pour avoir le maximum de rayonnement dans la solution qui est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel.

c) pH mètre

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (consort C3030) muni d'une électrode combinée.

Pour ajuster le pH de la solution de 2,4,6-TCP, nous avons utilisé :

- Une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M).
- Ou une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1M).

d) Centrifugeuse

La centrifugation a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type SIGMA 1-6 P pour assurer la séparation de la solution du 2,4,6-TCP avec le photocatalyseur avant les mesures d'absorbance.

e) Spectrophotomètre UV-Visible

L'absorbance de la solution a été mesurée avec un spectrophotomètre UV-Visible de type PerkinElmer – Lambda 25 (Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement).

f) Spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres d'absorption des photocatalyseurs ont été effectués par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier de type PerkinElmer – Spectrum Two (Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement).

g) Diffractomètre des rayons X (DRX)

Les pics de diffraction des rayons X pour les photocatalyseurs ont été réalisés grâce à un diffractomètre de type RigakuMiniflex 600 (Faculté des Sciences).

h) Spectrophotométrie UV du solide

L'absorbance des photocatalyseurs a été mesurée dans l'UV du solide de type analytikjena SPECORD® 200 PLUS pour déterminer l'énergie de gap (Laboratoire Macromolécule).

i) Microscope Electronique à Balayage (MEB-EDX)

La morphologie de surface des films a été examinée au microscope électronique à balayage HITACHI, TM-1000 Tabletop Microscope (Faculté des sciences).

I.2. Produits utilisés

Les produits utilisés dans ce travail sont représentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Produits utilisés.

Produit	Qualité	Fournisseur
2,4,6-trichlorophénol	98 %	SIGMA-ALDRICH
Oxyde de fer (Fe ₂ O ₃) Hématite	97 %	RIEDEL-DE HAEN
Oxyde de tungstène (WO ₃)	99.9 %	FLUKA
Acide chlorhydrique (HCl)	36,5 ~ 38 %	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de sodium (NaOH)	98 %	BIOCHEM
Acétone	99 %	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de Sodium (NaNO ₃)	98 %	FLUKA

II. PREPARATION DES PHOTOCATALYSEURS (Fe₂O₃/WO₃).

La dégradation du 2,4,6-TCP a été réalisée en présence des photocatalyseurs (oxydes mixte à base d'hématite et d'oxyde de tungstène à différents pourcentages des deux oxydes). Pour cela, nous avons préparé cinq (05) oxydes comme montré dans le tableau II.2.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau II.2. Différents photocatalyseurs Fe₂O₃/WO₃ synthétisés.

N°	Pourcentage	Quantité	Rendement de la synthèse (%)
1	Fe ₂ O ₃ (99%)/WO ₃ (1%)	Fe ₂ O ₃ (1,98g)/WO ₃ (0,02g)	90
2	Fe ₂ O ₃ (90%)/WO ₃ (10%)	Fe ₂ O ₃ (1,8g)/WO ₃ (0,2g)	96
3	Fe ₂ O ₃ (75%)/WO ₃ (25%)	Fe ₂ O ₃ (1,5g)/WO ₃ (0,5g)	91
4	Fe ₂ O ₃ (50%)/WO ₃ (50%)	Fe ₂ O ₃ (1,0g)/WO ₃ (1,0g)	93
5	Fe ₂ O ₃ (25%)/WO ₃ (75%)	Fe ₂ O ₃ (0,5g)/WO ₃ (1,5g)	92

Le protocole de synthèse par la méthode de co-précipitation a été appliqué dans la synthèse des cinq oxydes mixtes. Pour les oxydes 1 et 2, des quantités d'hématite et d'oxyde de tungstène ont été mélangés dans une quantité d'eau à température ambiante dans un bain à ultrasons à 45 kHz pendant 4h. La poudre a été atteinte par séchage pendant 24h à 100°C dans l'étuve ensuite calciné à 400°C pendant 3h [49, 50].

Les oxydes 3-5 ont été mélangés dans l'acétone, mis dans un bain à ultrasons à 45 kHz pendant 1h, séché à l'air libre puis calciné à 300°C [51].

III. CARACTERISATION DES PHOTOCATALYSEURS (Fe₂O₃/WO₃)

III.1. Détermination du point de zéro charge (pH_{PZC})

pH_{PZC} représente la valeur de pH pour laquelle la charge de la surface d'un photocatalyseur est égale à 0.

Le point de charge zéro (pH_{PZC}) a été déterminé à l'aide de la technique d'équilibre. Nous avons ajouté 0,1 g du photocatalyseur à 25 mL de solution NaNO₃ (0,1M) à différents pH (pH compris entre 2 et 12) en ajustant le pH avec HCl ou NaOH.

Les différents mélanges obtenus ont été laissés sous agitation continue à 350 tr/min pendant 24h. Après filtration, nous avons mesuré le pH des solutions obtenues (pH_f) [13].

Expérimentalement le pH_{PZC} est l'intersection de la courbe (pH_f-pH_i = f (pH_i)) avec l'axe des pH_i.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Un exemple est représenté (photocatalyseur 3) sur la figure II.2, les résultats obtenus des autres photocatalyseurs figurent dans le tableau II.3

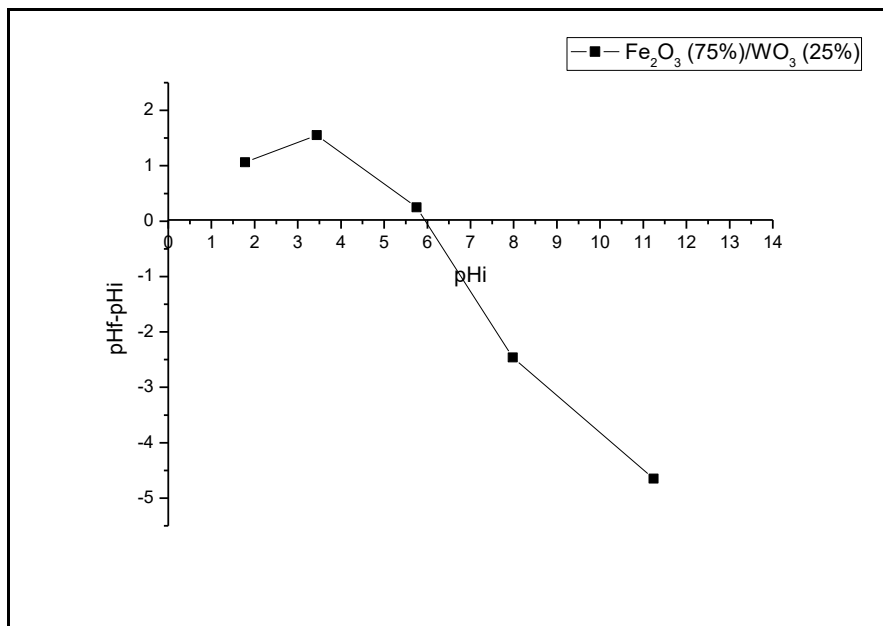


Figure II.2. Détermination du point de charge zéro pH_{PZC} du photocatalyseur 3.

Tableau II.3. pH_{PZC} des photocatalyseurs synthétisés.

Catalyseur	1	2	3	4	5
pH_{PZC}	6,09	5,69	5,81	5,40	5,19

D'après le tableau II.3, on constate que la valeur de pH_{PZC} des photocatalyseurs est comprise entre 5,19 et 6,09.

La connaissance de cette valeur pour n'importe quel photocatalyseur est très importante parce qu'elle sert à comprendre les phénomènes qui se passent lors de l'excitation du photocatalyseur, adsorption, désorption et connaître ce qui se passe à différents pH.

III.2. Analyse de diffraction des rayons X

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) des oxydes de base Fe_2O_3 (figure II.3) et WO_3 (figure II.4) ont été réalisés pour étudier la structure et la cristallinité et les comparer avec celles des particules synthétisés.

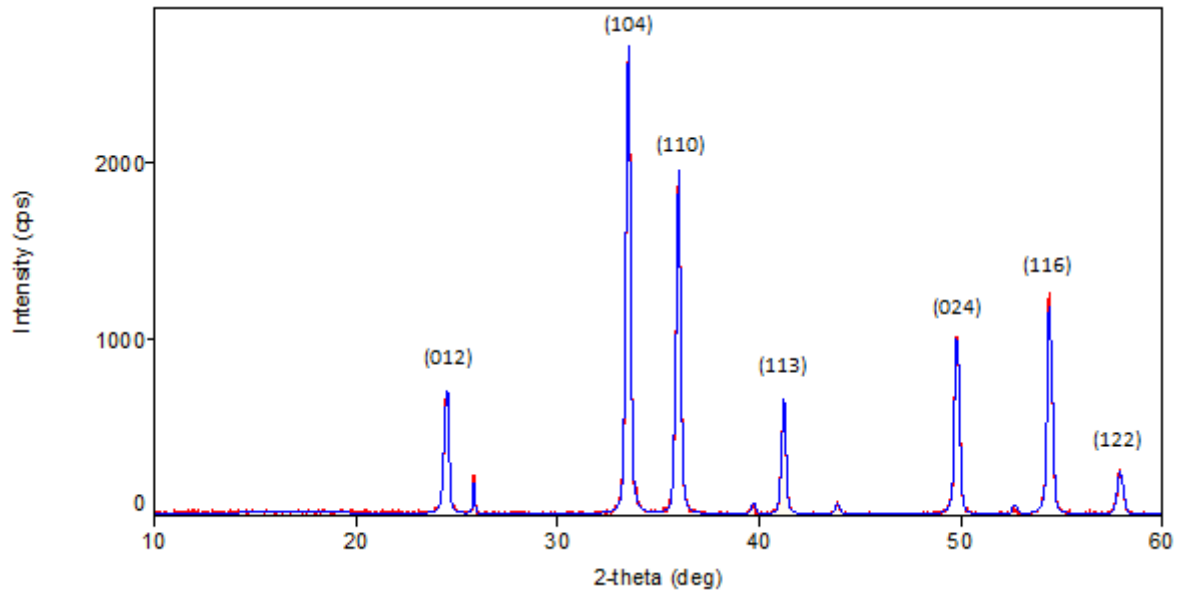


Figure II.3. Diagramme DRX de Fe₂O₃.

Les pics révélés à 24,50°, 33,49°, 36,01°, 41,24°, 49,76°, 54,37° et 57,88° correspondant à (012), (104), (110), (113), (024), (116) et (122) confirment la présence de Fe₂O₃ rhomboédrique [52].

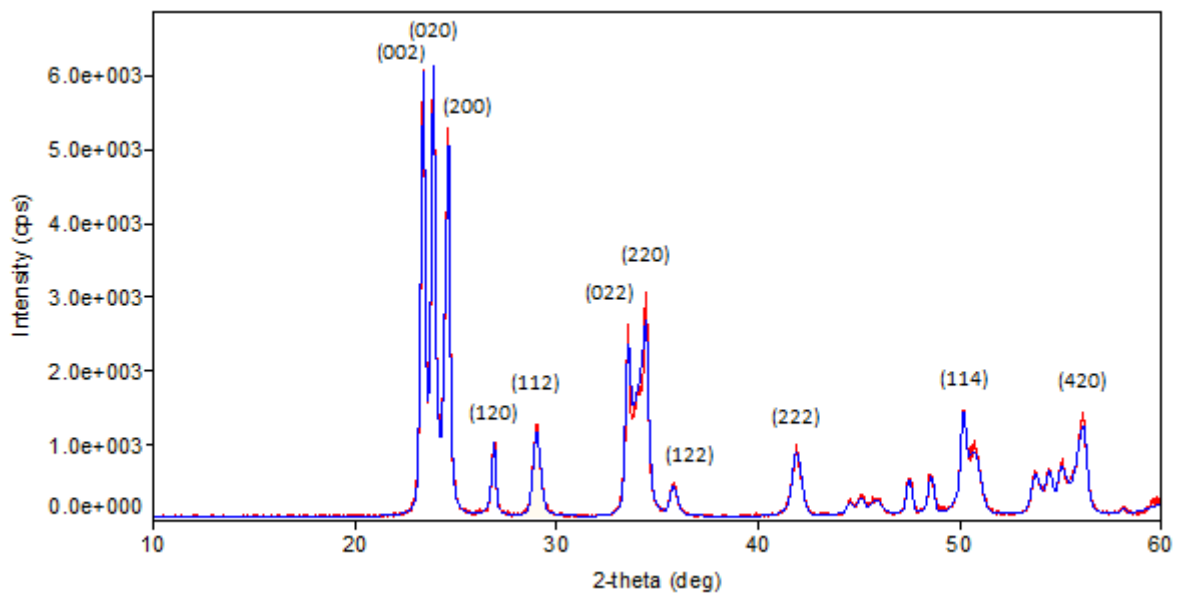


Figure II.4. Diagramme DRX de WO₃.

Les pics de diffraction ont été observés à 23,36°, 23,85° et 24,49°, 33,51° et 34,45° correspondant à (002), (020), (200), (022) et (220) sont attribués à la WO₃ monoclinique [53].

Un exemple de diagramme DRX est représenté sur la figure II.5.

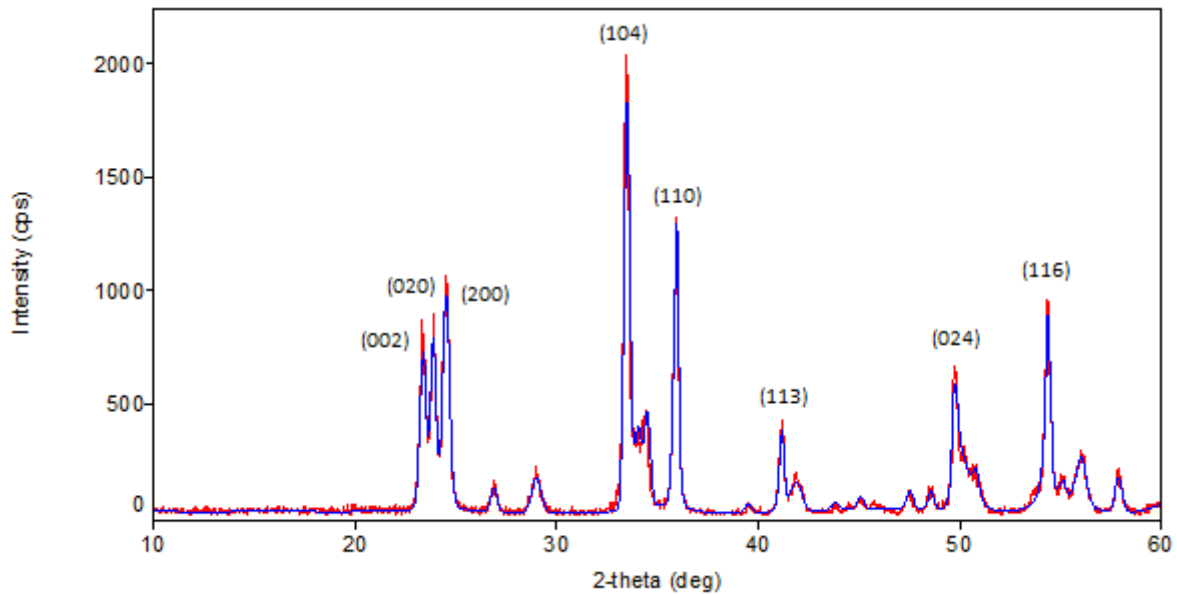


Figure II.5. Diagramme de DRX du photocatalyseur 4.

