

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE 20 AOUT 1955- SKIKDA**



Faculté des Sciences  
Département de Chimie  
**Mémoire de Master**

Filière : Chimie-Spécialité : Chimie des matériaux



**Dégradation photocatalytique d'un colorant organique**  
**« Rouge de Crésol » par procédé Like-Photo- Fenton Hétérogène**  
**à base d'un matériau pérovskite et un acide organique**



**Présenté par : KENEF Amel**

**Devant le jury**

<b>Présidente</b>	C. BENHAMIDECH	Prof. Université 20 Août 1955-SKIKDA
<b>Rapporteur</b>	M.E. BENSSASSI	MCB. Université 20 Août 1955-SKIKDA
<b>Examinatrice</b>	N. BENACHOUR	MCB. Université 20 Août 1955-SKIKDA

**Soutenu le : 27/06/2024**

# REMERCIEMENTS

*{Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux}*

*Tout d'abord je remercie vivement Le Bon Dieu de m'avoir donné la force et le Courage pour accomplir ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire du département de chimie de l'université de Skikda, sous la direction du Dr. Mohamed El Hadi. BENSSASSI, Maître de conférences classe B à l'université 20 août 1955-Skikda.*

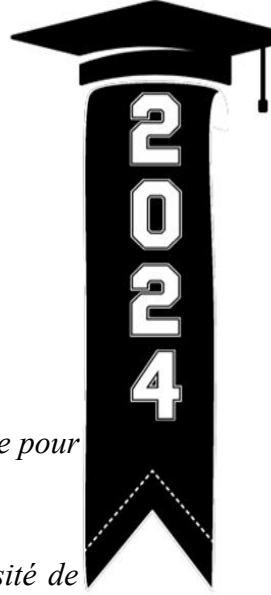
*Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements de m'avoir accompagné tout au long de mon travail avec patience et compréhension. Je lui exprime toutes mes reconnaissances pour son soutien et sa grande disponibilité.*

*Je vous remercie pour m'avoir offert le meilleur encadrement de mémoire que je pouvais souhaiter ”.*

*Nous remercions madame C. BENHAMIDECH, Professeur à l'université 20 août 1955-Skikda pour l'honneur qu'elle nous fait d'accepter de présider le jury. Nous tenons à exprimer nos remerciements à madame N.BENACHOUR, maître de conférences classe B à l'université 20 août 1955-Skikda, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.*

*Enfin, je suis heureuse de remercier mes camarades du département de Chimie de la promo 2019 pour les bons moments passés ensemble.*





## *Dédicace*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère NADIRA.*

*A mes chères sœurs mes coups de cœur :*

*WASSILA, TAKWA, IKRAM qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*A ma deuxième mère ma tante NAWEL :*

*merci d'avoir illuminé ma vie avec tes lumières et ton amour*

*A mes grands-mères, mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.*

*A tous les cousins, les voisins et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant.*

*Merci pour leurs amours et leurs encouragements .*



*AMEL*

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
<b>BFO</b>	La ferrite de bismuth
<b>CaTiO<sub>3</sub></b>	Titanate de calcium
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de carbone
<b>CR</b>	Rouge de crésol
<b>Cl<sup>•</sup></b>	Le radical chlore
<b>Cl<sub>2</sub></b>	Le chlore
<b>DBO</b>	La demande biologique en oxygène
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>ERO</b>	Espèces réactivés d'oxygène
<b>EDTA</b>	l'acide éthylènediaminetétraacétique
<b>ETOH</b>	Ehanol
<b>Ev</b>	Electron volt
<b>FA</b>	Acide formique
<b>Gly</b>	Glycine
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peroxyde d'hydrogène
<b>HO<sup>•</sup></b>	Radical hydroxyle
<b>K<sub>a</sub></b>	Constante d'acidité
<b>O<sub>3</sub></b>	Ozone
<b>Ox</b>	Acide oxalique
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>POA</b>	Procédés d'oxydation avancée
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de corrélation
<b>UV</b>	Ultraviolet-Visible
<b>UV<sub>A</sub></b>	Ultraviolet longueur d'onde entre 300-400 nm
<b>λ</b>	Longueur d'onde

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I : Revue Bibliographique

<b>Figure I.1 :</b>	Classification des colorants synthétiques en fonction de leur solubilité.....	4
<b>Figure I.2 :</b>	Sources des eaux de rejet de colorants.....	4
<b>Figure I.3 :</b>	Impacts écologiques et sanitaires des effluents de colorants.....	5
<b>Figure I.4 :</b>	Méthodes de traitement pour la dégradation des colorants dans les eaux usées.....	6
<b>Figure I.5 :</b>	La famille des réactions du Fenton.....	8
<b>Figure I.6 :</b>	Nombre d'articles résumés par la base de données Web of Science pour les mots-clés « pérovskite et dégradation ».....	11
<b>Figure I.7 :</b>	Structure pérovskite des ferrites de type $ABO_3$ .....	12

## Chapitre II : Méthode Analytiques et protocoles Expérimentaux

<b>Figure II.1 :</b>	pH mètre.....	15
<b>Figure II.2 :</b>	Le spectre d'émission de la lampe « Philips TLAD 15 W/05 ».....	16
<b>Figure II.3 :</b>	Spectrophotomètre UV-Visible Agilent.....	17
<b>Figure II.4 :</b>	Courbe d'étalonnage du $Fe^{II}$ .....	18

## Chapitre III : Résultats et discussions

<b>Figure III.1 :</b>	Nanoparticules de $BiFeO_3$ .....	20
<b>Figure III.2 :</b>	Structure chimique du rouge de crésol.....	21
<b>Figure III.3 :</b>	Spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de RC (0,05 mM ; pH = 4,9).....	21
<b>Figure III.4 :</b>	Spectres UV-Visible de RC en solution aqueuse à différentes concentrations.....	22
<b>Figure III.5 :</b>	Courbe d'étalonnage de RC obtenue par spectrophotométrie UV-Visible.....	23
<b>Figure III.6 :</b>	Différentes formes du colorant RC en fonction du pH.....	24
<b>Figure III.7 :</b>	Structure chimique de l'acide oxalique.....	25
<b>Figure III.8 :</b>	Cinétique de la photodégradation du RC (0,05 mM) dans différents systèmes ( $[BFO] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$ , $[Ox] = 1,0 \text{ mM}$ , pH libre).....	26
<b>Figure III.9 :</b>	Influence de différentes quantités de BFO sur la dégradation de RC (0,05mM) en présence de 1,0 mM d'acide oxalique sous irradiation $UV_A$ .....	28

<b>Figure III.10 :</b> Influence de différentes concentrations en acide oxalique sur la dégradation de RC (0,05 mM) en présence de 0,05 g.L <sup>-1</sup> en BFO sous irradiation UV <sub>A</sub> .....	29
<b>Figure III.11 :</b> Influence de la concentration initiale du RC sur la cinétique de dégradation du RC dans le système BFO/Ox/UV <sub>A</sub> ([BFO] = 0,05 g.L <sup>-1</sup> , [Ox] = 1 mM).....	31
<b>Figure III.12 :</b> Influence de pH initial sur la cinétique de dégradation du RC dans le système BFO/Ox/UV <sub>A</sub> ([BFO] = 0,05 g.L <sup>-1</sup> , [Ox] = 1 mM, [RC] = 0,05 mM).....	32
<b>Figure III.13 :</b> Disparition du RC par le système BFO/Ox/UV <sub>A</sub> en absence et en présence de piègeur des radicaux. ([RC] = 0,05 mM ; [BFO] = 0,05 g.L <sup>-1</sup> ; [Ox] = 1,0mM ; [Isopropanol] = 0,1-0,2 % (v/v)).....	33

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I : Revue Bibliographique

<b>Tableau I.1</b>	Quelques catalyseurs de Like-Fenton/Like-photo-Fenton hétérogènes.....	9
--------------------	--	---

## Chapitre II : Méthode Analytiques et protocoles Expérimentaux

<b>Tableau II.1 :</b>	Réactifs utilisés.....	14
-----------------------	------------------------	----

## Chapitre III : Résultats et discussions

<b>Tableau III.1 :</b>	Les propriétés physico-chimiques du Rouge de Crésol (RC) .....	21
------------------------	--	----

<b>Tableau III.2 :</b>	Constantes de vitesse et les taux de disparition du RC pour différentes concentrations en acide oxalique.....	30
------------------------	---	----

<b>Tableau III.3 :</b>	Constantes de vitesses, temps de demi-vie, et les taux de disparition du RC à différentes concentration du RC dans le système BFO/Ox/UV <sub>A</sub> .....	30
------------------------	--	----

<b>Tableau III.3 :</b>	Constantes de vitesses, temps de demi-vie, et les taux de disparition du RC à différentes valeurs du pH initial dans le système BFO/Ox/UV <sub>A</sub> .....	32
------------------------	--	----

## Table des matières

<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Revue Bibliographique</b> .....	3
I.1. Pollution de l'eau par les colorants organiques .....	3
I.1.1. Colorants : Structures, classifications, et sources .....	3
I.1.2. Problèmes environnementaux et sanitaires liés aux colorants.....	5
I.1.3. Procédés de traitement des eaux usées contenant des colorants .....	6
I.2. Procédés de Fenton (Fenton/Photo-Fenton/Like Fenton) .....	8
I.2.1. Procédés de Like-Fenton et Like-photo-Fenton Hétérogènes .....	8
I.2.2. Procédés Like-Fenton-Hétérogènes à base des matériaux pérovskite.....	10
I.2.3. Procédés de type Fenton/Like Fenton avec production in situ de peroxyde d'hydrogène .....	12
<b>Chapitre II : Méthode Analytiques et protocoles Expérimentaux</b> .....	14
II.1. Substrat et réactives .....	14
II.2. Préparation des solutions.....	14
II.2.1. Solution mère du colorant (Rouge de Crésol) ( $10^{-3}$ M) .....	15
II.2.2. Solution mère de l'acide oxalique ( $10^{-1}$ M).....	15
II.2.3. Solutions pour le dosage du $Fe^{II}$ .....	15
II.3. Synthèse des nanoparticules du $BiFeO_3$ .....	15
II.4. Dispositifs d'irradiation .....	16
II.5. Méthodes Analytiques.....	16
II.5.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible .....	16
II.5.2. Dosage du $Fe(II)$ .....	17
II.6. Protocole expérimental .....	18
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b> .....	20
III.1. Caractérisation de la ferrite de bismuth $BiFeO_3$ .....	20
III.2. Caractérisation du polluant en solution aqueuse .....	20