Les pics révélés à 33,47°, 35,95°, 41,17°, 49,71° et 54,35° correspondant à (104), (110), (113), (024) et (116) et confirment la présence de Fe₂O₃ rhomboédrique et les pics de diffraction les plus intenses ont été observés à 23,36°, 23,85° et 24,49° correspondant à (002), (020) et (200) sont attribués à la WO₃ monoclinique [52, 53].

Les diagrammes de diffraction des rayons X de Fe₂O₃, WO₃ et leurs mélanges obtenus décrivent un changement significatif dans les intensités des pics produits est une indication claire de la dissimilitude des échantillons en taille et en degré de cristallinité, cette phase est hautement cristalline et confirmée par les résultats de la DRX [52].

III.3. Analyse infra rouge (IR-FT)

Les figures II.6 et II.7 représentent les spectres IR-FT des semi-conducteurs Fe₂O₃ et WO₃ respectivement.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

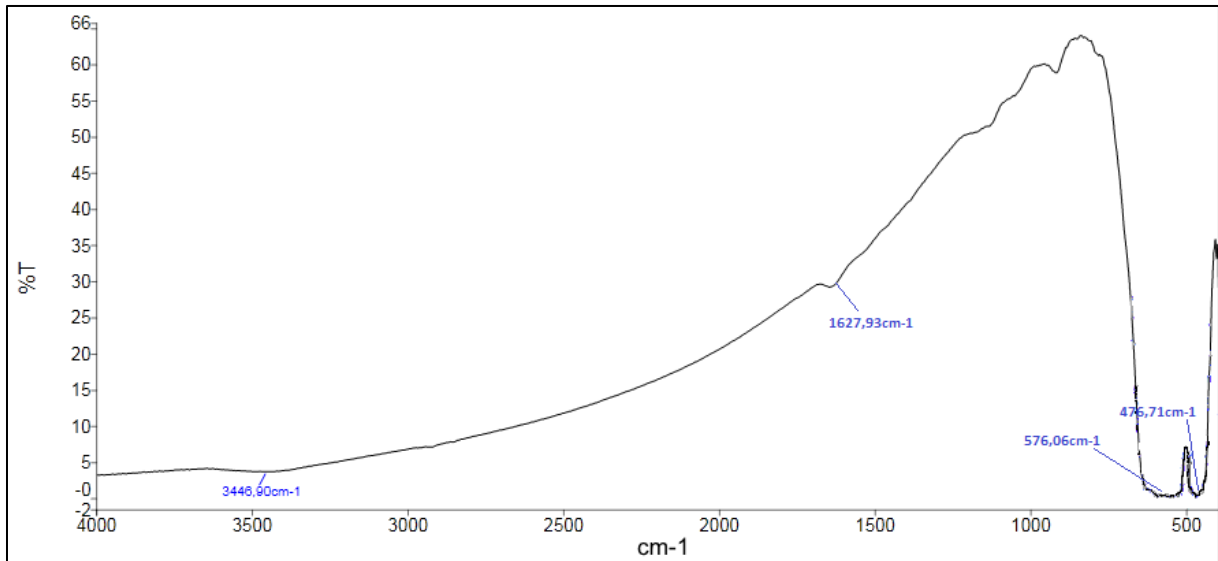


Figure II.6. Spectre IR-FT du Fe₂O₃.

- La bande 3446,90 cm⁻¹ c'est une bande de vibration de la molécule d'eau (H₂O) [54].
- La bande 1627,93 cm⁻¹ correspondant à la vibration de déformation de la liaison O-H liés aux molécules d'eau [13].
- La bande 567,06 cm⁻¹ fait référence à la déformation Fe-O dans les sites octaédriques et tétraédriques [54].
- Tandis que la bande 476,71 cm⁻¹ est attribuée à la déformation Fe-O dans le site octaédrique de l'hématite [54].

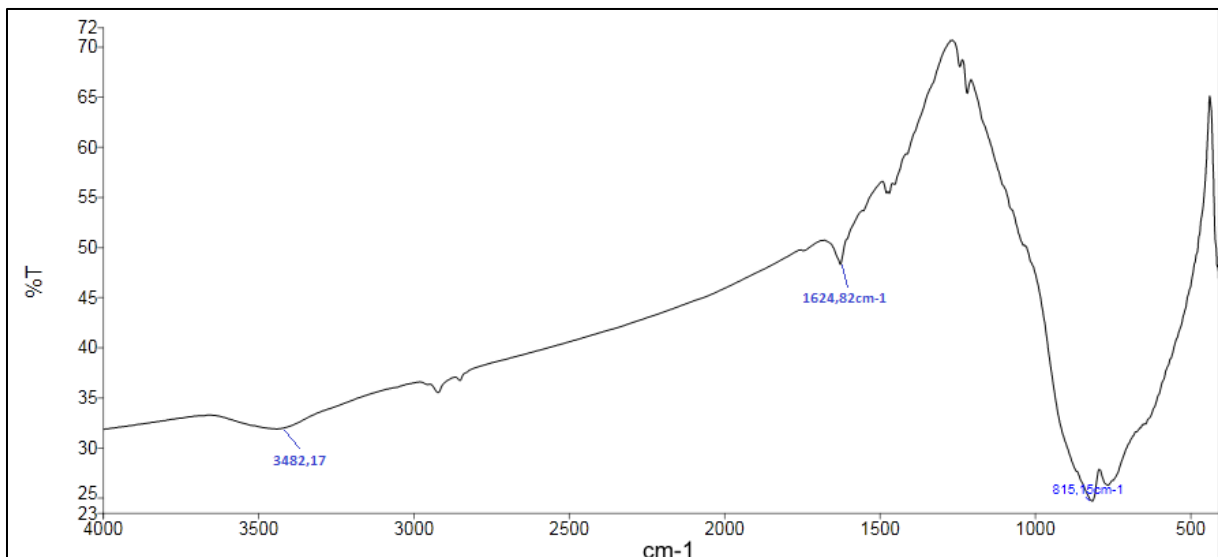


Figure II.7. Spectre IR-FT du WO₃.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

- La bande $3482,17\text{ cm}^{-1}$ c'est une bande de vibration de la molécule d'eau (H_2O) [54].
- La bande $1624,82\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de déformation de la liaison O-H liés aux molécules d'eau [13].
- La bande vers $815,15\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'élongation asymétrique de la liaison W-O-W de la molécule WO_3 [55].

La figure II.8 représente le spectre IR du photocatalyseur 5 dans un intervalle allant de 4000cm^{-1} à 400cm^{-1} .

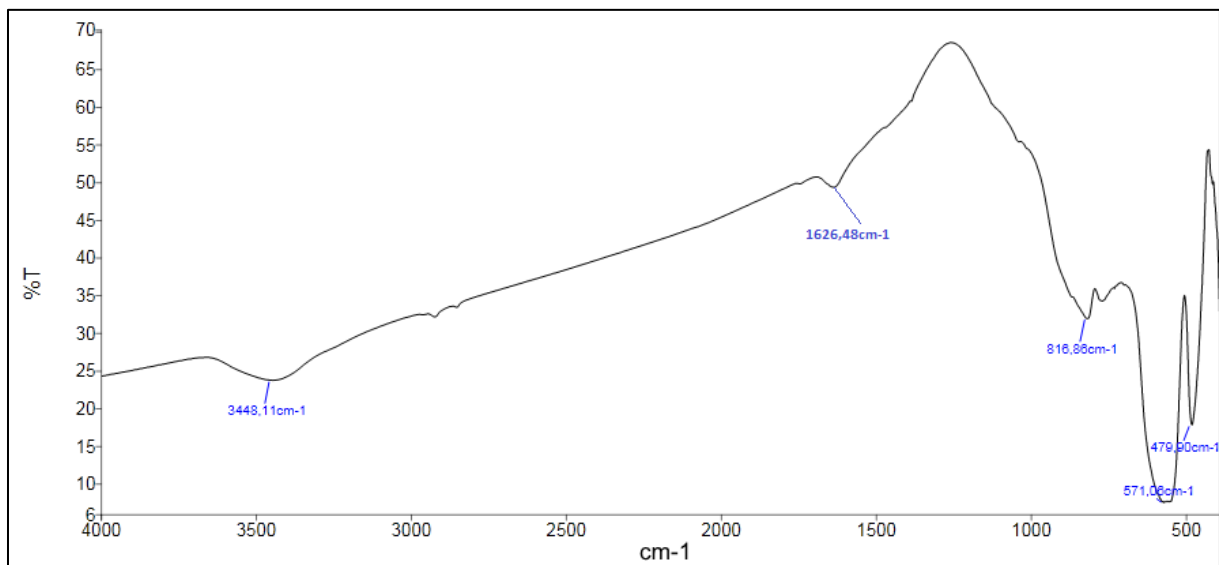


Figure II.8. Spectre IR-FT du photocatalyseur 5.

- La bande $3448,11\text{ cm}^{-1}$ c'est une bande de vibration de la molécule d'eau (H_2O) [54].
- La bande $1626,48\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de déformation de la liaison O-H liés aux molécules d'eau [13].
- La bande vers $816,86\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'élongation asymétrique de la liaison W-O-W de la molécule WO_3 [55].
- La bande $571,06\text{ cm}^{-1}$ fait référence à la déformation Fe-O dans les sites octaédriques et tétraédriques [54].
- Tandis que la bande $479,90\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la déformation Fe-O dans le site octaédrique de l'hématite [54].

Remarque : Les bandes correspondant à la vibration de la molécule d'eau (H_2O) et la déformation des liaisons O-H liés aux molécules d'eau proviennent probablement du KBr humide.

III.4. Energie de gap

Nous avons mesuré l'absorbance des photocatalyseurs dans un intervalle entre 200 à 1100 nm par UV du solide et nous avons tracé $(\alpha \cdot h\nu)^2 = f(h\nu)$ avec :

- α : coefficient d'absorption
- $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ (m² kg / s)
- $\nu = c / \lambda$ (c = 3.10⁸ (m/s), λ : longueur d'onde (nm))

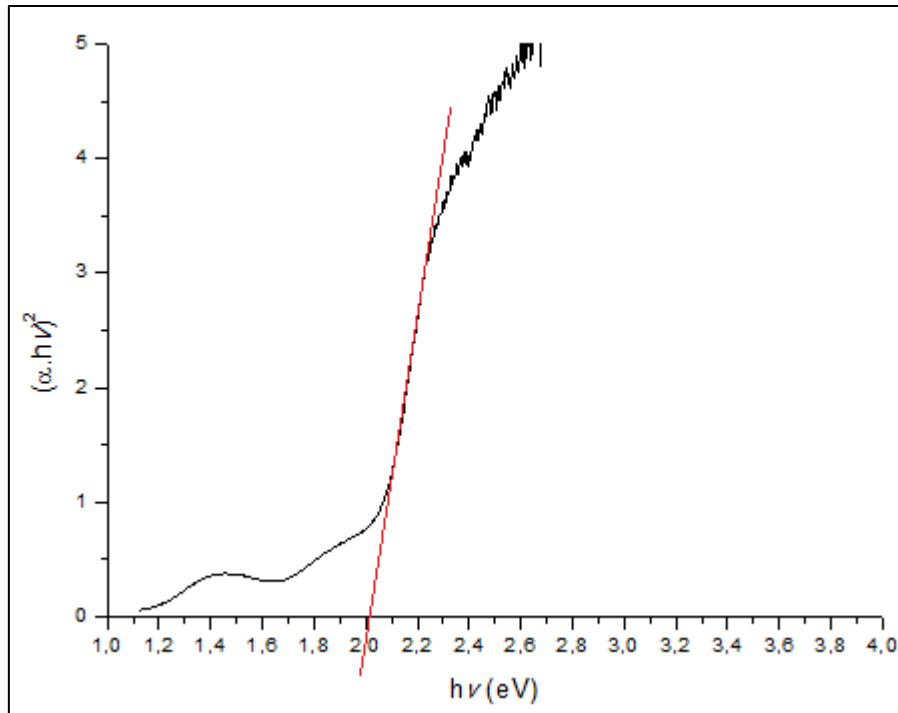


Figure II.9. L'énergie de gap du photocatalyseur 2.

D'après la figure II.9, l'intersection de la courbe de transition avec l'axe $h\nu$ nous donne la valeur de l'énergie de gap [51, 56].

Tableau II.4. Energie de gap des différents photocatalyseurs.

Photocatalyseur	Energie de gap (eV)
Fe ₂ O ₃ (90%)/WO ₃ (10%)	2,0
Fe ₂ O ₃ (50%)/WO ₃ (50%)	2,0
Fe ₂ O ₃ (25%)/WO ₃ (75%)	2,0
Fe ₂ O ₃	2,2 [8]
WO ₃	2,7 [8]

III.5. Microscope Electronique à Balayage (MEB-EDX)

Des analyses MEB ont été effectuées pour identifier la morphologie, la taille et les structures des particules.

Les images MEB (figure II.10 (a) et (b)) représentent la morphologie des particules de 100 μm de diamètre, uniformément agglomérées, dans des films de 4,94 à 42,80 μm d'épaisseur.

Le spectre EDX du photocatalyseur 4 montre la seule existence de Fe et W, indiquant la formation des composites à haute pureté, qui est analysée par EDX et représentée sur figure II.10 (c).