III.2.1. Propriétés physico-chimiques de Rouge de Crésol (RC)) .....	20
III.2.2. Propriétés spectrales du Rouge de Crésol (RC) en solution aqueuse .....	21
III.2.4. Stabilité du rouge de crésol (RC).....	24
III.3. Caractérisation de l'acide oxalique en solution aqueuse .....	25
III.4. Photodégradation du RC dans le système BFO/Oxalique/UV <sub>A</sub> .....	25
III.4.1. Cinétique de la photodégradation du RC dans différents systèmes.....	25
III.4.2. Influence de la dose de catalyseur (BFO) .....	27
III.4.3. Influence de la concentration initiale d'acide oxalique .....	28
III.4.4. Influence de la concentration initiale du rouge de crésol.....	30
III.4.5. Influence du pH initial .....	31
III.4.6. La mise en évidence de la contribution des radicaux hydroxyles .....	32
<b>Conclusion Générale</b> .....	34
<b>Références</b> .....	36

# **Introduction Générale**



---

## Introduction Générale

Les colorants synthétiques constituent l'une des principales classes de substances réfractaires utilisées dans divers domaines industriels. Depuis le XX<sup>e</sup> siècle, avec le développement continu du processus de production de l'impression et de la teinture, de grandes quantités de colorants sont libérées dans l'environnement, ce qui représente un risque énorme pour l'environnement aquatique [1]. Afin de traiter les eaux usées qui contiennent ces polluants, de nombreuses méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été mises en œuvre pour éliminer ces derniers [2]. Cependant, les colorants sont très résistants à la dégradation en raison de leurs structures chimiques complexes [3].

Les procédés d'oxydation avancés (POAs) basés sur la génération d'espèces réactives d'oxygène (ERO) ont fait l'objet d'une grande attention en tant que des procédés capables à éliminer les polluants récalcitrants [4], permettant de transformer ces polluants en différents composés inorganiques tels que les sels, le CO<sub>2</sub> et l'eau, ou de les réduire à de petites molécules organiques facilement dégradables [5]. Le ERO le plus courant est le radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>) avec un potentiel d'oxydation de 2,8 eV [6], qui est plus élevé que d'autres oxydants courants, tels que le chlore (Cl<sub>2</sub>, 1,36 eV), le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1,77 eV) et l'ozone (O<sub>3</sub>, 2,07 eV) [7]. Il existe plusieurs techniques pour générer les HO<sup>•</sup>, notamment l'oxydation par l'ozone, les réactions Fenton, photo-Fenton, la peroxydation combinée à la lumière UV et les réactions photocatalytiques au TiO<sub>2</sub> [8].

En raison de sa grande efficacité et de son faible coût en termes de dépenses d'investissement, le procédé photo-Fenton a suscité un grand intérêt dans le domaine du traitement des eaux usées. Cependant, l'application du catalyseur homogène est limitée par des difficultés telles que (i) la récupération du catalyseur homogène, (ii) une plage de pH optimale étroite (2,5-3,5) [9], et (iii) la production d'un excès de boues d'hydroxyde ferrique [10]. En raison du problème susmentionné, de grands efforts ont été consacrés au développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes pour le traitement des eaux usées.

Outre le développement de nouveaux catalyseurs, des stratégies visant à améliorer le cycle d'oxydo-réduction du fer par la régulation des chélates à l'aide de ligands organiques ont suscité un grand intérêt de la part des chercheurs [11]. L'ajout d'acides organiques peut former des complexes organiques du fer qui ont une capacité d'absorption UV-Vis qui conduit à une activité photochimique plus élevée que celles du Fe(III)-hydroxyle. En outre, sous irradiation, ces complexes peuvent produire du peroxyde d'hydrogène *in situ*.

---

L'objectif général de cette thèse est d'étudier l'efficacité de la photodégradation du rouge de crésol (CR), un colorant triphénylméthane cationique, en utilisant un système hétérogène Like-Photo-Fenton avec la ferrite de bismuth (BFO) et de l'acide oxalique (Ox) sous irradiation UV<sub>A</sub>. La première étape, qui constituera l'essentiel de ce travail, est de synthétiser de ferrite de bismuth BiFeO<sub>3</sub>, actif et stable, sans acidification, recyclables sans perte d'efficacité et que la dissolution du fer est très limitée.

Dans la première partie de ce manuscrit nous présenterons une revue de la littérature sur la problématique associée à la pollution de l'eau par les colorants et à son traitement. Nous dégagerons ensuite les grandes problématiques et présenterons les diverses solutions technologiques actuellement en développement et celles qui nous semblent les plus intéressantes à suivre.

Une description des dispositifs utilisés et des différentes techniques expérimentales employées figure dans la deuxième partie.

La troisième partie de ce manuscrit est consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes études réalisées.

Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de ce travail.

# **Chapitre 01**



## **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

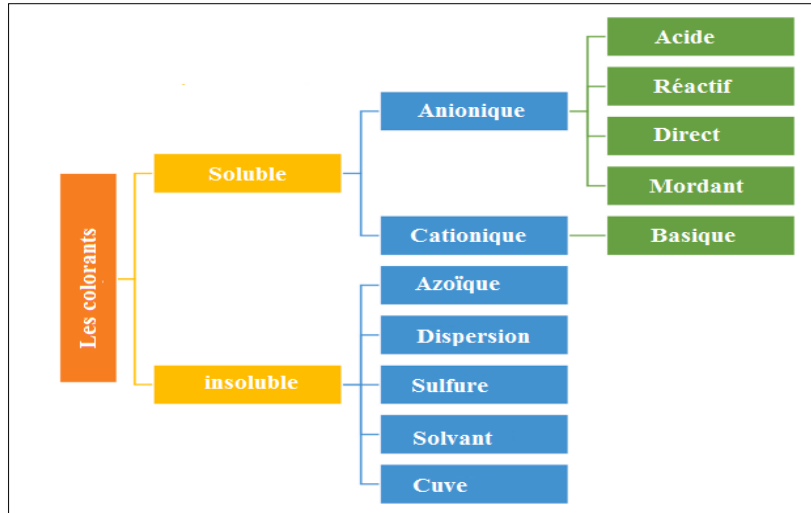
## Chapitre I : Revue Bibliographique

### I.1. Pollution de l'eau par les colorants organiques

#### I.1.1. Colorants : Structures, classifications, et sources

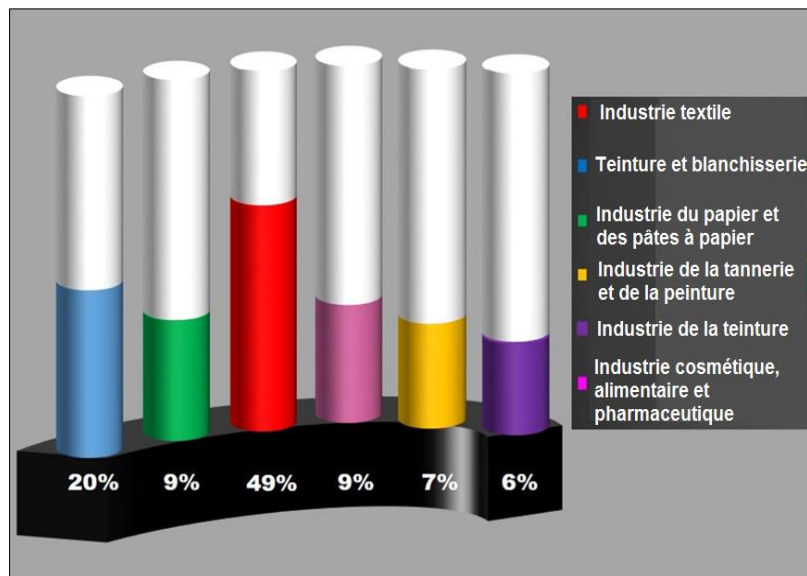
Un colorant est généralement décrit comme une substance capable de donner une couleur par liaison physique/chimique à un substrat sur lequel il est déposé [12]. Il est utilisé pour colorer les textiles, le papier, les cheveux, les cosmétiques, le plastique et le cuir. La molécule du colorant se compose de deux éléments-clés : les chromophores, responsables de la production de la couleur, et les auxochromes, qui peuvent non seulement compléter le chromophore, mais aussi rendre la molécule soluble dans l'eau et renforcer l'affinité (pour s'attacher) avec les fibres [2].

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur structure chimique, de leur couleur, de leur application et de la charge des molécules en solution. En général, on peut classer les colorants en deux catégories : les colorants naturels et les colorants synthétiques. Les colorants naturels sont généralement extraits d'animaux et de minéraux. Cependant, avec l'amélioration des activités industrielles, les colorants naturels ne peuvent plus répondre aux besoins de la population. C'est pourquoi les colorants synthétiques ont été développés et ont progressivement remplacé les colorants naturels, en particulier dans les industries du tissu et du textile [13]. Les colorants peuvent également être classés en fonction de leur solubilité : les colorants solubles, qui comprennent les colorants acides, mordants, complexes métalliques, directs, basiques et réactifs ; et les colorants insolubles, qui comprennent les colorants azoïques, sulfureux, de cuve et dispersés (*Figure I.1*) [14].



**Figure I.1** : Classification des colorants synthétiques en fonction de leur solubilité [14].

Différentes sources industrielles, y compris les secteurs de la peinture, de l'alimentation, des produits cosmétiques, des produits pharmaceutiques, de la papeterie, et du textile, rejettent des colorants dans les eaux usées (**Figure I.2**). L'industrie textile contribue à hauteur de 49 % au total des colorants rejetés dans les masses d'eau, et ces colorants comprennent globalement toutes les catégories de colorants [15].



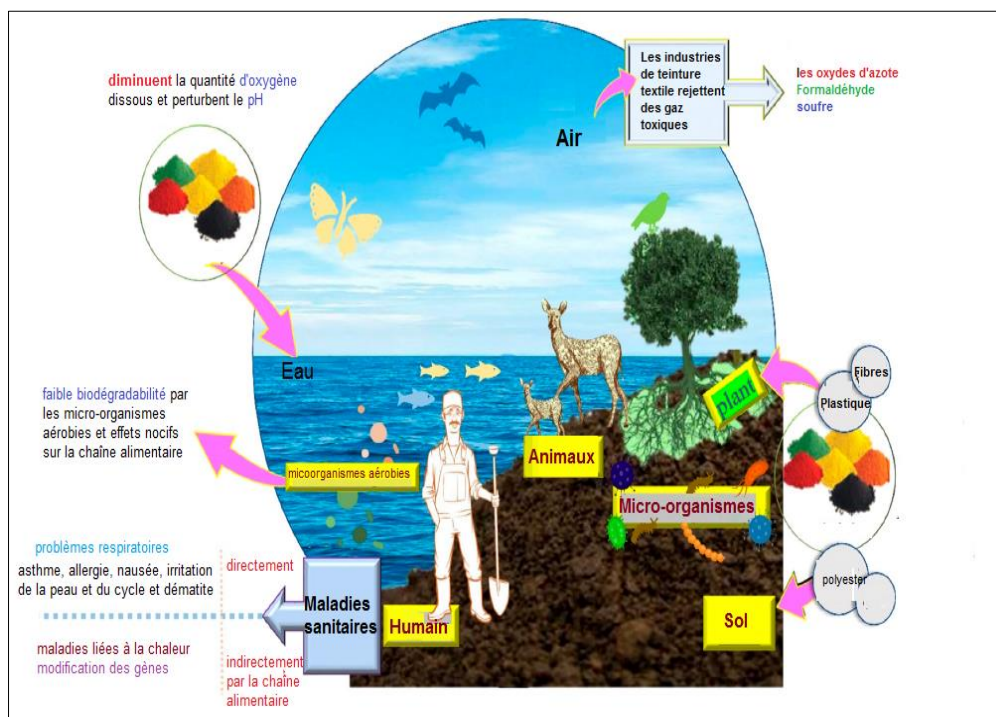
**Figure I.2** : Sources des eaux de rejet de colorants [15].

Alors que les industries de la tannerie et des cosmétiques génèrent actuellement plus de colorants synthétiques qui sont difficiles à décomposer [16]. Les eaux de ruissellement

des colorants de l'industrie alimentaire contiennent principalement des colorants naturels, mais ces industries sont désormais soumises à des réglementations plus strictes qu'auparavant de la part de la Food and Drug Association (FDA), contre l'utilisation de colorants à base de benzidine.

### I.1.2. Problèmes environnementaux et sanitaires liés aux colorants

La majorité des colorants sont potentiellement cancérogènes ou mutagènes pour la vie aquatique et humaine [17] comme montre *la figure I.3*. Il a été établi que tous les rejets et effluents de colorants, généralement, provoquent de graves problèmes sanitaires tels que la perturbation de la production sanguine, la formation d'adduits à l'hémoglobine et l'inhibition de la croissance microbienne lorsqu'ils sont absorbés par le système intestinal, l'épiderme ou l'appareil respiratoire. Les colorants ne provoquent pas seulement des dommages esthétiques pour la vie aquatique, mais empêchent la pénétration de la lumière dans l'eau [18], ce qui entraîne une diminution du taux de photosynthèse [19] et une réduction des niveaux d'oxygène dissous qui affectent le milieu aquatique [20].



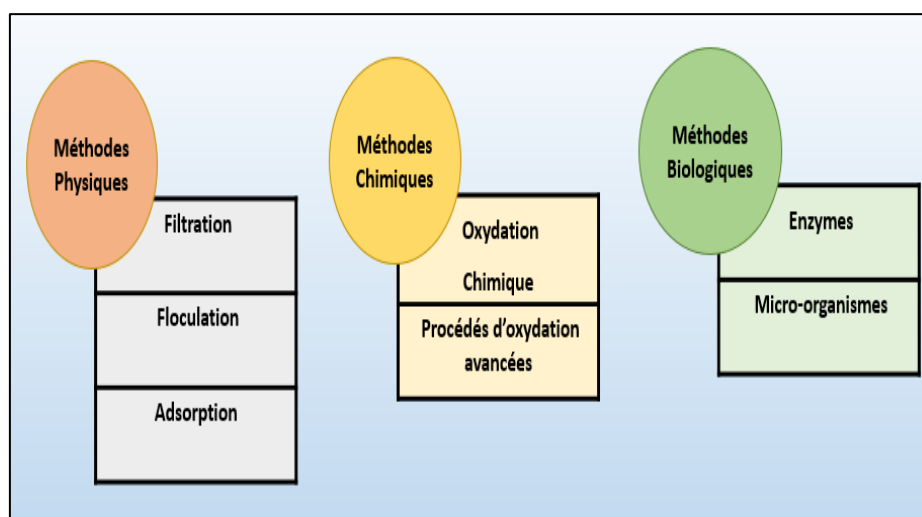
**Figure I.3 :** Impacts écologiques et sanitaires des effluents de colorants

En outre, la plupart des colorants sont chimiquement stables et résistants à la dégradation ; ils restent donc longtemps dans les effluents, et peuvent provoquer une

anaphylaxie, des mutations chromosomiques pouvant entraîner des tumeurs cancéreuses, augmenter la demande biologique en oxygène (DBO) des masses d'eau, entraver la croissance des organismes photo-autotrophes qui nuire le système écologique et la mise en réseau éco-fondamentale [21].

### I.1.3. Procédés de traitement des eaux usées contenant des colorants

Depuis que les scientifiques ont découvert les effets secondaires des colorants, pratiquement toutes les méthodes physiques, chimiques et biologiques sont appliquées au traitement des eaux usées de colorants, notamment la coagulation, la floculation, les séparations par membrane, l'adsorption, l'échange d'ions, l'oxydation, les procédés d'oxydation avancées, les procédés électrochimique, la photocatalyse, la biodégradation,... etc. Nous avons regroupé les méthodes généralement adoptées pour traiter les eaux usées de colorants en trois catégories : (i) physique, (ii) chimique, (iii) biologique (*Figure I.4*).



**Figure I.4** : Méthodes de traitement pour la dégradation des colorants dans les eaux usées.

#### I.1.3.1. Méthodes physiques

Les méthodes physiques basées sur la coagulation et la floculation sont utiles pour la décoloration des eaux usées contenant des colorants dispersés. Elles ont également une faible efficacité de décoloration pour les eaux usées contenant des colorants réactifs et des colorants de cuve. Ces techniques limitent également leur utilisation en raison de leur faible efficacité de décoloration et de la production importante de boues [22], [23].

---

Les méthodes d'adsorption ont attiré l'attention en raison de leur plus grande efficacité de décoloration des eaux usées contenant une variété de colorants. Une grande affinité, une capacité à absorber les composés et une capacité de régénération de l'adsorbant sont les principales caractéristiques à prendre en compte lors de la sélection d'un adsorbant pour l'élimination des colorants [24]. Les adsorbants doivent être utilisés dans les processus qui présentent de faibles concentrations de polluants ou lorsque l'adsorbant est peu coûteux ou peut être facilement régénéré.

#### **I.1.3.2. Méthode biologiques**

Le processus biologique n'élimine que les matières dissoutes dans les eaux usées textiles. L'efficacité de l'élimination est influencée par le rapport charge organique/colorant et la charge en micro-organismes, la température et la concentration en oxygène dans le système [25]. Sur la base des besoins en oxygène, les méthodes biologiques peuvent être classées en aérobies, anaérobies et facultatives ou une combinaison de celles-ci. L'efficacité des méthodes biologiques pour la dégradation dépend de la capacité d'adaptation des micro-organismes sélectionnés ou de l'activité des enzymes.

#### **I.1.3.3. Méthodes chimiques**

Ce sont les méthodes les plus couramment utilisées pour la dégradation des colorants par voie chimique en raison de leur facilité d'application. Ces technologies d'oxydation peuvent être classées en deux catégories : les procédés d'oxydation avancés (POA) et l'oxydation chimique. Ces procédés ont la capacité de dégrader les substances toxiques tels que les colorants, les pesticides,...etc. de manière partielle ou complète dans des conditions ambiantes. Ces technologies d'oxydation peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison avec d'autres. Cette dernière est appelée technologies hybrides de processus d'oxydation avancée (POA).

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des procédés qui produisent des radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ). Ces radicaux sont des agents oxydants puissants avec un potentiel d'oxydation de 2,8 V [7], et présentent des taux de réactions d'oxydation plus rapides que les oxydants conventionnels. Les radicaux ( $\text{HO}^\bullet$ ) réagissent avec la plupart des colorants avec des constantes de réaction élevées [26]. Une définition plus large des POA inclut également les techniques qui impliquent des oxydants tels que le  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et le  $\text{Cl}^\bullet$  [27]. De nombreuses POA sont aujourd'hui utilisées pour la dégradation des

---

colorants, des matières en suspension et des métaux lourds, notamment le photo-Fenton, l'ozonation, la photocatalyse, l'électrocoagulation, la sono-catalyse et l'électro-oxydation [14], [28].

## I.2. Procédés de Fenton (Fenton/Photo-Fenton/Like Fenton)

Parmi les procédés d'oxydation avancées (POA), les procédés de type Fenton ont été reconnus comme des méthodes efficaces pour l'élimination des micropolluants dans l'eau, grâce à la production de radicaux hydroxyles par la réaction entre les ions de fer et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). Les procédés Fenton peuvent être réalisés avec ou sans source de lumière (Fenton ou photo-Fenton) et avec ou sans matériau (homogène ou hétérogène). Un procédé de type Like-Fenton fait référence à la réaction initiée par  $Fe^{III}$ , au lieu de la réaction Fenton traditionnelle qui est initiée par  $Fe^{II}$ . Il existe donc plusieurs processus de type Fenton. La différence de leurs facteurs expérimentaux a une grande influence sur leur efficacité dans l'élimination des micropolluants dans l'eau.