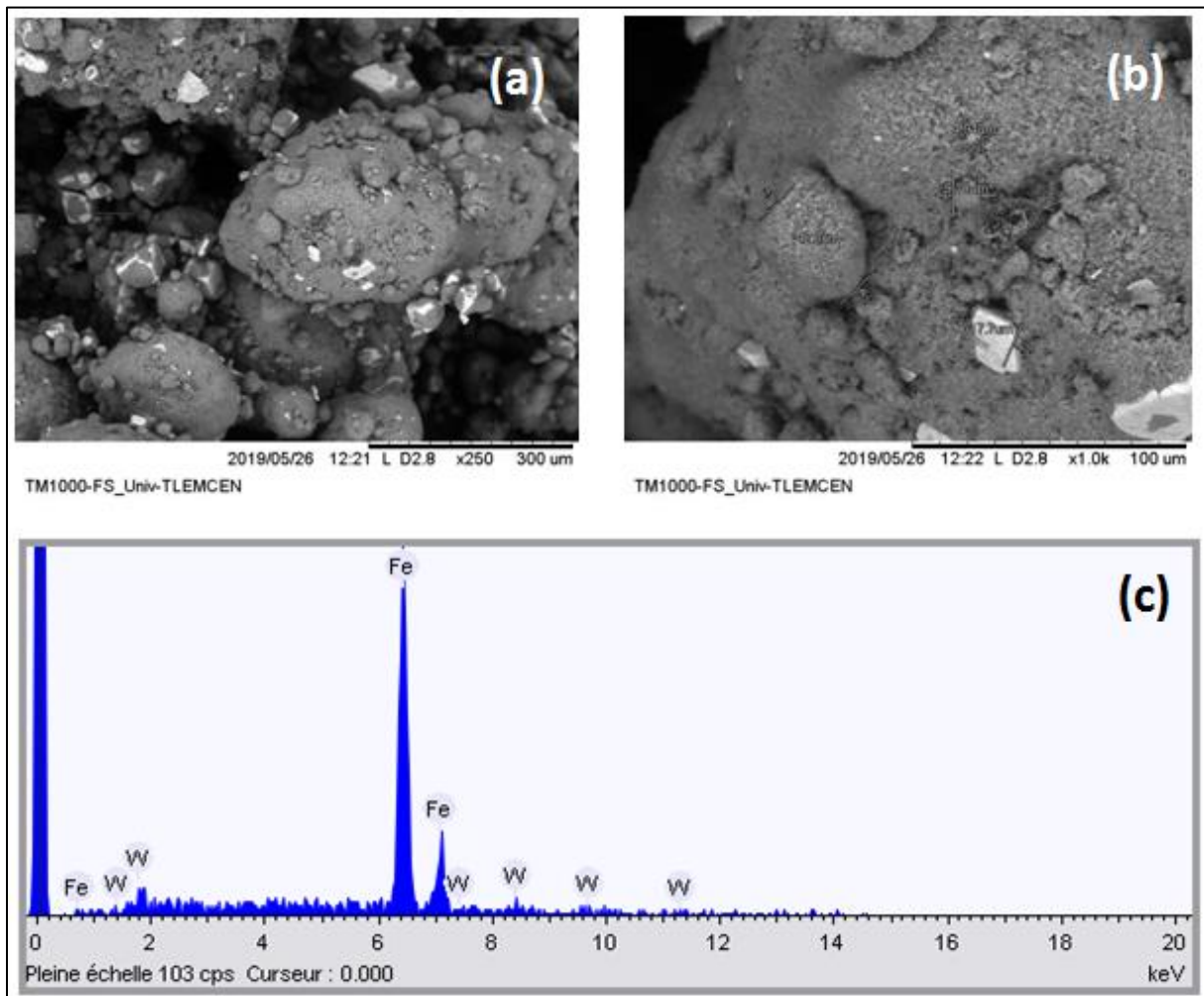


Figure II.10. Image MEB (a et b) et spectre EDX (c) du photocatalyseur 4.

Résultats et discussions

I. DEGRADATION DU 2,4,6-TCP PAR LE PROCEDE UV SEUL

Des expériences sur la photolyse directe du 2,4,6-TCP ont été effectuées pour déterminer l'effet du pH. Tous les expériences ont été mesurées jusqu'à 180 min.

- **Effet du pH**

Pour déterminer le pH de milieu pour la dégradation du 2,4,6-TCP sous photolyse directe, des expériences ont été réalisés à pH acide, basique et milieu. Les résultats sont illustrés sur la figure III.1.

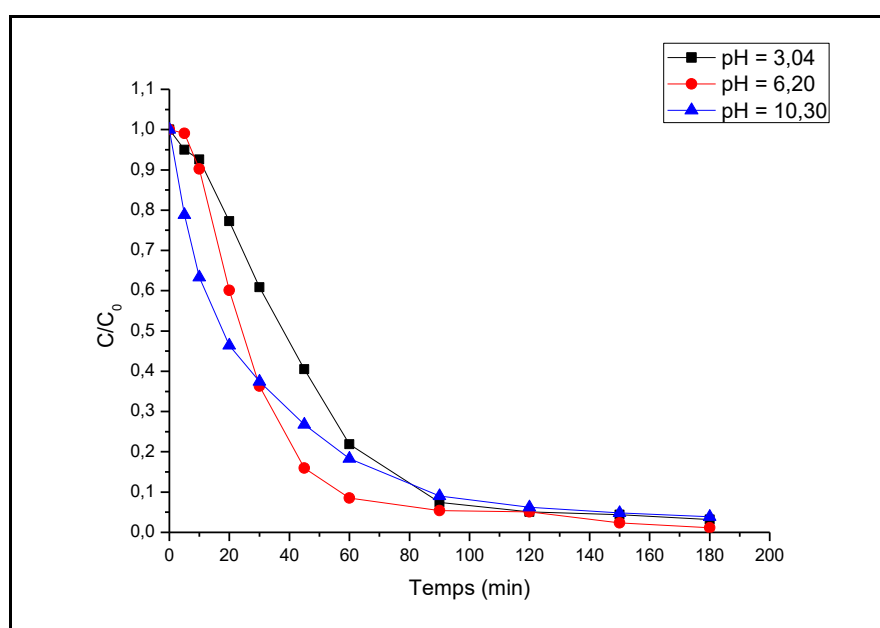


Figure III.1. Effet du pH sur la dégradation photolytique du 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 mL, T ~ 20° C.

Tableau III.1. Rendement de dégradation photolytique du 2,4,6-TCP.

pH	3,04	6,20	10,30
Rendements	96,85 %	98,84 %	96,11 %

On constate que l'efficacité de dégradation maximale du 2,4,6-TCP est atteinte à un pH milieu après 180 min de photolyse avec 98,84 %, et réduite à 96,85 % pour un pH 3,04. Cette valeur diminue encore plus à pH 10,30 pour atteindre un taux de dégradation de 96,11 %.

Ceci est en accord avec les observations de (**Saritha et al**) [57]. Expliquant que les contributions de la photolyse directe ont diminués lorsque le pH passe de 7 à 9.

II. DEGRADATION DU 2,4,6-TCP PAR LE PROCEDE (UV/Fe₂O₃)

L'étude de l'effet de la concentration de l'hématite sur la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photocatalytique a été effectuée en faisant varier les concentrations du photocatalyseur de 0,10 à 1,00 g/L et représentée sur la figure III.2 et le tableau III.2.

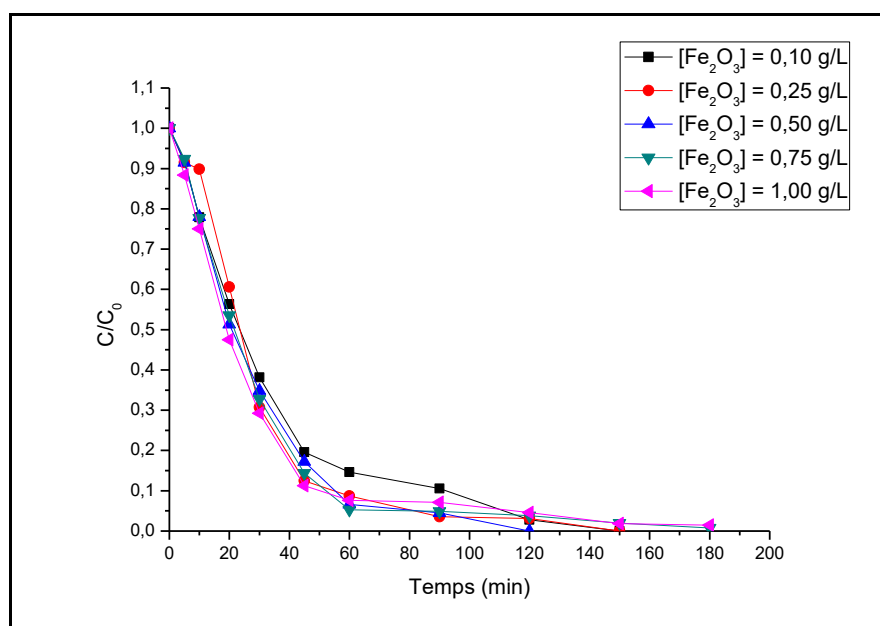


Figure III.2. Effet de la concentration de Fe₂O₃ sur la dégradation du 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 mL, pH ~ 6.

Tableau III.2. Rendement de dégradation de 2,4,6-TCP par le procédé (UV/Fe₂O₃).

[Fe ₂ O ₃] (g/L)	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
Rendements	100 % après 150 min	100 % après 150 min	100 % après 120 min	99,25 %	98,52 %

D'après les résultats obtenus dans la figure III.2 et le tableau III.2, on ne constate que la meilleure dégradation de ce procédé (UV/Fe₂O₃) atteinte 100 % après 120 min à concentration de 0,50 g/L d'hématite.

III. DEGRADATION DU 2,4,6-TCP PAR LE PROCEDE (UV/WO₃)

L'étude de l'effet de la concentration de l'oxyde de tungstène sur la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé photocatalytique a été effectuée en faisant varier les concentrations de WO₃ de 0,10 à 1,00 g/L. Les résultats sont représentés dans la figure III.3 et le tableau III.3.

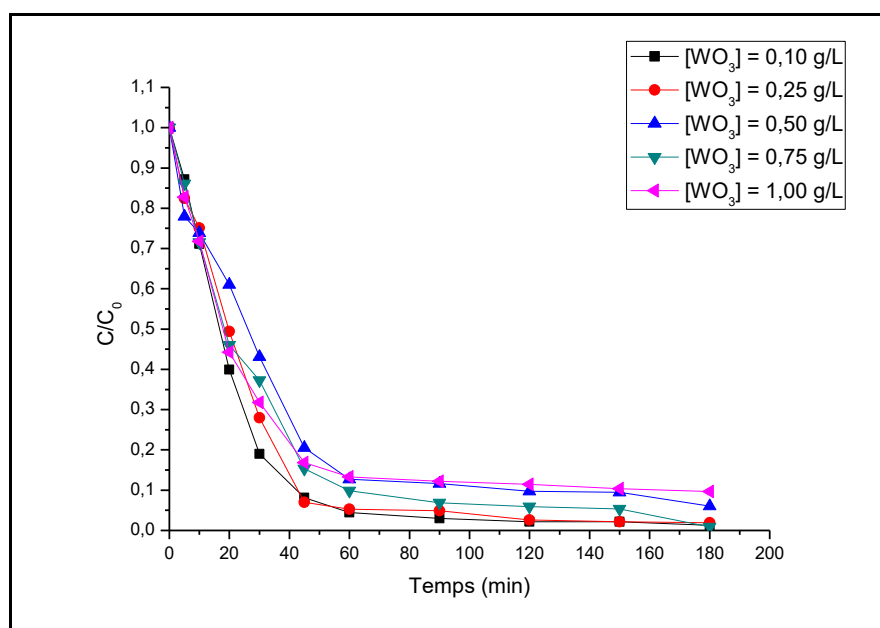


Figure III.3. Effet de la concentration de WO₃ sur la dégradation de 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 mL, pH~6.

Tableau III.3. Rendement de dégradation de 2,4,6-TCP par le procédé (UV/WO₃).

[WO ₃] (g/L)	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
Rendements	98,70 %	98,12 %	93,99 %	99,10 %	90,36 %

Les résultats obtenus dans la figure III.3 et le tableau III.3 montre que la meilleure dégradation de ce procédé (UV/WO₃) atteinte 99,10 % après 180 min à concentration de 0,75 g/L d'oxyde de tungstène.

IV. DEGRADATION DU 2,4,6-TCP PAR LES PROCEDES (UV/Fe₂O₃/WO₃)

IV.1. Effet de la concentration du photocatalyseur

Pour déduire la concentration optimale du photocatalyseur, une série d'expérience a été réalisée sur la dégradation du 2,4,6-TCP avec une concentration initiale de 10 mg/L sous irradiation UV pour une concentration du photocatalyseur comprise entre 0,10 et 0,75 g/L et les résultats sont représentés sur les figures (III.4-III.8).

a) Fe₂O₃ (99%)/WO₃ (1%)

Les résultats de la dégradation photolytique du 2,4,6-TCP en présence du photocatalyseur (Fe₂O₃ (99%) / (WO₃ (1%)) sont représentés dans la figure III.4 et le tableau III.4.

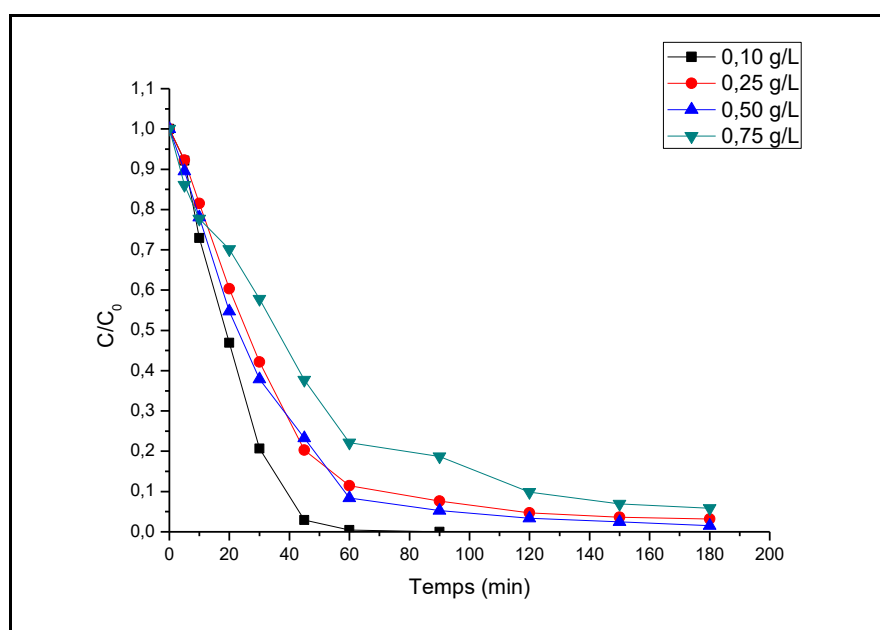


Figure III.4. Effet de [Fe₂O₃ (99%)/WO₃ (1%)] sur la dégradation du 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 mL, T ~ 20° C, pH ~ 6,50.

Tableau III.4. Rendement de dégradation photolytique en présence du photocatalyseur Fe₂O₃ (99%)/WO₃ (1%).

Photocatalyseur (g/L)	0,10	0,25	0,50	0,75
Rendements	100 % après 90 min	96,81 %	98,47 %	94,15 %

b) Fe₂O₃ (90%)/WO₃ (10%)

Les résultats de la dégradation photolytique du 2,4,6-TCP en présence du photocatalyseur (Fe₂O₃ (90%) / (WO₃ (10%))) sont représentés dans la figure III.5 et le tableau III.5.