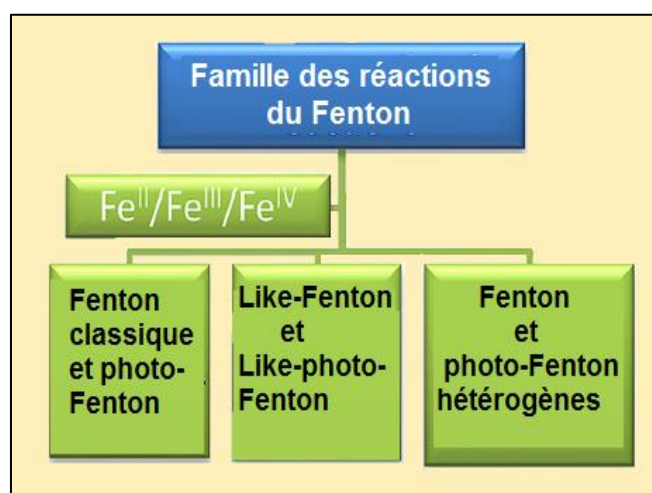


Figure I.5 : La famille des réactions du Fenton [29].

### I.2.1. Procédés de Like-Fenton et Like-photo-Fenton Hétérogènes

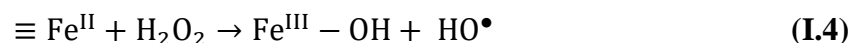
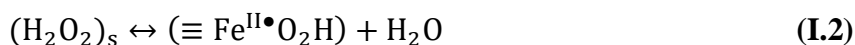
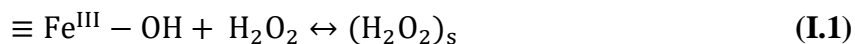
Le procédé de Like-Fenton/Like-photo-Fenton hétérogène basé sur les réactions inter-faciales entre des catalyseurs solides à base de fer ( $\equiv Fe$ ) et  $H_2O_2$  afin de produire des radicaux hydroxyles en vue du développement de systèmes de traitement des eaux usées (organiques) a fait l'objet d'un grand intérêt. Par rapport à la méthode du Fenton homogène, ce procédé permet de résoudre les problèmes liés à la limitation du pH et à la production de boues. Les matériaux à base de fer sont généralement considérés comme des catalyseurs de Fenton hétérogènes de qualité exceptionnelle en raison de

leur faible coût, de leur toxicité négligeable, de leur activité catalytique élevée et de la facilité avec laquelle ils peuvent être récupérés [30], [31]. Le **tableau I.1** présente quelques exemples de catalyseurs Fenton et photo-Fenton hétérogènes.

**Tableau I.1** : Quelques catalyseurs de Like-Fenton/Like-photo-Fenton hétérogènes [29].

Composant principal du matériau	Nom du matériau	composants actifs
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hématite	Fe <sup>III</sup> /Fe <sup>II</sup>
$\alpha$ -FeOOH	Limonite 300	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sup>II</sup> >> Fe <sup>III</sup>
$\alpha$ -FeOOH/NH <sub>2</sub> OH	Goethite	Fe <sup>II</sup> , Fe <sup>III</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnétite	Fe <sup>III</sup> /Fe <sup>II</sup>
<b>BiFeO<sub>3</sub></b>	<b>BFO pérovskite</b>	<b>Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup></b>
FeO <sub>3</sub>	Fe silicate	Fe <sup>III</sup> dans nano-Crystal
FeZSM-5	FeZSM-5	Fe <sup>IV</sup> =O
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HPS	Fe <sup>III</sup> /Fe <sup>II</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /silice	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /silice	Fe <sup>III</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Un système Fenton hétérogène peut générer le HO<sup>•</sup> de deux méthodes. Il peut s'agir d'un mécanisme purement hétérogène ou d'une réaction de Fenton homogène due à la dissolution du fer du catalyseur solide. En 1998, *Lin et Gurol* [32] ont proposé le mécanisme de décomposition catalytique hétérogène du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, qui a été reconnu à grande échelle, par l'étude de la réaction du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec le catalyseur solide d'oxyde de fer (goethite).



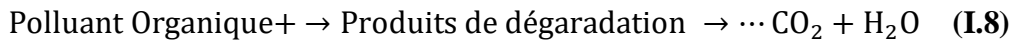
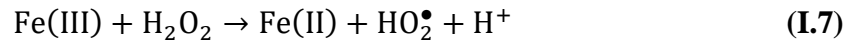
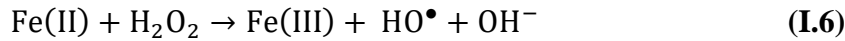
Dans le mécanisme, le symbole  $\equiv \text{Fe}^{\text{III}}$  représente le fer présent à la surface. Ensuite, un transfert de charge entre le ligand et le métal conduit à la formation d'un complexe d'état de transition ( $\equiv \text{Fe}^{\text{II}\bullet}\text{O}_2\text{H}$ ). Par la suite, le complexe se dissocie et produit le radical

hydroperoxyde, puis le HO• est généré en présence de ≡Fe<sup>II</sup> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le mécanisme décrit le cycle de Fe<sup>III</sup> et Fe<sup>II</sup> à la surface, de sorte que la goethite est traitée ici comme un catalyseur hétérogène.

Sous irradiation lumineuse, la réaction de Fenton hétérogène est améliorée par la production de Fe<sup>II</sup> à partir de la réduction du Fe<sup>III</sup> en Fe<sup>II</sup> (**Réaction I.5**).

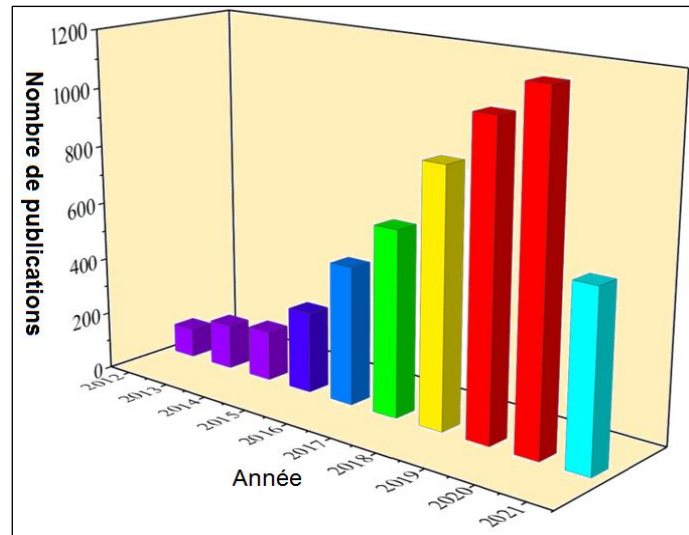


À la surface des particules, le HO• est également généré par la réaction de Fenton hétérogène entre le Fe<sup>II</sup> et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Réaction I.6**). Ensuite, le HO• réagit avec les matières organiques, ce qui entraîne leur dégradation (**Réaction I.8**).



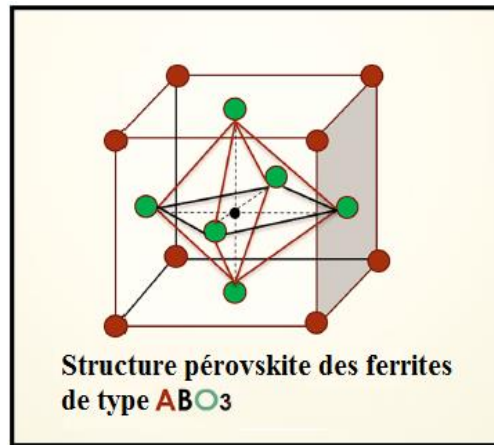
### **I.2.2. Procédés Like-Fenton-Hétérogènes à base des matériaux pérovskite**

La pérovskite a été largement utilisée dans le domaine de la catalyse environnementale moderne en raison de son faible coût, de sa grande stabilité, de son excellente activité catalytique, de sa structure diversifiée et de sa forte capacité d'adaptation à la conversion. Les pérovskites appartiennent à la famille ternaire des structures cristallines et ont la structure chimique simple ABX<sub>3</sub>, où A est le métal alcalin, le métal alcalino-terreux et les ions de métaux de terres rares avec un rayon plus grand ; B est le métal de transition avec un rayon plus petit ; et X est un groupe d'oxygène ou un halogène. La pérovskite est un matériau dont la structure cristalline est similaire à celle du titanate de calcium (CaTiO<sub>3</sub>). Comme le montre *la figure I.6*, l'exploration des pérovskites dans la dégradation des polluants a rapidement progressé au cours de la dernière décennie, comme en témoigne l'augmentation constante du nombre de publications scientifiques impliquant des pérovskites.



**Figure I.6** : Nombre d'articles résumés par la base de données Web of Science pour les mots-clés « pérovskite et dégradation ».

Au cours de la dernière décennie, la famille d'oxydes pérovskites  $ABO_3$  (**Figure I.7**), tels que  $EuFeO_3$  [33],  $LaFeO_3$  [34],  $BiFeO_3$  a fait l'objet d'une grande attention en tant que catalyseurs photo-Fenton hétérogènes pour la dégradation de divers polluants organiques [35], [36]. Il a été démontré que le système catalytique de pérovskite nano- $BiFeO_3$  avait la capacité de dégrader le bisphénol. Ils ont étudié l'action de divers ligands organiques tels que l'acide formique (FA), la glycine (Gly), l'acide nitriloacétique (NTA) et l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) sur le catalyseur nano- $BiFeO_3$  [37]. Il a été démontré que le système catalytique de pérovskite nano- $BiFeO_3$  avait la capacité de dégrader le bisphénol. Ils ont étudié l'action de divers ligands organiques tels que l'acide formique (FA), la glycine (Gly), l'acide nitriloacétique (NTA) et l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) sur le catalyseur nano- $BiFeO_3$ . Les études montrent que le système  $EDTA-BiFeO_3$  accélère la dégradation du bisphénol. Pour mieux comprendre le système, des études de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisées sur le modèle  $EDTA-BiFeO_3$ . Les études de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré que l'interaction unique de liaison hydrogène observée dans le catalyseur  $EDTA-BiFeO_3$  était responsable de la rupture de la liaison O-O et de la génération de  $HO^\bullet$ .



**Figure I.7 :** Structure pérovskite des ferrites de type  $ABO_3$ ,  
où A et B sont deux cations de tailles différentes [9].

Dans un effort récent, la pérovskite  $LaFeO_3$  substituée par du Cu a été utilisée pour la dégradation du bisphénol A [39]. En utilisant une méthode de complexation de l'acide citrique, ils ont démontré la synthèse de nouveaux catalyseurs  $LaFeO_3$  substitués par du cuivre en modifiant le rapport de dopage du cuivre. La génération d'une place vacante pour l'oxygène dans le  $LaFeO_3$  substitué par du Cu a joué un rôle essentiel dans la redistribution de la charge à la surface du catalyseur, ce qui a contribué à la décomposition efficace de  $H_2O_2$ .

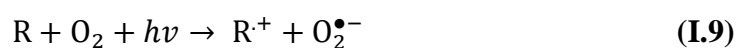
Dans une étude similaire,  $LaFeO_3$  dopé au Cu a été utilisé comme catalyseur actif à la lumière visible pour la dégradation photo Fenton de méthyl orange [40]. La performance du catalyseur dopé au Cu à 15 % molaire était meilleure que celle du catalyseur  $LaFeO_3$  pur. Dans une autre étude,  $BiFeO_3$  dopé au Cu a été synthétisé par une méthode sol-gel, et il a représenté la dégradation du 2-chlorophénol sous lumière visible [41]. Dans les cas ci-dessus de dopage au cuivre, outre le  $Fe^{II}$ , le  $Cu^I$  agissait également comme une espèce active à la manière de Fenton en séparant le  $H_2O_2$  en  $HO^\bullet$ .

### **1.2.3. Procédés de type Fenton/Like Fenton avec production in situ de peroxyde d'hydrogène**

Généralement, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est important et doit être ajouté dans la réaction de Fenton traditionnelle. Cela augmente les coûts. Par ailleurs, le  $H_2O_2$  peut entraîner une pollution secondaire, car il s'agit d'un produit chimique dangereux qui présente des caractéristiques de cancérogénicité, d'explosivité, d'instabilité et de

---

corrosivité. Afin de surmonter ces inconvénients, le processus de type Fenton/Like-Fenton avec la production in situ de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à partir de l'activation de l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>) a suscité beaucoup d'intérêt, car l'O<sub>2</sub> est sûr et facilement disponible. Dans ce nouveau processus de type Fenton/Like-Fenton, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit in situ par l'activation de l'O<sub>2</sub> peut être décomposé pour générer le radical HO• par les catalyseurs de type Fenton/Like-Fenton. Parmi les méthodes utilisées pour la production in situ de peroxyde d'hydrogène est l'ajout un acide organique polycarboxyliques ou amino-polycarboxyliques. La littérature indique que la photolyse des acides polycarboxyliques en présence d'oxygène dissous pourrait représenter une source importante de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le mécanisme de la photolyse des acides organiques qui produit du peroxyde d'hydrogène est le suivant (**Réaction 9-11**):



Par conséquent, la photolyse du peroxyde d'hydrogène produit in situ donne lieu à la formation de radicaux hydroxyles, qui sont responsables de la dégradation des polluants organiques.

## **Chapitre II**



# **Méthode Analytiques et Protocoles Expérimentaux**

## Chapitre II : Méthode Analytiques et protocoles Expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présentons les produits et les réactifs ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisés au cours de ce travail.

### II.1. Substrat et réactives

Les différents réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ces études ont tous une haute pureté. Ils ont été utilisés sans aucune purification préalable. Les réactifs utilisés sont regroupés dans le *tableau II.1*.

**Tableau II.1** : Réactifs utilisés.

Nom	Formule	Provenance	Pureté
Rouge de Crésol	$C_{21}H_{17}NaO_5S$	Merk KGa	/
Nitrate de bismuth pentahydraté	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Sigma Aldrich	99 %
Nitrate de fer(III) nanohydrate	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Biochem	99%
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2$	Labosi	30%
Acide Oxalique	$C_2H_2O_4$	Prolabo	99%
Acide nitrique	$HNO_3$	Sigma Aldrich	65%
Acide perchlorique	$HClO_4$	Merck	60%
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	VWR, Prolabo	97%
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Prolabo	> 97 %.
1,10-phénantroline	$C_{12}H_8N_2$	Fluka	> 99 %.
Acétate de sodium	$C_2H_3NaO_2$	Prolabo	> 99 %

### II.2. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée. Les mesures et les ajustements du pH des différentes solutions ont été réalisés à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire équipé d'une électrode de verre combinée (**Figure II.1**). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4,7 et 10.



**Figure II.1** : pH mètre.

### **II.2.1. Solution mère du colorant (Rouge de Crésol) ( $10^{-3}$ M)**

0,0172 g du rouge de crésol (RC) a été diluée à 100 mL à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation pendant une nuit a été maintenue pour obtenir la concentration voulue du RC.

### **II.2.2. Solution mère de l'acide oxalique ( $10^{-1}$ M)**

1,260g de l'acide oxalique a été diluée dans 100 mL à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue.

### **II.2.3. Solutions pour le dosage du $\text{Fe}^{\text{II}}$**

- **Tampon acétate de sodium (pH = 4,5)**

Le tampon acétate de sodium a été préparé par mélange de 600 mL d'une solution 1N d'acétate de sodium, 360 mL d'acide sulfurique (1N) et complété à 1 L avec l'eau distillée.

- **Solution mère de 1,10-phénantroline ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ )**

0,1 g de la 1,10-phénantroline a été diluée dans 1L d'eau à température ambiante et maintenue à l'abri de la lumière. Une agitation est maintenue jusqu'à une dissolution complète.

## **II.3. Synthèse des nanoparticules du $\text{BiFeO}_3$**

La synthèse de BFO a été réalisée conformément aux travaux de *Thomas Cadenbach et.al.* [41]. Les nanoparticules de BFO ont été synthétisées par une méthode de co-précipitation facile. La facilité de mise en œuvre ainsi que le peu de moyen en

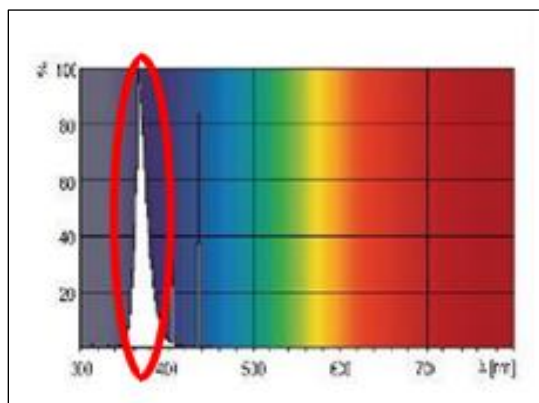
---

matériels nécessaires justifier le choix de cette méthode par rapport aux autres méthodes connues.

Dans une expérience typique, 1,00 g (2,06 mmol) de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et 0,81 g (2,00 mmol) de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (à un rapport molaire de 1,03:1) ont été dissous dans 30 ml de  $\text{HNO}_3$  1 N à température ambiante. Une solution 3M de NaOH a été ajoutée goutte à goutte à la solution de nitrate de métal sous agitation vigoureuse jusqu'à ce qu'un pH final de 9,4 soit atteint. Le mélange réactionnel a ensuite été très rapidement transféré dans des tubes de centrifugation et sédimenté par centrifugation. Le précipité a été lavé avec de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre. La poudre obtenue a été séchée dans une étuve à 80 °C pendant une nuit.

## II.4. Dispositifs d'irradiation

Le dispositif d'irradiation polychromatique à  $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$  est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent du type « Philips TLAD 15 W/05 ». Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (*Figure II.2*).

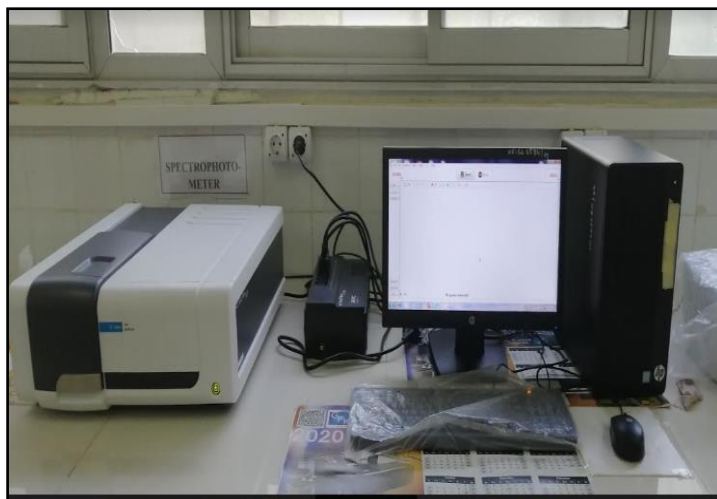


**Figure II.2 :** Le spectre d'émission de la lampe « Philips TLAD 15 W/05 ».

## II.5. Méthodes Analytiques

### II.5.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type «Agilent» informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres a été utilisé. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm (*Figure II.3*).



**Figure II.3** : Spectrophotomètre UV-Visible Agilent.

### II.5.2. Dosage du Fe(II)

Une méthode colorimétrique a été utilisée pour le dosage du Fe<sup>II</sup>. 1,10-orthophénanthroline. La phénanthroline est une base de Lewis : ses électrons libres, porté par deux atomes d'azote, peuvent être partagés avec le Fe<sup>II</sup> qui se comporte comme un acide de Lewis. En présence de ces deux espèces, il se forme un complexe stable rouge-orangé de Fe<sup>II</sup> coordonné par trois ligands de phénanthroline ( $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 11725 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). La coloration se développe en quelques minutes et reste stable pendant de longues périodes. Il est toutefois important de préparer les solutions d'une même série simultanément afin que le temps de réaction soit identique pour chacune des solutions. Comme la coloration est stable à  $2 < \text{pH} < 9$ , de l'acétate de sodium est ajouté afin de tamponner le milieu.

Le protocole expérimental de cette technique consiste à mettre dans une fiole jaugée de 25 ml :

- 2,5 ml de tampon acétate (pH = 4,5).
- 2,5 ml de 1,10-phénanthroline ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).
- 0,5 ml de l'échantillon.

La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultrapure jusqu'à 25 ml.

Une courbe d'étalonnage a été établie à l'aide de solutions dont les concentrations en Fe<sup>II</sup> étaient connues (**Figure II.4**). Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure pour que tous les ions ferreux réagissent. La lecture de l'absorbance s'effectue à 510 nm. Le Coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est

connu et est égale à  $11180 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$  [2]. La concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de la solution à doser est ensuite obtenue par le calcul suivant :

$$[\text{Fe}^{\text{II}}] = \frac{(A_{\text{mesurée}} - A_{\text{blanc}}) \times 10}{25 \cdot l \cdot \epsilon_{510}} \quad (\text{II.1})$$

A : Absorbance.