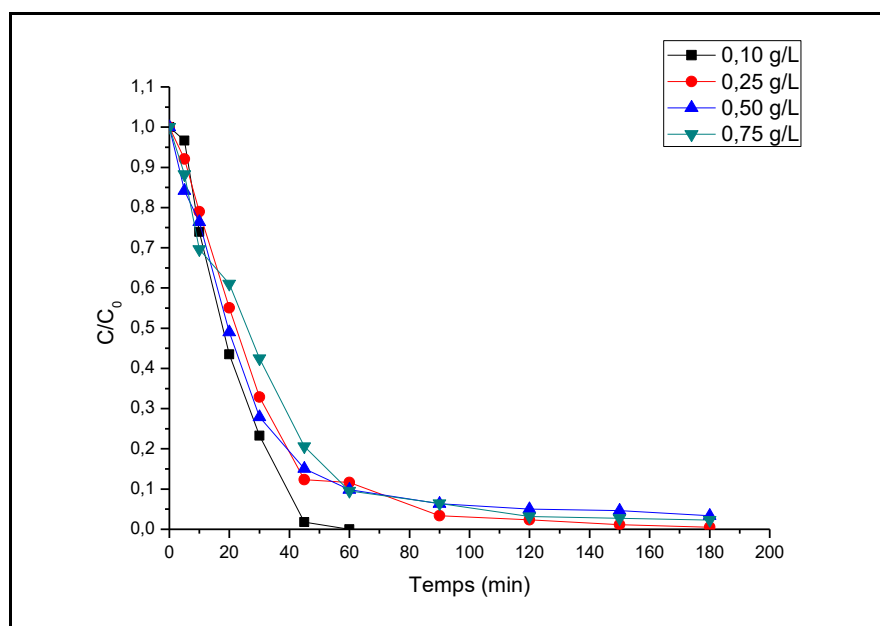


Figure III.5. Effet de [Fe₂O₃ (90%)/WO₃ (10%)] sur la dégradation du 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 mL, T ~ 20° C, pH ~ 6,40.

Tableau III.5. Rendement de dégradation photolytique en présence du photocatalyseur Fe₂O₃ (90%)/WO₃ (10%).

Photocatalyseur (g/L)	0,10	0,25	0,50	0,75
Rendements	100 % après 60 min	99,47 %	96,64 %	97,68 %

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

c) Fe_2O_3 (75%)/ WO_3 (25%)

Les résultats de la dégradation photolytique du 2,4,6-TCP en présence du photocatalyseur (Fe_2O_3 (75%) / (WO_3 (25%))) sont représentés dans la figure III.6 et le tableau III.6.

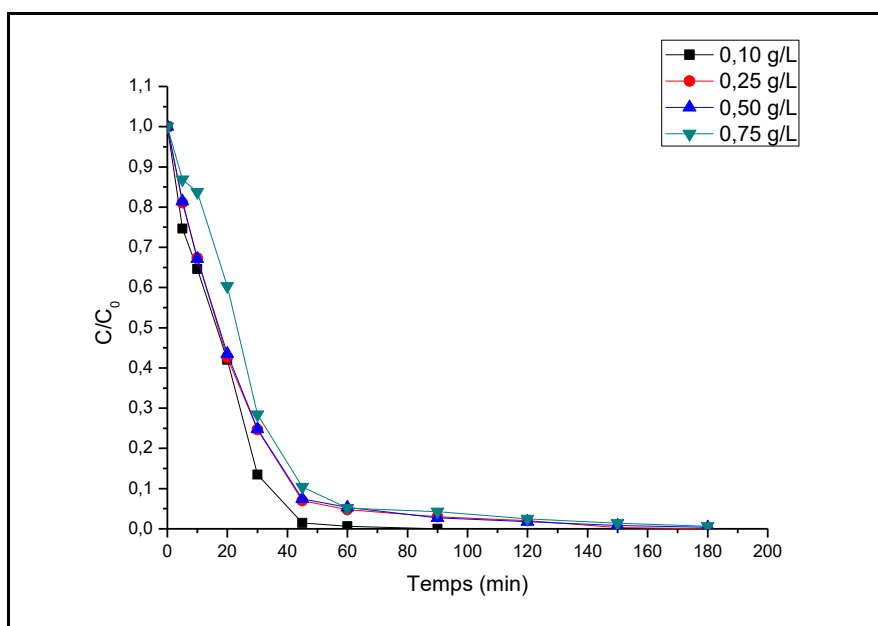


Figure III.6. Effet de [Fe_2O_3 (75%)/ WO_3 (25%)] sur la dégradation du 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 mL, T ~ 20° C, pH ~ 6,30.

Tableau III.6. Rendement de dégradation photolytique en présence du photocatalyseur Fe_2O_3 (75%)/ WO_3 (25%).

Photocatalyseur (g/L)	0,10	0,25	0,50	0,75
Rendements	100 % après 90 min	100 % après 180 min	99,59 %	99,33 %

d) Fe₂O₃ (50%)/WO₃ (50%)

Les résultats de la dégradation photolytique du 2,4,6-TCP en présence du photocatalyseur (Fe₂O₃ (50%) / (WO₃ (50%))) sont représentés dans la figure III.7 et le tableau III.7.

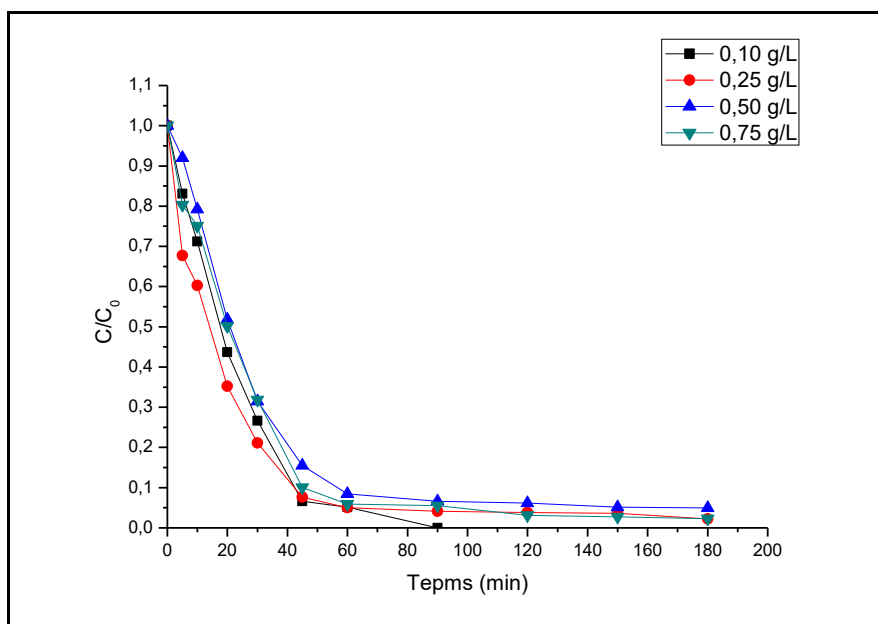


Figure III.7. Effet de la [Fe₂O₃ (50%)/WO₃ (50%)] sur la dégradation du 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 mL, T ~ 20° C, pH ~ 6,30.

Tableau III.7. Rendement de dégradation photolytique en présence du photocatalyseur Fe₂O₃ (50%)/WO₃ (50%).

Photocatalyseur (g/L)	0,10	0,25	0,50	0,75
Rendements	100 % après 90 min	97,75 %	95,06 %	97,69 %

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

e) Fe₂O₃ (25%)/WO₃ (75%)

Les résultats de la dégradation photolytique du 2,4,6-TCP en présence du photocatalyseur (Fe₂O₃ (75%) / (WO₃ (25%)) sont représentés dans la figure III.8 et le tableau III.8.

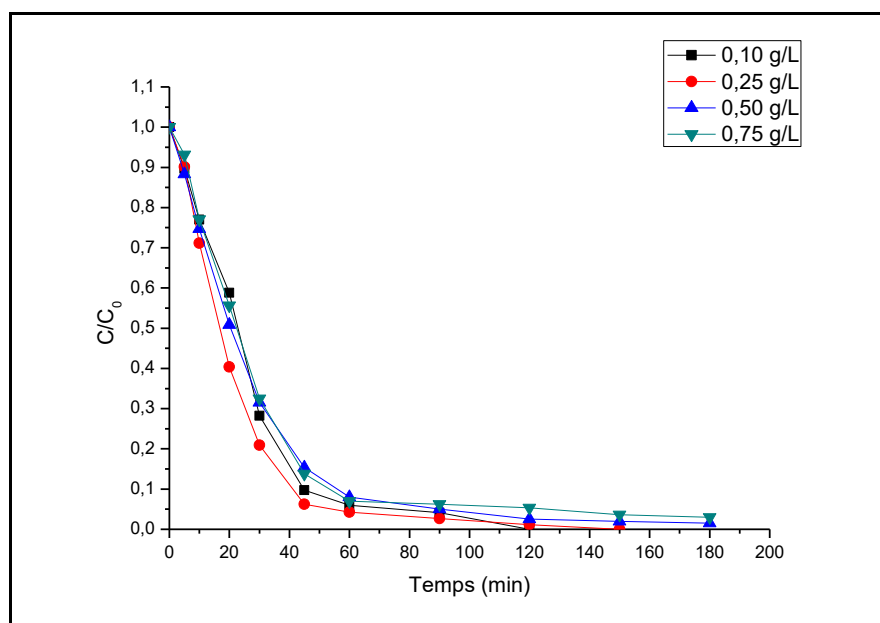


Figure III.8. Effet de [Fe₂O₃ (25%)/WO₃ (75%)] sur la dégradation du 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, V = 300 mL, T ~ 20° C, pH ~ 6,30.

Tableau III.8. Rendement de dégradation photolytique en présence du photocatalyseur Fe₂O₃ (25%)/WO₃ (75%).

Photocatalyseur (g/L)	0,10	0,25	0,50	0,75
Rendements	100 % après 120 min	100 % après 150 min	98,49 %	97,01 %

A partir des résultats obtenus, nous avons trouvé que le taux de dégradation du 2,4,6-TCP le plus élevé (100%) est obtenue toujours avec une concentration de 0,10 g/L.

La dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration du photocatalyseur ce qui montre que les quantités du photocatalyseur ajoutées empêchent les rayonnements UV de la lampe s'introduire dans la solution.

IV.2. Effet du pH

Pour déterminer le pH optimal lors de la dégradation photocatalytique du 2,4,6-TCP, des expériences ont été réalisées à pH acide, basique et en milieu neutre.

Les résultats sont illustrés sur les figures (III.9-III.13).

a) Fe₂O₃ (99%)/WO₃ (1%)

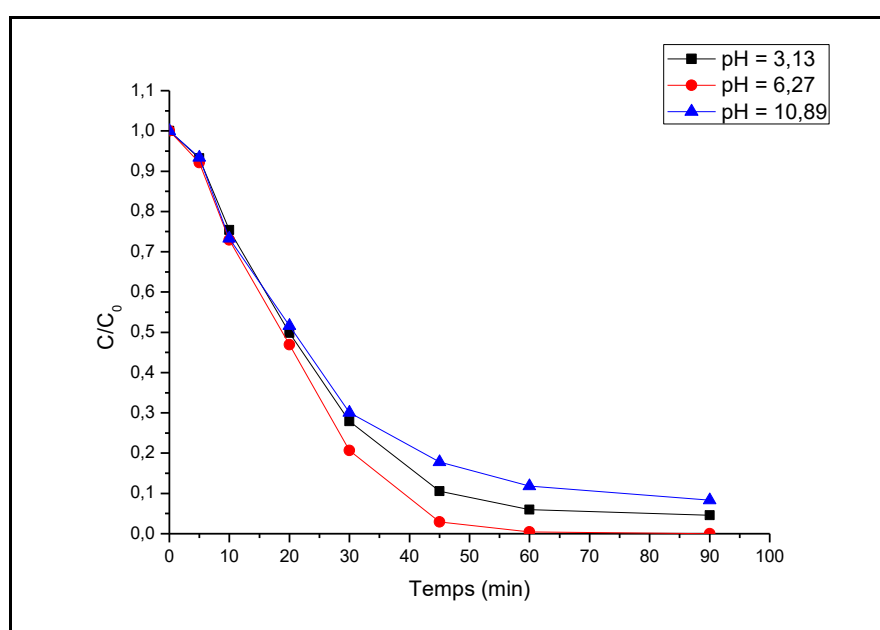


Figure III.9. Effet du pH sur la dégradation du 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, [Fe₂O₃ (99%)/WO₃ (1%)] = 0,10 g/L, V = 300 mL, T ~ 20° C.

Tableau III.9. Rendement de dégradation photolytique en présence du photocatalyseur Fe₂O₃ (99%)/WO₃ (1%), effet du pH.

pH	3,13	6,27	10,89
Rendements	95,45 %	100 %	91,64 %

b) Fe₂O₃ (90%)/WO₃ (10%)

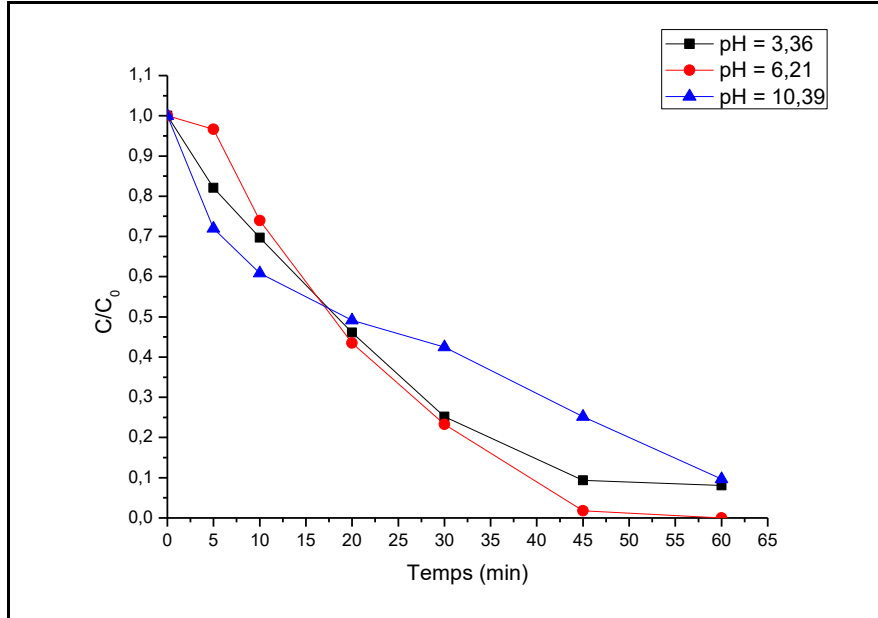


Figure III.10. Effet du pH sur la dégradation du 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, [Fe₂O₃ (90%)/WO₃ (10%)] = 0,10 g/L, V = 300 mL, T ~ 20° C.