$l$  : Trajet optique ( $l = 1 \text{ cm}$ ).

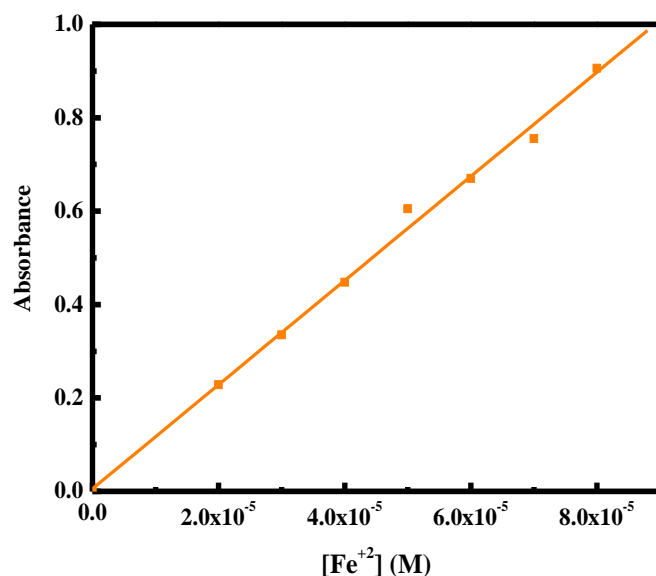


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

## II.6. Protocole expérimental

Après les calculs pour chaque expérience, un volume approprié de RC à partir de la solution mère seule ou additionnée d'acide oxalique a été transféré dans une fiole de 100 ml, puis complété à 100 ml avec de l'eau distillée. Un teneur donnée de catalyseur  $\text{BiFeO}_3$  sous forme de poudre a été ajoutée à la solution, et le mélange hétérogène (BFO/RC-Ox ou BFO/RC seul) a été irradié à 365nm. Cette longueur d'onde étant représentative de la lumière naturelle et faisant partie du spectre d'émission solaire. Des échantillons ont été prélevés à différents temps d'irradiation (0, 15, 30, 45, 60, 90 et 120 min). Les particules de catalyseur ont été éliminées par filtration sur des filtres de  $0,45 \mu\text{m}$  en diamètre. Le pH a été ajusté à l'aide de  $\text{HClO}_4$  ou de  $\text{NaOH}$  si nécessaire.

Au cours de cette étude, nous avons évalué l'influence de différents facteurs sur le processus afin de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu.

Parmi ces paramètres, nous avons considéré :

- 
- La concentration initiale de l'acide oxalique (Ox) ;
  - La concentration initiale du polluant (RC) ;
  - La dose du catalyseur (BFO) ;
  - Le pH initial du mélange.

## **Chapitre III**



# **Résultats et discussions**

---

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.1. Caractérisation de la ferrite de bismuth $\text{BiFeO}_3$

La ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$  utilisée dans notre travail a été synthétisée au niveau de laboratoire pédagogique à l'université 20 Aout 1955-Skikda selon la méthode décrite par *Thomas Cadenbach et.al.* [41] (cf. Méthode Analytiques et protocoles expérimentaux Chapitre II). Le produit obtenu est une poudre brillante de couleur marron (**Figure III.1**).

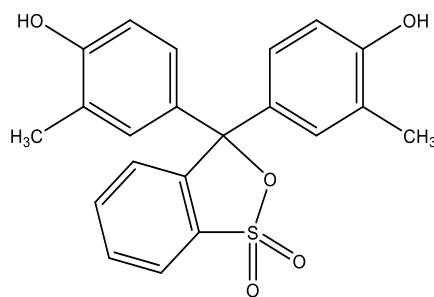


**Figure III.1.** Nanoparticules de  $\text{BiFeO}_3$ .

### III.2. Caractérisation du polluant en solution aqueuse

#### III.2.1. Propriétés physico-chimiques de Rouge de Crésol (RC)

Le rouge de crésol (CR), ou (o-crésolsulfonephtaléine) est un colorant triphénylméthane anionique. Il appartient au groupe des indicateurs sulfonephtaléine et, sous forme solide, a une structure semblable à celle de la quinone [43]. Il comprend des chromophores tels que les groupes phényle, benzène et  $\text{C}\equiv\text{C}$  attachés à l'anneau benzénique, ainsi que des auxochromes, notamment l'acide sulfonique ( $\text{HSO}_3$ ), les groupes méthyle, phénolate et phénol (**Figure III.2**). Les caractéristiques physico-chimiques du colorant RC sont résumées dans le **tableau III.1**.



**Figure III.2** : Structure chimique du rouge de crésol.

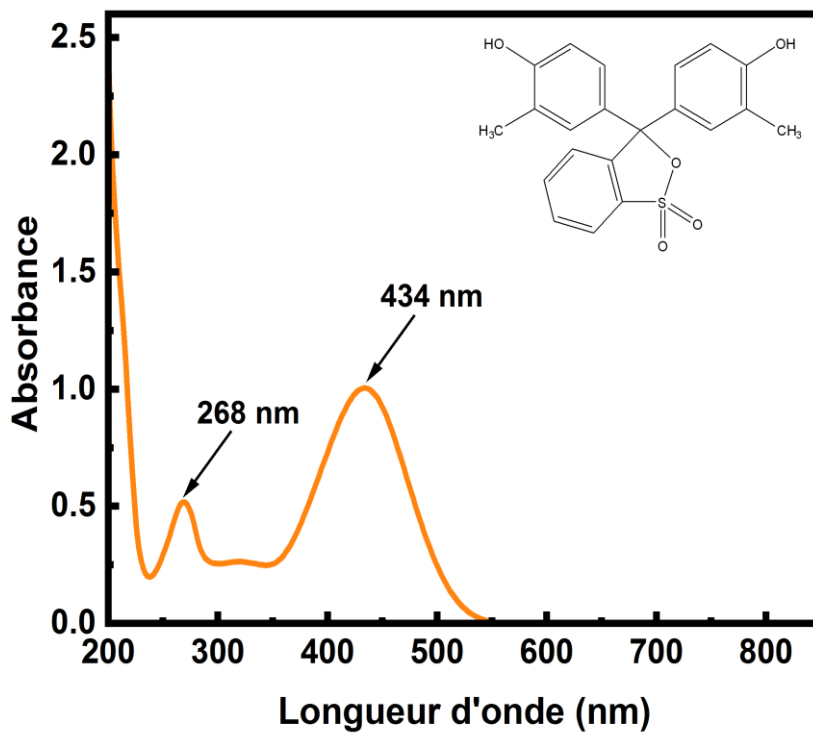
**Tableau III.1** : Les propriétés physico-chimiques du Rouge de Crésol (RC)

Nom	Rouge de Crésol
Structure	
Formule chimique	$C_{21}H_{17}NaO_5S$
Apparence	Poudre marron
Masse Molaire	382,43 g/mol
solubilité	Soluble dans l'eau et l'éthanol
pKa	1,6 et 8
Point fusion	250°C

### III.2.2. Propriétés spectrales du Rouge de Crésol (RC) en solution aqueuse

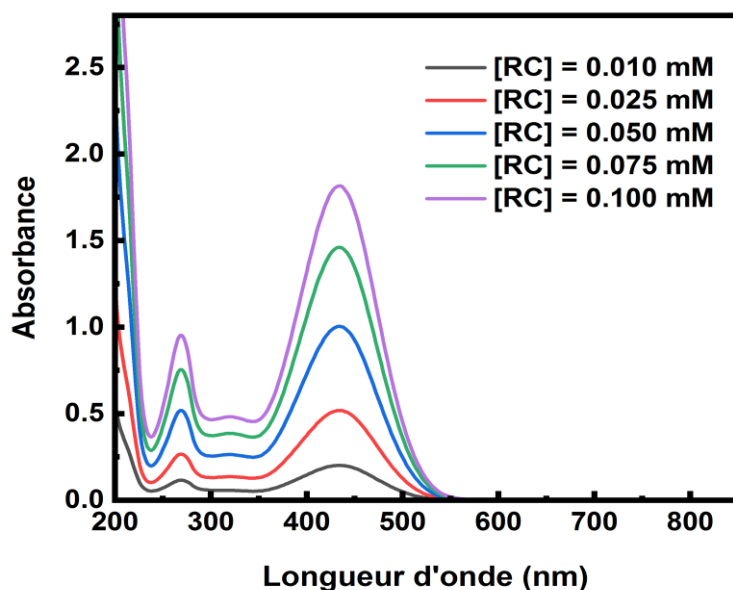
Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de RC à pH libre (pH = 4,9) et en milieu dilué (0,05 mM) présenter sur *la figure III.3* montre qu'il est constitué de deux bandes qui correspondent à la transition  $n-\pi^*$  et  $\pi-\pi^*$  [44]. La bande

la plus intense est située à 434 nm ( $\epsilon = 19158,46 \pm 200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et l'autre bande, moins intense, est localisée à 268 nm.



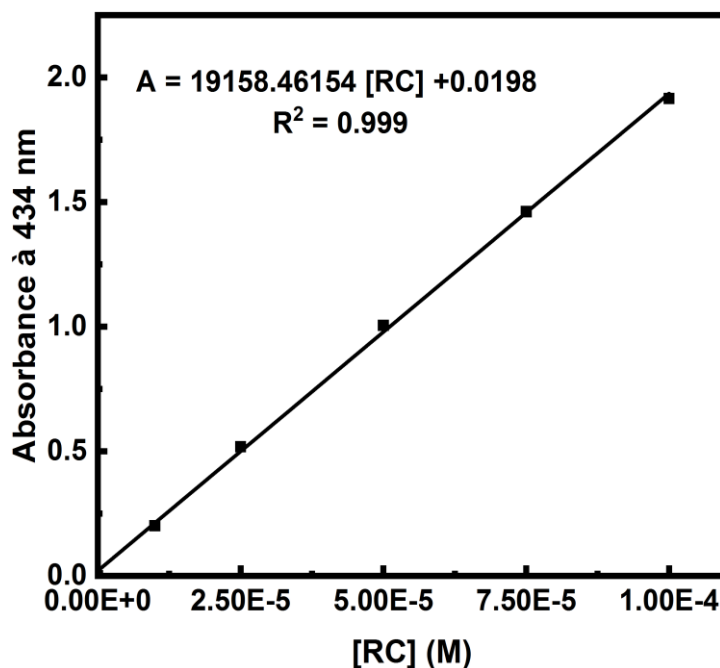
**Figure III.3** : Spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de RC  
(0,05 mM ; pH = 4,9).

Pour vérifier l'influence de la concentration du RC sur la linéarité de l'absorbance comme le stipule la loi de Beer-Lambert, nous avons fait varier sa concentration de 0,01 à 0,10 mM à partir d'une solution mère 1 mM par dilutions jusqu'aux concentrations désirées. Comme le montre la *figure III.4*, l'allure du spectre UV-Visible reste la même avec une intensité qui augmente avec l'accroissement de la concentration de RC.



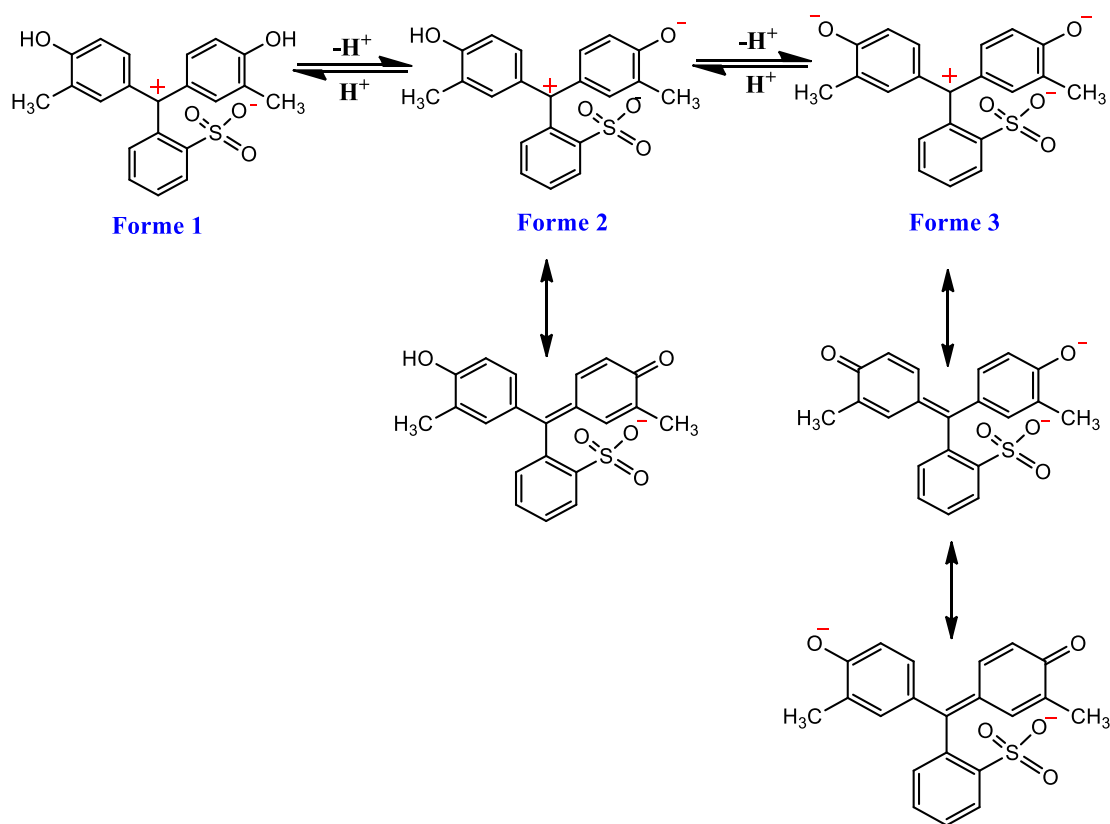
**Figure III.4 :** Spectres UV-Visible de RC en solution aqueuse à différentes concentrations.

A partir des spectres de la *figure III.4*, nous avons reporté l'absorbance à 434 nm en fonction de la concentration de RC. Sur l'intervalle des concentrations étudiées une bonne linéarité est obtenue avec un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  égal à  $19158,46 \pm 200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$  comme le montre la *figure III.5*.



**Figure III.5 :** Courbe d'étalonnage de RC obtenue par spectrophotométrie UV-Visible.

Le pH influe sur le comportement du rouge de crésol (RC), il présente trois formes différentes en fonction du pH: (i) la forme (I) doublement protonées ( $H_2L$ ) en milieu fortement acide de couleur orange,  $\lambda_{max}$  à environ 517 nm ; (ii) la forme (II), singulièrement protonés ( $HL^-$ ) en milieu faiblement acide de couleur jaune,  $\lambda_{max}$  à environ 434 nm ; et (iii) la forme (III), déprotonée ( $L^{2-}$ ) en milieu basique de couleur rouge ,  $\lambda_{max}$  à environ 578 nm (**Figure III.6**) [45], [46]. En milieu acide et basique, où nous avons observé un déplacement de la bande la plus intense (435 nm) vers 530 nm pour un  $pH \leq pK_{a1}$  ( $pK_{a1} = 1,6$ ) et vers 576 nm pour un  $pH \geq pK_{a2}$  ( $pK_{a2} = 8$ ).



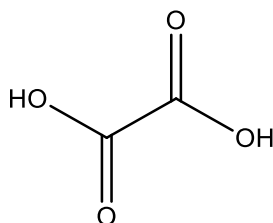
**Figure III.6:** Différentes formes du colorant RC en fonction du pH.

### III.2.4. Stabilité du rouge de crésol (RC)

Nous avons suivi par spectrophotomètre UV-Visible l'évolution d'une solution aqueuse contenant du RC (0,05 mM) à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine. Les résultats obtenus montrent que le RC est stable en solution aqueuse durant cette période.

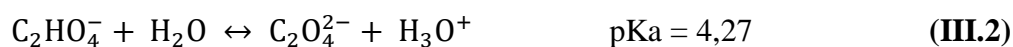
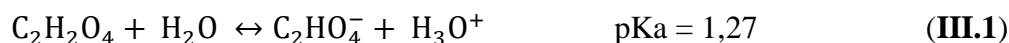
### III.3. Caractérisation de l'acide oxalique en solution aqueuse

L'acide oxalique est un diacide carboxylique de formule brute  $C_2H_2O_4$  ( $M_M = 90,03 \text{ g.mol}^{-1}$ ), acide organique d'origine végétale que l'on retrouve naturellement dans quelques aliments végétaux. Ce composé, considéré comme modèle de substances organiques dans les eaux naturelles, sa solubilité dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  est de  $220 \text{ g. L}^{-1}$ .



**Figure III.7 :** Structure chimique de l'acide oxalique

L'acide oxalique est l'un des acides organiques les plus forts; les  $pK_a$  de l'acide oxalique établis par les équilibres suivants :



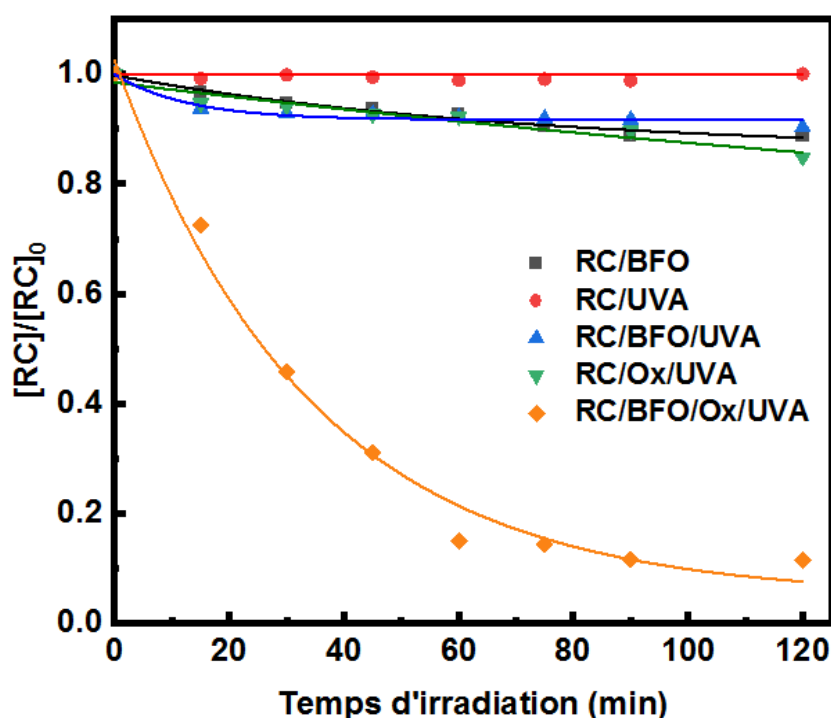
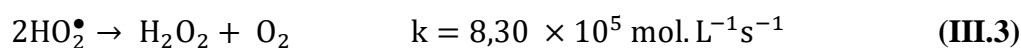
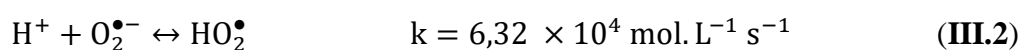
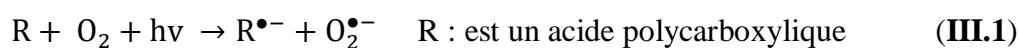
### III.4. Photodégradation du RC dans le système BFO/Oxalique/ $UV_A$

Dans cette partie, Nous avons étudié la dégradation du rouge de crésol photo-induite par des suspensions de matériau pérovskite  $BiFeO_3$  en présence d'acide oxalique. Cet acide organique est en effet présent en quantité relativement importante dans le compartiment aquatique, et aussi il est généralement un produit intermédiaire issu de l'oxydation des polluants organiques en solution aqueuse par les radicaux hydroxyle. Il s'adsorbe facilement à la surface des matériaux à base de fer tels que les oxy(hydroxy)des fer (III) et peut provoquer leur dissolution avec l'intervention de la lumière [47].