Tableau III.10. Rendement de dégradation photolytique en présence du photocatalyseur Fe₂O₃ (90%)/WO₃ (10%), effet du pH.

pH	3,36	6,21	10,39
Rendements	91,92 %	100 %	90,36 %

c) Fe_2O_3 (75%)/ WO_3 (25%)

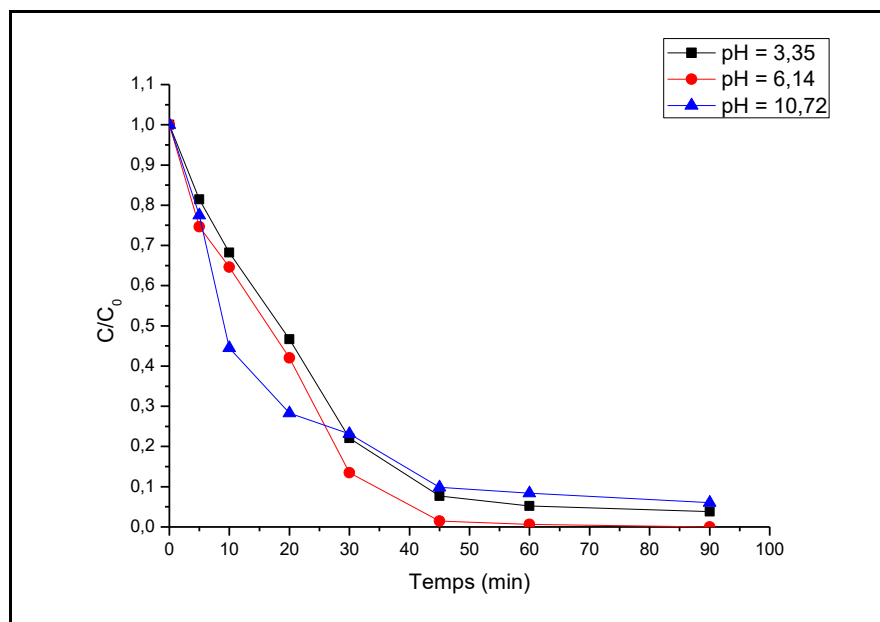


Figure III.11. Effet du pH sur la dégradation du 2,4,6-TCP

$[\text{2,4,6-TCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}_2\text{O}_3 (75\%)/\text{WO}_3 (25\%)] = 0,10 \text{ g/L}$, $V = 300 \text{ mL}$, $T \sim 20^\circ \text{ C}$.

Tableau III.11. Rendement de dégradation photolytique en présence du photocatalyseur Fe_2O_3 (75%)/ WO_3 (25%), effet du pH.

pH	3,35	6,14	10,72
Rendements	96,19 %	100 %	93,93 %

d) Fe₂O₃ (50%)/WO₃ (50%)

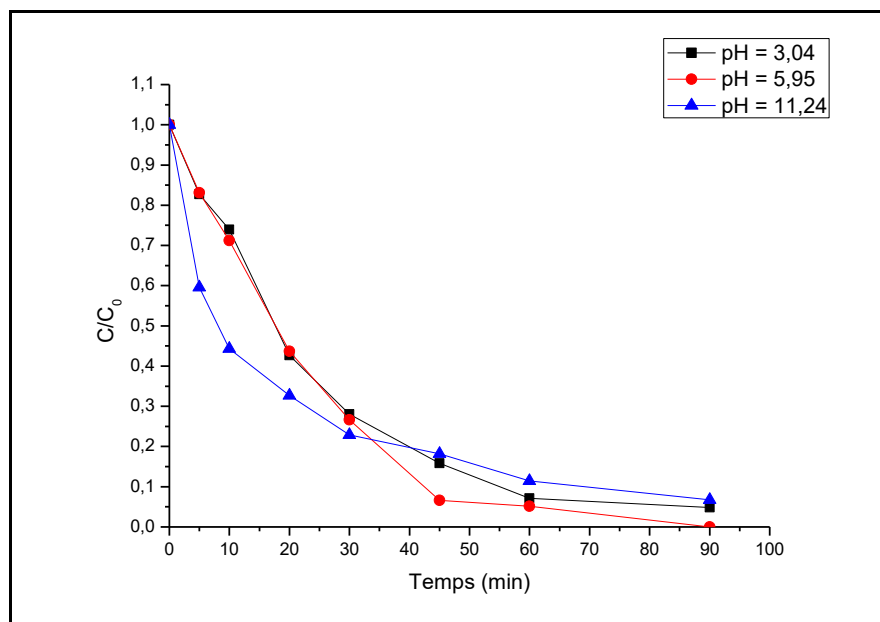


Figure III.12. Effet du pH sur la dégradation du 2,4,6-TCP

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, [Fe₂O₃ (50%)/WO₃ (50%)] = 0,10 g/L, V = 300 mL, T ~ 20° C.

Tableau III.12. Rendement de dégradation photolytique en présence du photocatalyseur Fe₂O₃ (50%)/WO₃ (50%), effet du pH.

pH	3,04	5,95	11.24
Rendements	95,15 %	100 %	93,23 %

e) Fe_2O_3 (25%)/ WO_3 (75%)

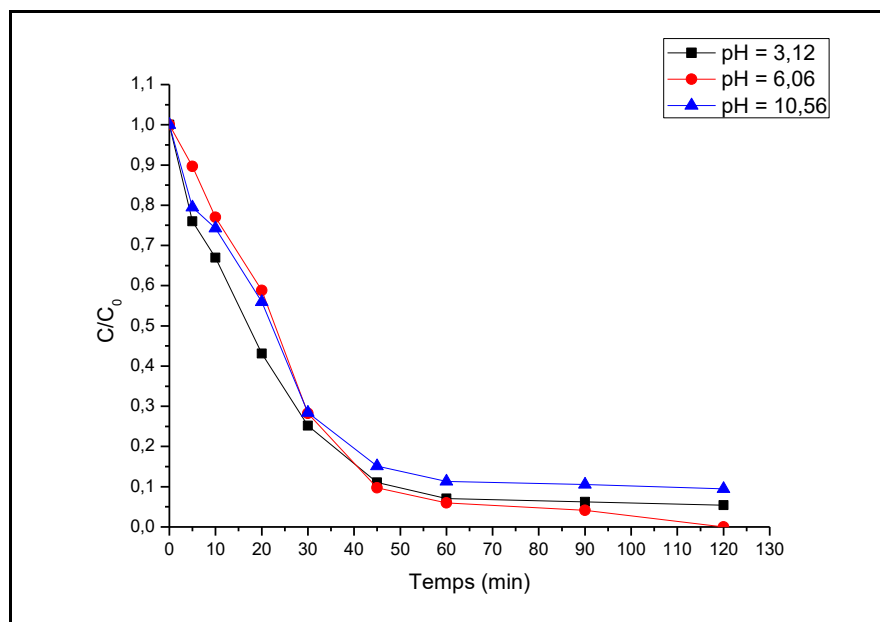


Figure III.13. Effet du pH sur la dégradation du 2,4,6-TCP

$[\text{2,4,6-TCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}_2\text{O}_3 (25\%)/\text{WO}_3 (75\%)] = 0,10 \text{ g/L}$, $V = 300 \text{ mL}$, $T \sim 20^\circ \text{ C}$.

Tableau III.13. Rendement de dégradation photolytique en présence du photocatalyseur Fe_2O_3 (25%)/ WO_3 (75%), effet du pH.

pH	3,12	6,06	10,56
Rendements	94,58 %	100 %	90,54 %

On constate que la meilleure dégradation du 2,4,6-TCP et en présence des photocatalyseurs sont effectués dans le pH du milieu, puis à pH acide et après pH basique.

Ceci est en accord avec les valeurs de pH_{PZC} présentées précédemment car la dégradation photocatalytique dépend largement de la charge superficielle du catalyseur ($5,19 < \text{pH}_{\text{PZC}} < 6,09$) et du pK_a du 2,4,6-TCP (6,15).

Ainsi, les photocatalyseurs sont chargés positivement à pH acide alors qu'ils sont chargé négativement à pH basique, ce qui conduit a une répulsion entre le polluant et la surface du photocatalyseur.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V. COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PHOTOCATALYSEURS

D'après les résultats précédents, nous avons réalisé une étude comparative entre les meilleures dégradations du 2,4,6-TCP par les différents photocatalyseurs synthétisés dans ce travail et les semi-conducteurs avec $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3] = 0,10 \text{ g/L}$, $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 0,50 \text{ g/L}$ et $[\text{WO}_3] = 0,75 \text{ g/L}$ (figure III.14).

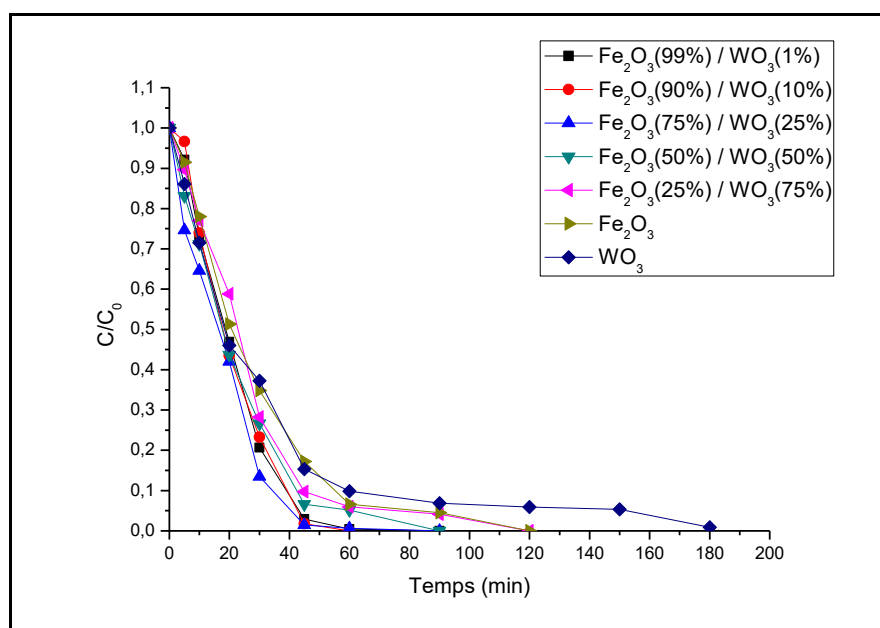


Figure III.14. Comparaison entre les différents photocatalyseurs

$[\text{2,4,6-TCP}] = 10 \text{ mg/L}$, $V = 300 \text{ mL}$, $T \sim 20^\circ \text{ C}$, $\text{pH} \sim 6$.

Tableau III.14. Rendements des meilleures dégradations des photocatalyseurs.

Photocatalyseurs	1	2	3	4	5	Fe_2O_3	WO_3
Rendements	100 % après 90 min	100 % après 60 min	100 % après 90 min	100 % après 90 min	100 % après 120 min	100 % après 120 min	99,10 % après 180 min

D'après les résultats illustrés dans la figure III.14 et le tableau III.14 qui représente la dégradation du 2,4,6-TCP par les différents photocatalyseurs, on remarque que le procédé (UV / Fe_2O_3 (90%) / WO_3 (10 %)) nous a donné le meilleur taux de dégradation.

Ceci est expliqué par les valeurs de l'énergie de gap trouvées précédemment.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI. COMPARAISON ENTRE LA LAMPE UV_{254 nm} ET UV_{365 nm}

Nous avons fait une étude comparative entre la dégradation du 2,4,6-TCP par le procédé UV_{254nm} / Fe₂O₃(90%) / WO₃(10%) et le procédé UV_{365nm} / Fe₂O₃(90%) / WO₃(10%) avec les mêmes conditions opératoires, les résultats sont représentés sur la figure III.15, Les autres résultats figurent dans le tableau III.15

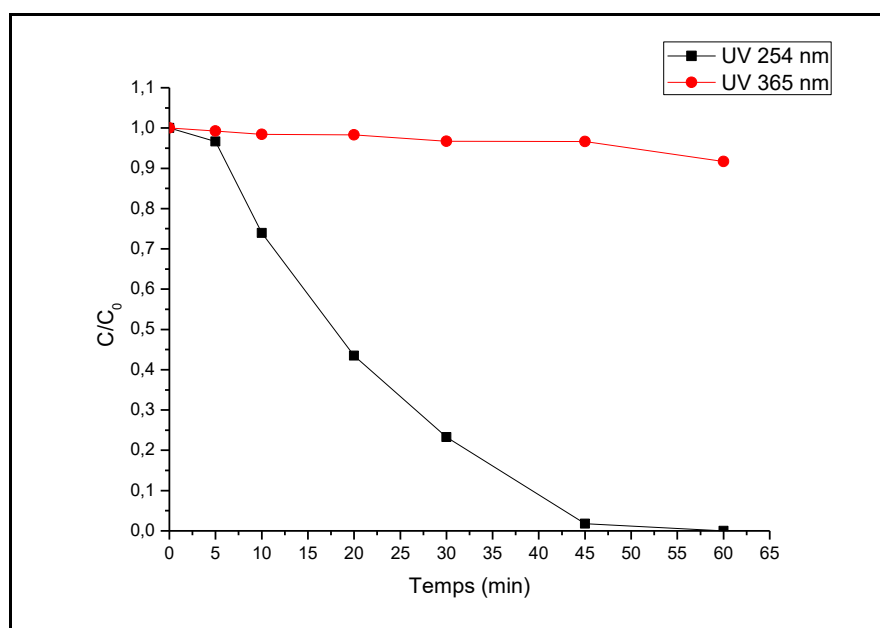


Figure III.15. Comparaison entre la lampe UV_{254 nm} et la lampe UV_{365 nm}

[2,4,6-TCP] = 10 mg/L, [Fe₂O₃(90%)/WO₃(10%)] = 0,10 g/L, V = 300mL, T ~ 20° C, pH ~ 6.

Tableau III.15. Rendements des procédés photocatalytiques sous irradiation UV₂₅₄ et UV₃₆₅.

Procédé	Rendements UV _{254nm}	Rendements UV _{365nm}
UV / Fe ₂ O ₃ (90%) / WO ₃ (10%)	100 % après 60 min	8,29 % après 60 min
UV/ Fe ₂ O ₃ (75%) / WO ₃ (25%)	100 % après 90 min	6,33 % après 90 min
UV/ Fe ₂ O ₃ (25%) / WO ₃ (75%)	100 % après 120 min	16,02 % après 120 min

Les résultats obtenus dans la figure III.15 et le tableau III.15 confirment que la lampe UV_{254 nm} est plus efficace que la lampe UV_{365 nm} avec un rendement de 100 % à 60 min qui s'explique essentiellement par les différences d'absorptivité, d'intensité du flux photonique incident et des rendements quantiques de dégradation [58].

VII. APPROCHE CINETIQUE

La cinétique de dégradation d'une solution du 2,4,6-TCP a été étudiée en fonction du temps dans les conditions opératoires signalées précédemment.

$$\begin{aligned}
 V &= k \cdot [2,4,6\text{-TCP}] \cdot [\text{HO}\cdot] \\
 V &= -d[2,4,6\text{-TCP}] / dt = k_{\text{obs}} \cdot [2,4,6\text{-TCP}] \\
 \Rightarrow & -d[2,4,6\text{-TCP}] / [2,4,6\text{-TCP}] = k_{\text{obs}} \cdot dt
 \end{aligned}$$

Après intégration, on obtient

$$\begin{aligned}
 - [\text{Ln } C - \text{Ln } C_0] &= k_{\text{obs}} \cdot t \\
 \text{Ln } C / C_0 &= - k_{\text{obs}} \cdot t
 \end{aligned}$$

La loi de vitesse générale de dégradation du 2,4,6-TCP est donnée par la relation suivante :

$$\text{Ln } (C/C_0) = -k_{\text{obs}} \cdot t$$

k_{obs} : la constante de vitesse du pseudo-premier ordre, exprimée en (min^{-1})

t : temps de dégradation (min)

Les constantes de la vitesse sont déterminées à partir de la pente de la droite des graphes : $\text{Ln } (C/C_0) = f(t)$. L'ensemble des valeurs des constantes de la vitesse k_{obs} ainsi obtenus sont présentées dans le tableau III.16.

Tableau III.16. Cinétique de dégradation du 2,4,6-TCP par des différents procédés.

Procédé	k_{obs} (min^{-1})	R^2
UV/ Fe_2O_3 (90%)/ WO_3 (10%)	0.0857	0,91
UV/ Fe_2O_3	0.0375	0,97
UV/ WO_3	0.0208	0,92

Nous remarquons que la dégradation du 2,4,6-TCP est plus rapide en présence du photocatalyseur synthétisé (oxyde mixte).

La figure III.16 montre l'influence de la vitesse initiale sur la dégradation du 2,4,6-trichlorophénol.

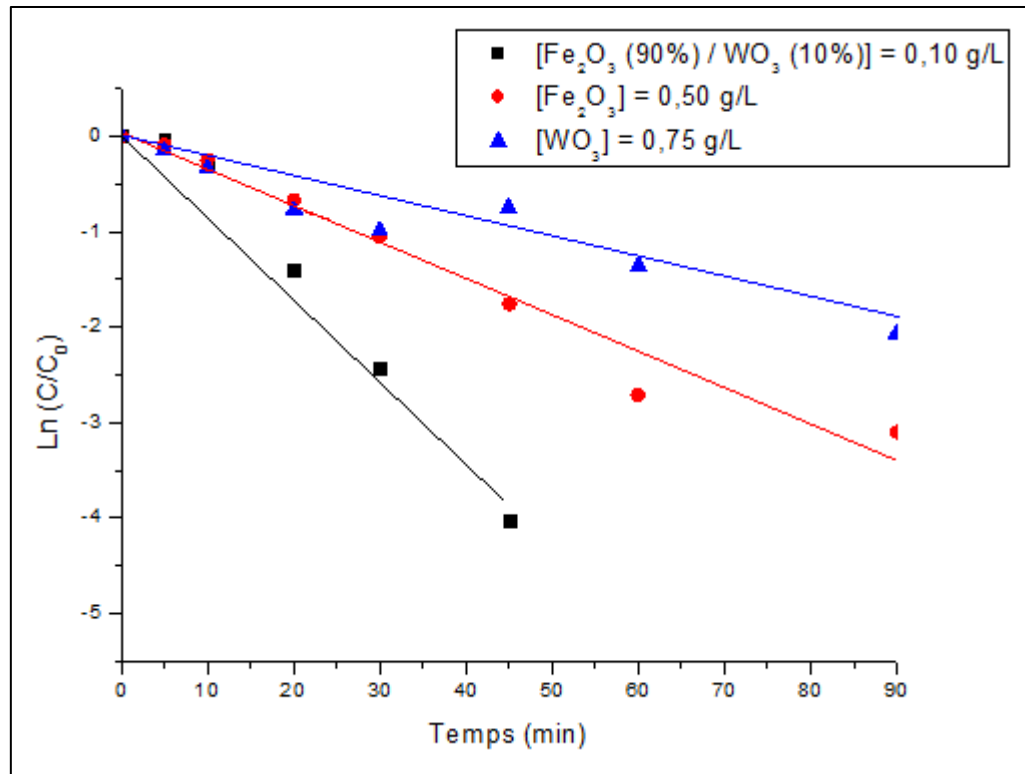


Figure III.16. Etude cinétique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les chlorophénols sont des composés chimiques couramment utilisés dans de nombreuses applications industrielles et donc retrouvés dans l'environnement.

Le but de notre travail est de dégrader un des chlorophénols qui est le 2,4,6-trichlorophénol par différents procédés d'oxydation avancés.

Dans un premier temps, nous avons constaté que l'irradiation UV₂₅₄ seule peut dégrader le 2,4,6-TCP. La vitesse de la photolyse du 2,4,6-TCP dépend du pH de milieu réactionnel et le meilleur rendement atteint 98,84 % à pH du milieu (pH = 6,20).

Dans un second temps, nous avons essayé de dégrader le polluant par la photocatalyse hétérogène en utilisant des différents semi-conducteurs (Fe₂O₃, WO₃) et les meilleures concentrations sont respectivement de (0,50 g/L, 0,75 g/L) à pH du milieu.

Les photocatalyseurs Fe₂O₃ / WO₃ que nous avons préparés et caractérisés ont montré une grande capacité à dégrader le 2,4,6-TCP, sous irradiation UV₂₅₄ et le taux de dégradation a été influencé par deux facteurs, le pH initial et la concentration du photocatalyseur. Nous avons conclu que : le meilleur pH pour ce procédé est le pH du milieu, et la meilleure concentration du photocatalyseur est de 0,10 g/L, la meilleure dégradation a été obtenue par le photocatalyseur Fe₂O₃ (90%) / WO₃ (10%) avec un rendement de 100 % après 60 min d'irradiation UV₂₅₄.

Enfin nous avons essayé d'étudier le meilleur procédé Fe₂O₃ (90%) / WO₃ (10%) avec les mêmes conditions opératoires en utilisant la lampe sous irradiation 365 nm au lieu de 254 nm et nous avons obtenu un taux de dégradation de 8,29 %.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] R. Sulaiman, M. K. Hadj-Kali, S. W. Hasan, S. Mulyono, and I. M. AlNashef, "Investigating the solubility of chlorophenols in hydrophobic ionic liquids", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 135. 97-106, **2019**.
- [2] K. Kruanak and C. Jarusutthirak, "Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in synthetic wastewater by catalytic ozonation using alumina supported nickel oxides", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, p. 102825, **2019**.
- [3] E. Li, D. G. Bolser, K. J. Kroll, E. K. Brockmeier, F. Falciani, and N. D. Denslow, "Comparative toxicity of three phenolic compounds on the embryo of fathead minnow, *Pimephales promelas*", *Aquatic Toxicology*, 201. 66-72, **2018**.
- [4] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, and S. Esplugas, "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 47. 219-256, **2004**.
- [5] G. Ahlborg and M. Thunberg, "Chlorinated phenol: occurrence, toxicity, metabolism, and environmental impact", *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 1-35, **1980**.
- [6] R. C. C. Wegman and H. H. van den Broek, "Chlorophenols in river sediment in The Netherlands", *Water Research*, 17. 227-230, **1983**.
- [7] J. Paasivirta, J. Särkkä, T. Leskijärvi, and A. Roos, "Transportation and enrichment of chlorinated phenolic compounds in different aquatic food chains", *Chemosphere*, 9. 441-456, **1980**.
- [8] W. Remache, "Efficacité photocatalytique des oxydes de fer (hématite) et des acides carboxyliques sur la dégradation de dérivés phénoliques chlorés en solution aqueuse", **Thèse de doctorat**, Université des Frères Mentouri Constantine 1, **2018**.
- [9] J. Grimwood and R. M. M, "Proposed Environmental Quality Standards for 2-,3- and 4-Chlorophenol and 2,4-Dichlorophenol in Water", Environment Agency, 1-108, **2000**.
- [10] T. Ge, J. Han, Y. Qi, X. Gu, L. Ma, C. Zhang, S. Naeem, and D. Huang, "The toxic effects of chlorophenols and associated mechanisms in fish", *Aquatic Toxicology*, 184. 78-93, **2017**.
- [11] Y. Zhang, M. Liu, J. Liu, X. Wang, C. Wang, W. Ai, S. Chen, and H. Wang, "Combined toxicity of triclosan, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol to zebrafish (*Danio rerio*)", *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 57. 9-18, **2018**.
- [12] "Chlorophenols". 1-5, February **1987**.
- [13] H. Benbachir, H. Gaffour, and M. Mokhtari, "Photodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using natural hematite modified with chloride of zirconium oxide", *Reac Kinet Mech Cat*, 635–653, **2017**.
- [14] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed, "Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 164. 473-482, **2009**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [15] C. Byrne, G. Subramanian, and S. C. Pillai, "Recent advances in photocatalysis for environmental applications", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6. 3531-3555, **2018**.
- [16] O. K. Dalrymple, D. H. Yeh, and M. A. Trotz, "Review Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 121–134, p. 82, **2007**.
- [17] J. Martini, C. A. Orge, J. L. Faria, M. F. R. Pereira, and O. S. G. P. Soares, "Sulfamethoxazole degradation by combination of advanced oxidation processes", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6. 4054-4060, **2018**.
- [18] A. Sharma, J. Ahmad, and S. J. S. Flora, "Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products", *Environmental Research*, 167. 223-233, **2018**.
- [19] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, "Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review", *Journal of Environmental Management*, 219. 189-207, **2018**.
- [20] H. Benbachir, "Élimination de quelques Chlorophenols par des Procédés d'Oxydation Avancée", **Thèse de doctorat**, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, **2018**.
- [21] H. Zeghioud, N. Khellaf, H. Djelal, A. Amrane, and M. Bouhelassa, "Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design – A Review", *Chemical Engineering Communications*, 1415-1431, **2016**.
- [22] M. M. Amin, M. M. Golbini Mofrad, H. Pourzamani, S. M. Sebaradar, and K. Ebrahim, "Treatment of industrial wastewater contaminated with recalcitrant metal working fluids by the photo-Fenton process as post-treatment for DAF", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45. 412-420, **2017**.
- [23] N. Bouanimba, "Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO_2 ", **Thèse de doctorat**, Université des Frères Mentouri Constantine 1, **2014**.
- [24] M. Hassan, Y. Zhao, and B. Xie, "Employing TiO_2 photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development", *Chemical Engineering Journal*, 285. 264-275, **2016**.
- [25] N. Rosman, W. N. W. Salleh, M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, and Z. Harun, "Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue", *Journal of Colloid and Interface Science*, 532. 236-260, **2018**.
- [26] G. Shen, L. Pan, Z. Lü, C. Wang, F.-e. Aleem, X. Zhang, and J.-J. Zou, "Fe- TiO_2 and Fe_2O_3 quantum dots co-loaded on MCM-41 for removing aqueous rose bengal by combined adsorption/photocatalysis", *Chinese Journal of Catalysis*, 39. 920-928, **2018**.
- [27] R. D. Suryavanshi and K. Y. Rajpure, "Spray deposited Fe_2O_3 and stratified $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ novel photoelectrode for photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid under solar light illumination", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 357. 72-80, **2018**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [28] M. Vinita, R. Praveena Juliya Dorathi, and K. Palanivelu, "Degradation of 2,4,6-trichlorophenol by photo Fenton's like method using nano heterogeneous catalytic ferric ion", *Solar Energy*, 84. 1613-1618, **2010**.
- [29] J. Yang, J. Xiao, H. Cao, Z. Guo, J. Rabeah, A. Brückner, and Y. Xie, "The role of ozone and influence of band structure in WO₃ photocatalysis and ozone integrated process for pharmaceutical wastewater treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 360. 481-489, **2018**.
- [30] M. Parthibavarman, M. Karthik, and S. Prabhakaran, "Facile and one step synthesis of WO₃ nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity sensing material", *Vacuum*, 155. 224-232, **2018**.
- [31] J. Wang, Z. Chen, G. Zhai, and Y. Men, "Boosting photocatalytic activity of WO₃ nanorods with tailored surface oxygen vacancies for selective alcohol oxidations", *Applied Surface Science*, 462. 760-771, **2018**.
- [32] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, "Chapter 6 - Photocatalysis," in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, S. C. Ameta and R. Ameta, Eds., ed: Academic Press, 135-175, **2018**
- [33] B. Selvaratnam and R. T. Koodali, "TiO₂-MgO mixed oxide nanomaterials for solar energy conversion", *Catalysis Today*, 300. 39-49, **2018**.
- [34] R. R. Powar, V. D. Phadtare, V. G. Parale, H.-H. Park, S. Pathak, P. R. Kamble, P. B. Piste, and D. N. Zambare, "Structural, morphological, and magnetic properties of Zn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 1) prepared using a chemical co-precipitation method", *Ceramics International*, 44. 20782-20789, **2018**.
- [35] G. Gorni, M. J. Pascual, A. Caballero, J. J. Velázquez, J. Mosa, Y. Castro, and A. Durán, "Crystallization mechanism in sol-gel oxyfluoride glass-ceramics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501. 145-152, **2018**.
- [36] A. Brisou, "Synthèse d'oxydes mixtes par sol-gel non hydrolytique : vers le design de nouveaux catalyseurs adaptés à la conversion de composés biosourcés", **Thèse de doctorat**, Université de Lyon, **2017**.
- [37] S. Li, J. Deng, L. Xiong, J. Wang, Y. Chen, Y. Jiao, L. Jiang, and Y. Dan, "Design and construct CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ materials with controlled structures via co-precipitation method by using different precipitants", *Ceramics International*, 44. 20929-20938, **2018**.
- [38] M. Rahmani, O. Mirzaee, M. Tajally, Loghman-Estarki, and M. Reza, "A comparative study of synthesis and spark plasma sintering of YAG nano powders by different co-precipitation methods", *Ceramics International*, 44. 10035-10046, **2018**.
- [39] H. Harzali, A. Marzouki, F. Saida, A. Megriche, and A. Mgaidi, "Structural, magnetic and optical properties of nanosized Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.4}R_{0.05}Fe_{1.95}O₄ (R = Eu³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺ and Pr³⁺) ferrites synthesized by co-precipitation method with ultrasound irradiation", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 460. 89-94, **2018**.
- [40] L. Chai, M. Yue, Q. Li, G. Zhang, M. Zhang, Q. Wang, H. Liu, and Q. Liu, "Enhanced stability of tooeleite by hydrothermal method for the fixation of arsenite", *Hydrometallurgy*, 175. 93-101, **2018**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [41] H. Zhang, D. Zhu, S. Grasso, and C. Hu, "Tunable morphology of aluminum oxide whiskers grown by hydrothermal method", *Ceramics International*, 44. 14967-14973, **2018**.
- [42] M.-G. Lee, J.-W. Park, S.-K. Kam, and C.-H. Lee, "Synthesis of Na-A zeolite from Jeju Island scoria using fusion/hydrothermal method", *Chemosphere*, 207. 203-208, **2018**.
- [43] Z. Huang, J. Qi, M. Zhou, Y. Gong, Q. Shi, M. Yang, W. Han, Z. Cao, S. Peng, and T. Lu, "A facile solvothermal method for high-quality $Gd_2Zr_2O_7$ nanopowder preparation", *Ceramics International*, 44. 1334-1342, **2018**.
- [44] T. Zou, R. Zhao, Z. Wang, R. Zhao, Z. Wang, Y. Yang, X. Xing, and Y. Wang, "Sensitive and selective n-butanol gas detection based on ZnO nanocrystalline synthesized by a low-temperature solvothermal method", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 103. 143-150, **2018**.
- [45] R. Zhang, S. Hu, C. Lu, and Z. Xu, "Bandgap engineering of $Gd_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_2O_{5+\delta}$ double perovskite for photocatalysis applications", *Ceramics International*, 44. 15483-15489, **2018**.
- [46] A. J. Locock and R. H. Mitchell, "Perovskite classification: An Excel spreadsheet to determine and depict end-member proportions for the perovskite- and vapnikite-subgroups of the perovskite supergroup", *Computers & Geosciences*, 113. 106-114, **2018**.
- [47] A. Sahmi, R. Laib, S. Omeiri, K. Bensadok, and M. Trari, "Photoelectrochemical properties of the perovskite $BaSnO_3$ synthesized by chemical route. Application to electro-photocatalytic mineralization of ibuprofen", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364. 443-448, **2018**.
- [48] R. Gade, J. Ahemed, K. L. Yanapu, S. Y. Abate, Y.-T. Tao, and S. Pola, "Photodegradation of organic dyes and industrial wastewater in the presence of layer-type perovskite materials under visible light irradiation", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6. 4504-4513, **2018**.
- [49] D. Xue, F. Zong, J. Zhang, X. Lin, and Q. Li, "Synthesis of Fe_2O_3/WO_3 nanocomposites with enhanced sensing performance to acetone", *Chemical Physics Letters*, 716. 61-68, **2019**.
- [50] D. Bi and Y. Xu, "Synergism between Fe_2O_3 and WO_3 particles: Photocatalytic activity enhancement and reaction mechanism", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 367. 103-107, **2013**.
- [51] A. Memar, C. M. Phan, and M. O. Tade, "Photocatalytic activity of WO_3/Fe_2O_3 nanocomposite photoanode", *international journal of hydrogen energy*, 40. 8642-8649, **2015**.
- [52] S. Hosseini, E. Eftekhari, S. M. Soltani, F. E. Babadi, L. J. Minggu, and M. H. S. Ismail, "Synthesis, characterization and performance evaluation of three-layered photoanodes by introducing a blend of WO_3 and Fe_2O_3 for dye degradation", *Applied Surface Science*, 289. 53-61, **2014**.
- [53] S. Kundu, I. Subramanian, M. Narjinary, and R. Manna, "Enhanced performance of γ - $Fe_2O_3:WO_3$ nanocomposite towards selective acetone vapor detection", *Ceramics International*, 42. 7309-7314, **2016**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [54] A. Mirzaei, K. Janghorban, B. Hashemi, S. R. Hosseini, M. Bonyani, S. G. Leonardi, A. Bonavita, and G. Neri, "Synthesis and characterization of mesoporous α -Fe₂O₃ nanoparticles and investigation of electrical properties of fabricated thick film", *Processing and Application of Ceramics*. 209–217, **2016**.
- [55] J. Díaz-Reyes, V. Dorantes-García, A. Pérez-Benítez, and J. Balderas-López, "Obtaining of films of tungsten trioxide (WO₃) by resistive heating of a tungsten filament", *Superficies y vacío*, 21. 12-17, **2008**.
- [56] H. Wang, C. Wang, X. Cui, L. Qin, R. Ding, L. Wang, Z. Liu, Z. Zheng, and B. Lv, "Design and facile one-step synthesis of FeWO₄/Fe₂O₃ di-modified WO₃ with super high photocatalytic activity toward degradation of quasi-phenothiazine dyes", *Applied Catalysis B: Environmental*, 221. 169-178, **2018**.
- [57] P. Saritha, D. S. S. Raj, C. Aparna, P. N. V. Laxmi, V. Himabindu, and Y. Anjaneyulu, "Degradative oxidation of 2, 4, 6 trichlorophenol using advanced oxidation processes—a comparative study", *Water, air, and soil pollution*, 200. 169-179, **2009**.
- [58] N. Hamidi et M. Kacem , "Dégradation photocatalytique de la rhodamine B en milieu hétérogène", **Mémoire de Master**, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, **2018**.

Annexes

1) Analyse de diffraction des rayons X

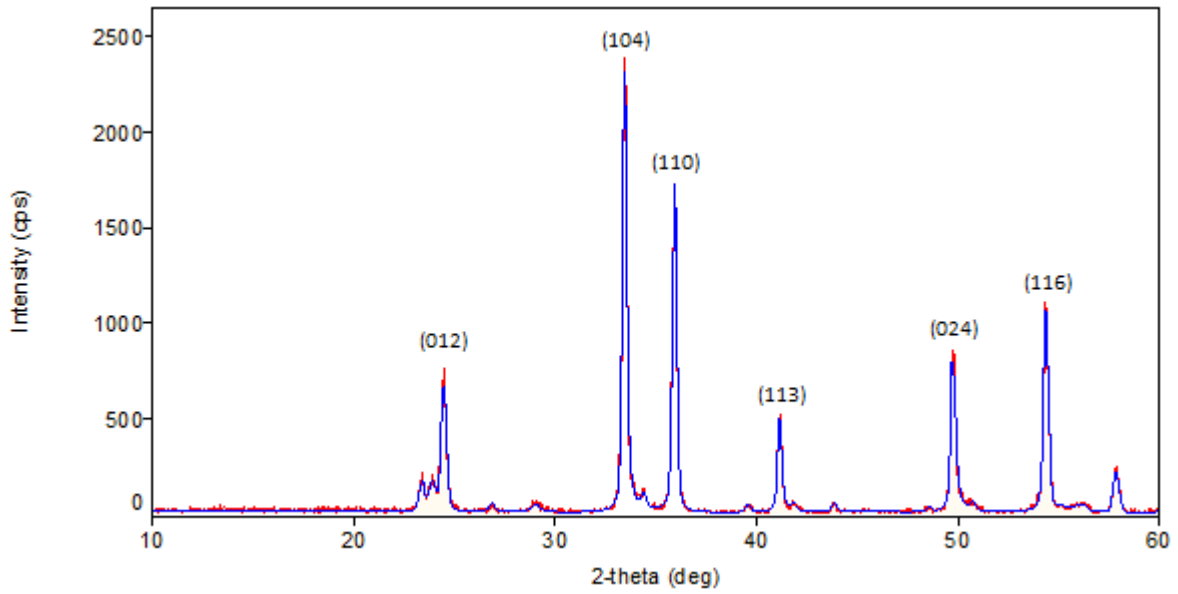


Diagramme de DRX du Fe₂O₃ (99%)/WO₃ (1%).

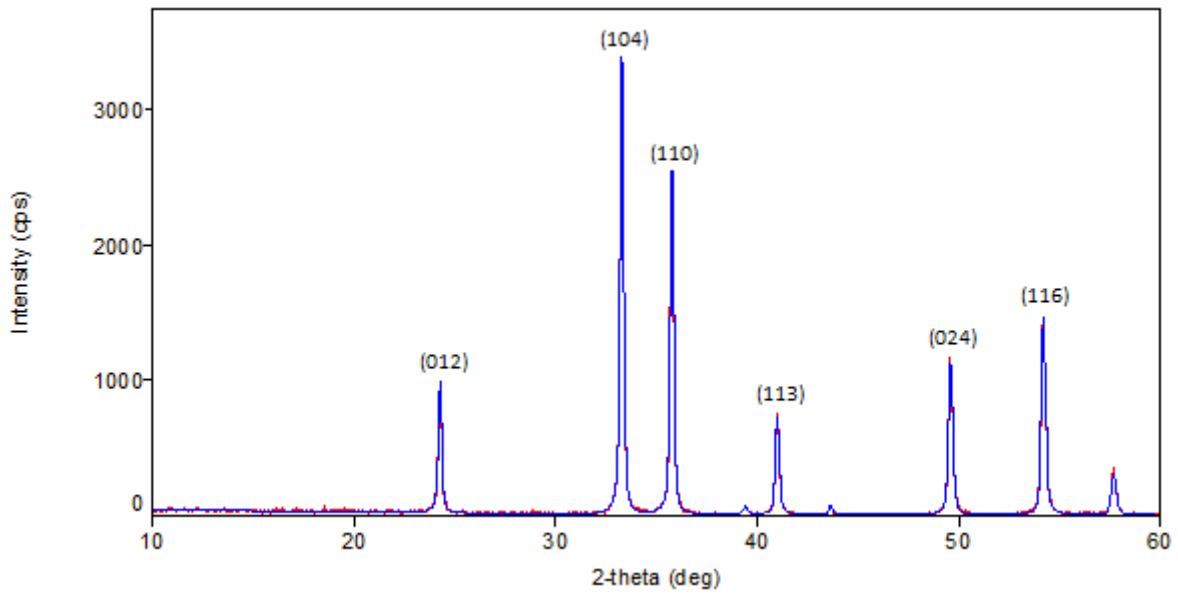


Diagramme de DRX du Fe₂O₃ (90%)/WO₃ (10%).

ANNEXES

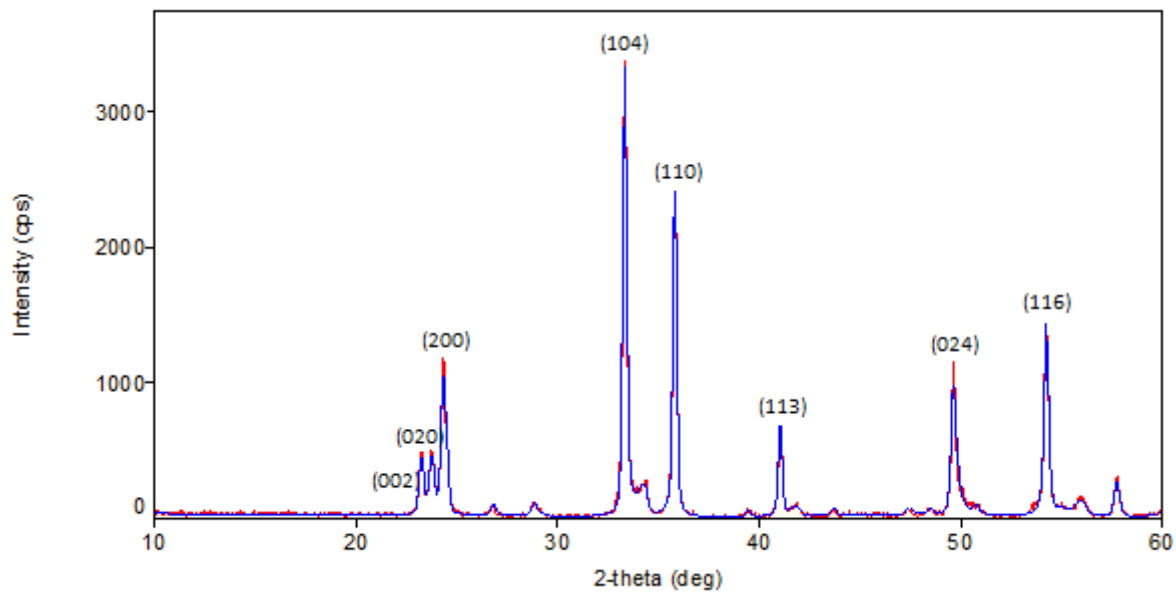


Diagramme de DRX du Fe₂O₃ (75%)/WO₃ (25%).

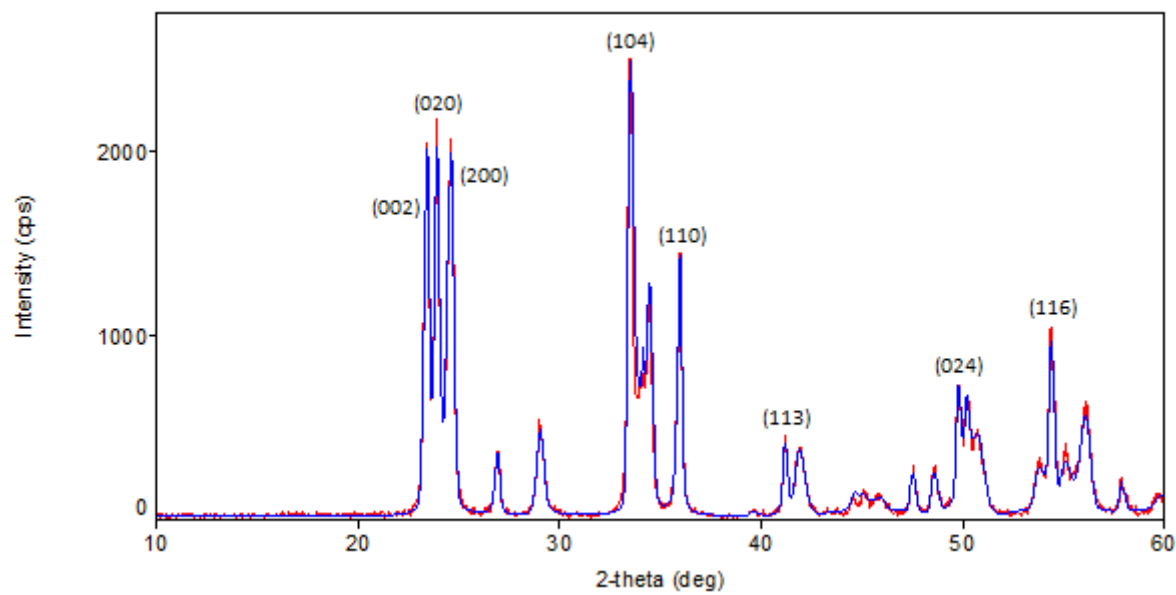
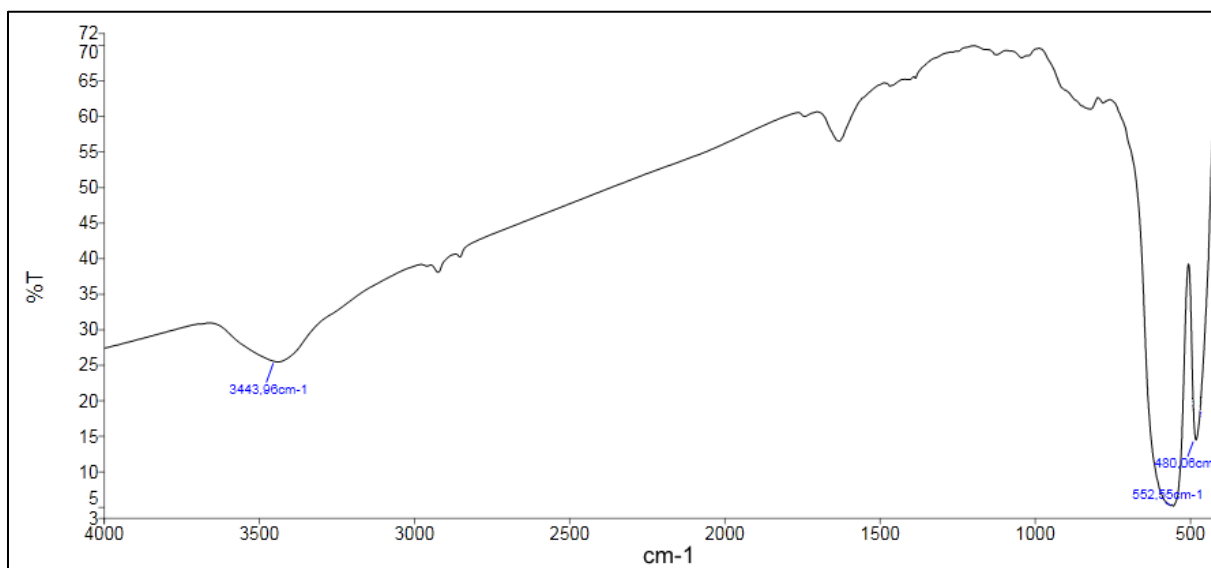
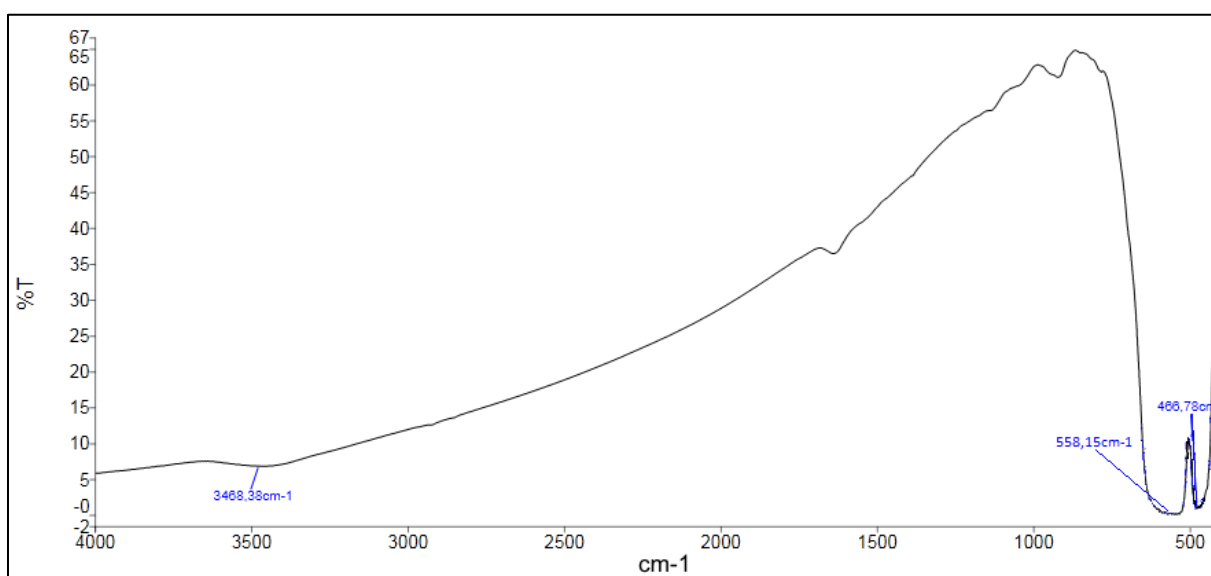


Diagramme de DRX du Fe₂O₃ (25%)/WO₃ (75%).

2) Analyse infra rouge (IR)

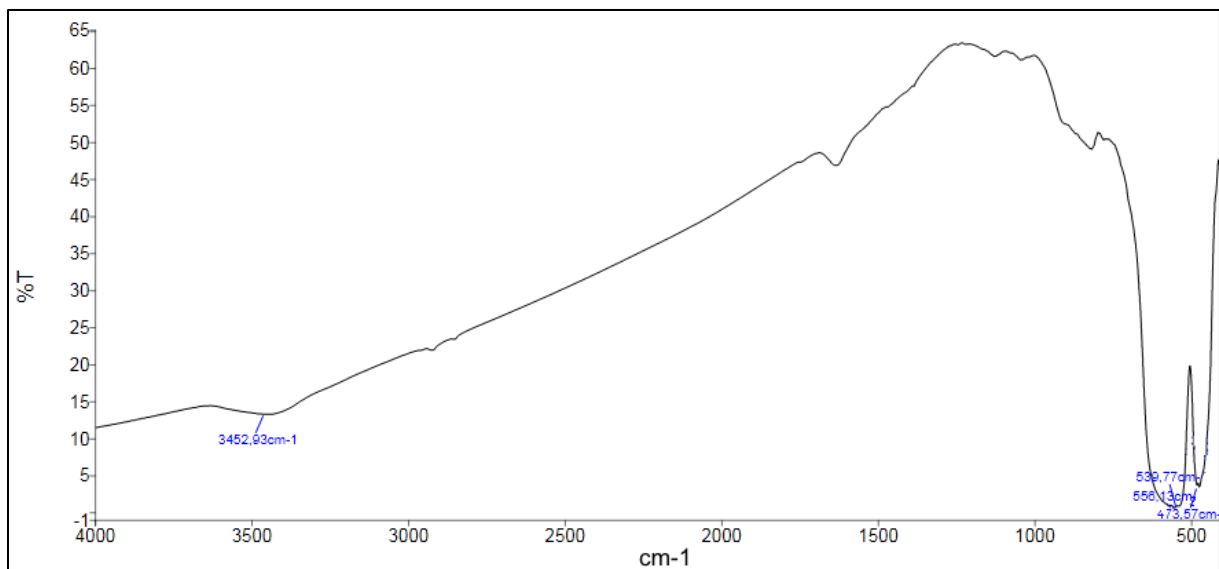


Spectre IR-FT du Fe₂O₃ (99%)/WO₃ (1%).

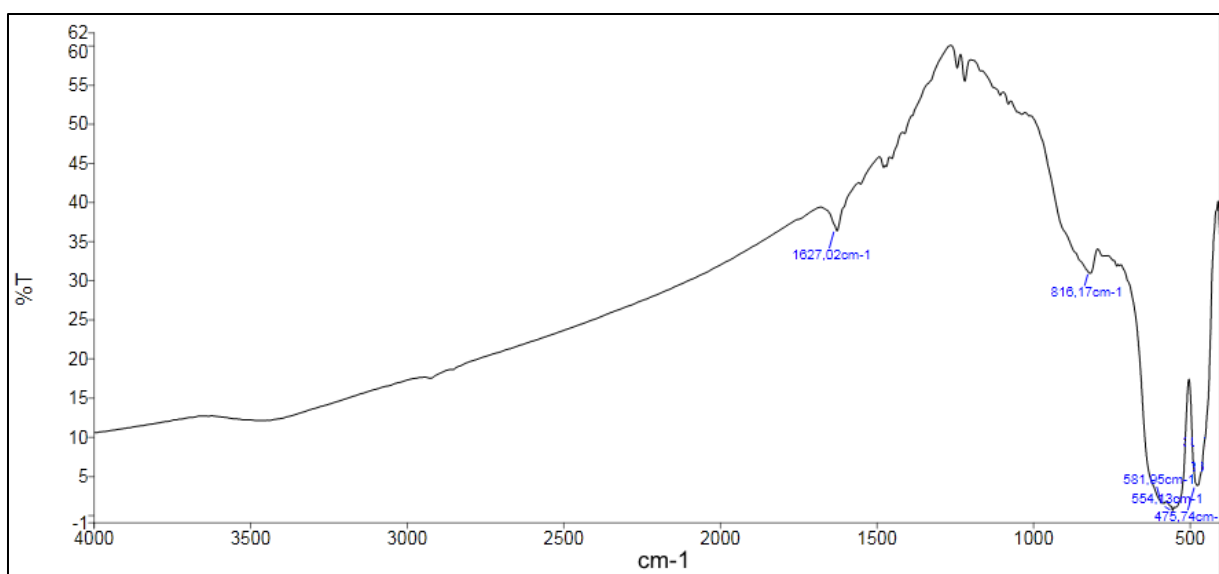


Spectre IR-FT du Fe₂O₃ (90%)/WO₃ (10%).

ANNEXES



Spectre IR-FT du Fe₂O₃ (75%)/WO₃ (25%).



Spectre IR-FT du Fe₂O₃ (50%)/WO₃ (50%).

3) Microscope Electronique à Balayage (MEB-EDX)

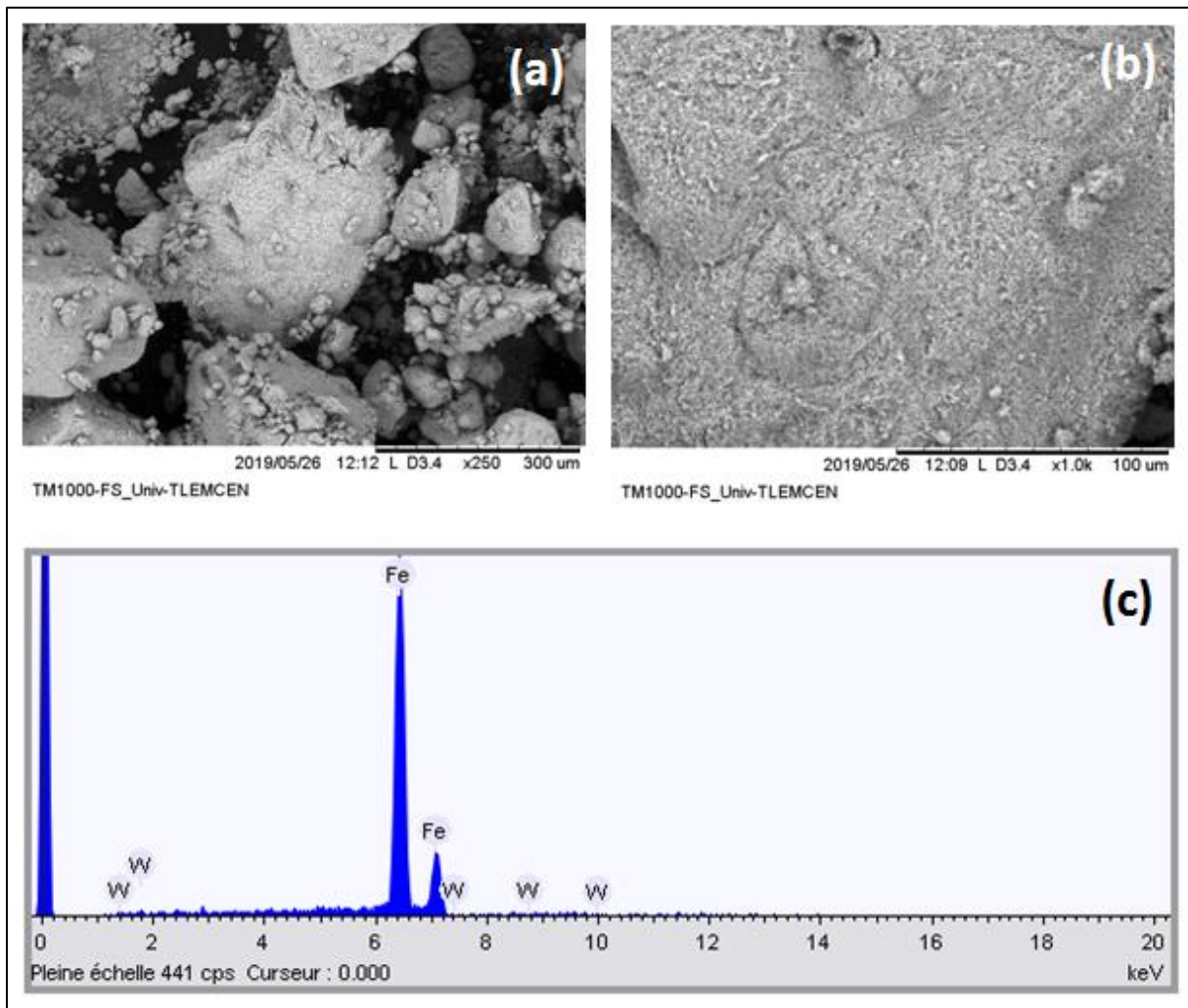


Image MEB (a et b) et spectre EDX (c) du Fe_2O_3 (90%)/ WO_3 (10%).

ملخص

2,4,6-Trichlorophenol هو واحد من مركبات الكلوروفينول المستخدمة على نطاق واسع في تركيبات مختلفة مثل مبيدات الأعشاب ومبيدات الفطريات ومبيدات الجراثيم. تدخل هذه المادة البيئية من خلال مياه الصرف الصحي والزراعة التي تسبب مشاكل بيئية وصحية ، وهي ملوثات سامة ومطفرة ومسببة للسرطان.

يتكون هذا العمل من دراسة التحلل لـ TCP-2,4,6 بواسطة عمليات الأكسدة المتقدمة ، وهي: التحلل الضوئي المباشر والحفز الضوئي غير المتجانس بواسطة الأكاسيد المختلطة (Fe_2O_3/WO_3). تمت متابعة إزالة TCP-2,4,6 بواسطة (الأشعة فوق البنفسجية / مرئي). أظهرت النتائج أن أفضل عملية أكسدة استخدمت بفضل المحفز الضوئي (Fe_2O_3 (90%) / WO_3 (10%)) مع تحلل تام عند 60 دقيقة.

كلمات المفتاح : 2,4,6-TCP ، عملية الأكسدة المتقدمة ، الأكاسيد المختلطة.

Résumé

Le 2,4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP) est l'un des composés du chlorophénol largement utilisés dans diverses formulations comme herbicides, fongicides, bactéricides. Cette substance pénètre dans l'environnement par les eaux usées et agricoles ce qui entraîne des problèmes écologiques et sanitaires, est un polluant toxique, mutagène et cancérigène.

Ce travail consiste l'étude de dégradation du 2,4,6-TCP par des procédés d'oxydation avancée à savoir: la photolyse directe et la photocatalyse hétérogène par les oxydes mixtes (Fe_2O_3/WO_3). L'élimination du 2,4,6-TCP a été suivie par spectrophotométrie (UV/Vis). Les résultats trouvés montrent que le meilleur procédé d'oxydation utilisé est celui de UV/ Fe_2O_3 (90%) / WO_3 (10%) avec une dégradation en 60 minutes.

Mots-clés : 2,4,6-TCP , POA, oxyde mixte.

Abstract

2,4,6-Trichlorophenol (2,4,6-TCP) is one of the chlorophenol compounds widely used in various formulations as herbicides, fungicides, bactericides. This substance enters the environment through wastewater and agriculture which causes ecological and health problems, is a toxic pollutant, mutagenic and carcinogenic.

This work consists of the degradation study of 2,4,6-TCP by advanced oxidation processes, namely: direct photolysis and heterogeneous photocatalysis by mixed oxides (Fe_2O_3/WO_3). Removal of 2,4,6-TCP was followed spectrophotometer (UV / Vis). The results found show that the best oxidation process used is that of UV / Fe_2O_3 (90%) / WO_3 (10%) with a degradation in 60 minutes.

Keywords : 2,4,6-TCP, AOP, mixed oxide.