#### III.4.1. Cinétique de la photodégradation du RC dans différents systèmes

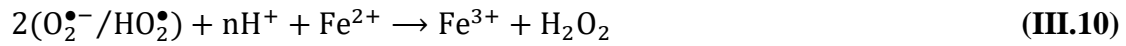
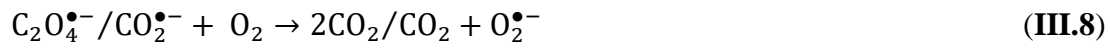
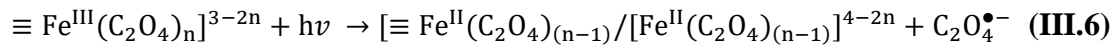
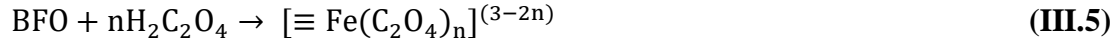
La dégradation du rouge de crésol (RC) a été étudiée dans différentes conditions expérimentales : adsorption dans l'obscurité, sous irradiation UV à 365 nm (photolyse directe), sous irradiation UV avec le BFO (photocatalyse hétérogène) et sous irradiation UV avec le BFO et l'acide oxalique (Like photo-Fenton hétérogène). La *figure III.8* montre qu'il n'y a pas d'adsorption de RC sur le BFO ( $\sim 11,16\%$  après 120 min). La

photodégradation du rouge de crésol par photolyse directe à 365 nm, et en présence de 0,05 g.L<sup>-1</sup> de BFO était négligeable (~ 10%). Après 120 minutes d'irradiation, 15,10 % du RC ont été dégradés en présence de l'acide oxalique (1,0 mM), ce qui indique une photodégradation légèrement améliorée du RC par ce système, qui peut être due à la formation des espèces réactifs lors de la photolyse directe de l'acide organique (*Réaction III.1-III.4*) [48]. Par ailleurs, le pourcentage de la dégradation était de 88,42 % sous irradiation UV à  $\lambda = 365$  nm en présence de 0,05 g.L<sup>-1</sup> BFO et de 1,0 mM d'acide oxalique. Les résultats ont démontré qu'une véritable photocatalyse hétérogène se produisait lorsque BFO-UV (365 nm) et de l'acide oxalique étaient utilisés. Le RC a été dégradé plus rapidement par un système de type like photo-Fenton.



**Figure III.8 :** Cinétique de la photodégradation du RC (0,05 mM) dans différents systèmes ( $[BFO] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[Ox] = 1,0 \text{ mM}$ , pH libre).

La photodégradation de RC se produit à la fois à la surface de la ferrite de bismuth BFO (processus hétérogène), et en solution (réaction homogène) [49]. Une fois le BFO ajouté à la solution l'acide oxalique (Ox) est chimiquement adsorbé sur la surface de le BFO, formant des complexes BFO-Oxalate ( $[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$ ) (**Réaction III.5**). Le complexe BFO-Oxalate sous irradiation UV est susceptible d'être excité pour produire des radicaux tels que  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{HO}^{\bullet}$  (**Réaction III.6-III.12**).



D'autres espèces réactives, tels que les cations radicaux, proviennent de la photolyse de l'acide oxalique, peuvent aussi intervenir dans la photodégradation de rouge de crésol par le système BFO/Ox/UV<sub>A</sub>.

La dégradation de rouge de crésol dans le système BFO/Ox/UV<sub>A</sub> peut être décrite par une cinétique du premier ordre qui peut être exprimée par l'équation (**III.13**) suivante :

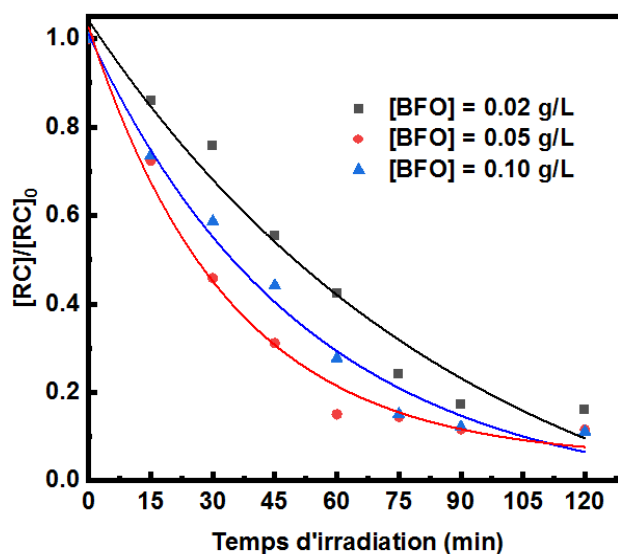
$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (\text{III.13})$$

Où C et C<sub>0</sub> représentent les concentrations de RC au temps d'irradiation t et t = 0 min, respectivement, et k est la constante de vitesse apparente du premier ordre de la réaction de dégradation. La valeur de la constante de vitesse apparente est k = (0,030±0,020) min<sup>-1</sup>, R<sup>2</sup> = 0,983.

#### III.4.2. Influence de la dose de catalyseur (BFO)

La quantité de catalyseur peut avoir un impact positif ou négatif sur la photodégradation en fonction de sa quantité. Une augmentation de la concentration du photocatalyseur signifie un plus grand nombre de sites réactifs, ce qui augmente la vitesse de

dégradation. D'un autre côté, l'ajout d'un excès de catalyseur augmente la turbidité et la dispersion de la lumière, réduisant la quantité de rayons UV qui sont efficaces, ce qui affecte négativement la vitesse de réaction. L'influence de la quantité de BFO dans le système a été étudiée en utilisant 0.02, 0.05 et 0.10 g.L<sup>-1</sup> de ferrite de bismuth, avec la même concentration d'acide oxalique (1,0 mM) et de le RC (0,05 mM). Les résultats sont présentés dans la **figure III.9**. La vitesse de réaction la plus élevée a été obtenue en présence de 0,05 g.L<sup>-1</sup> de BFO ( $k_{0.02\text{g/L}} = 0,010 \text{ min}^{-1} < k_{0.10\text{g/L}} = 0,020 \text{ min}^{-1} < k_{0.05\text{g/L}} = 0,030 \text{ min}^{-1}$ ). Ces résultats peuvent être expliqués par l'augmentation de la dose en catalyseur conduit à une augmentation de la formation des complexes BFO-oxalates sur la surface, et, par conséquent, une plus grande quantité de HO• devrait être produite, ce qui entraînerait une dégradation plus rapide de RC [50]. Cependant, une diminution de la dégradation est observée à des charges de catalyseur plus élevées (> 0,05 g.L<sup>-1</sup>), ce qui est attribué à une forte dispersion de la lumière par les particules en suspension, qui réduit la disponibilité des photons et, par conséquent, la formation de HO•.

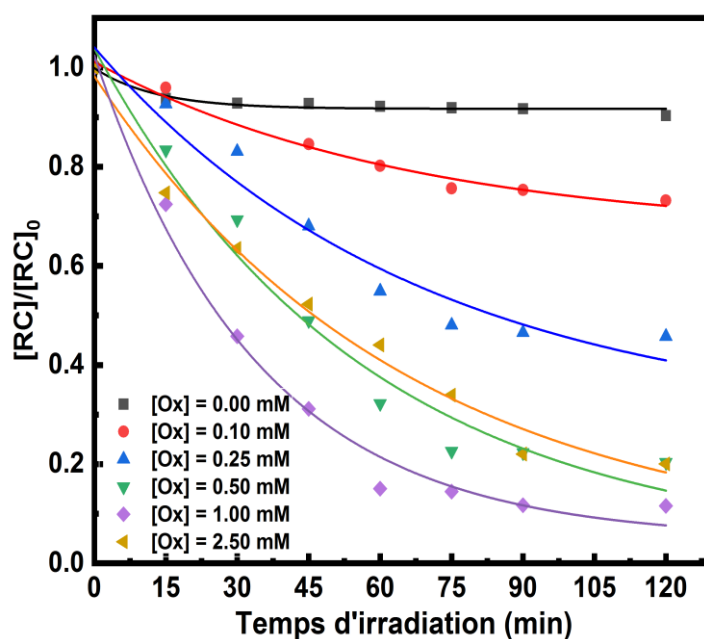


**Figure III.9** : Influence de différentes quantités de BFO sur la dégradation de RC (0,05mM) en présence de 1,0 mM d'acide oxalique sous irradiation UV<sub>A</sub>.

### III.4.3. Influence de la concentration initiale d'acide oxalique

Le dosage de l'acide oxalique est l'un des paramètres les plus importants à considérer pour déterminer les conditions opérationnelles optimales dans ce type de systèmes. En effet, il est important de déterminer le dosage optimal de l'acide afin de minimiser les coûts et la formation de boues, à travers l'optimisation des performances de photodégradation. Pour cela, une série d'expériences sous irradiation UV avec une

concentration initiale de RC de 0,05 mM et un dosage de BFO de 1,0 g.L<sup>-1</sup> ont été réalisées avec différentes concentrations initiales d'acide oxalique. La **figure III.10** montre la dépendance de la photodégradation de le RC par rapport à la concentration initiale d'acide oxalique allant de 0,0 à 2,5 mM. La meilleure efficacité est obtenue pour une concentration en acide oxalique égale à 1,0 mM, au-delà de cette concentration on observe un ralentissement du processus de dégradation. En effet, l'acide oxalique excessif occuperait les sites adsorbés sur la surface de BFO et réagir de manière compétitive avec le RC sur les radicaux hydroxyles générés. D'autre part, une concentration plus élevée d'oxalate (2,5 mM) mène à une valeur de pH faible au début de la réaction, chose qui n'est pas favorable au système Like photo-Fenton [51], ou le pH optimal est égal à 3. En troisième lieu, l'oxalate excessif le BFO à la formation d'une grande quantité de Fe<sup>3+</sup> qui inhibe la formation du peroxyde d'hydrogène comme indiqué par la **réaction III.10**.



**Figure III.10** : Influence de différentes concentrations en acide oxalique sur la dégradation de RC (0,05 mM) en présence de 0,05 g.L<sup>-1</sup> en BFO sous irradiation UV<sub>A</sub>

Les données expérimentales sont bien adaptées par une cinétique de premier-ordre. Les constantes de vitesse apparentes (k) et les taux de la photodégradation du RC pour chaque concentration en acide oxalique sont récapitulés dans le **tableau III.2**.

**Tableau III.2** : Constantes de vitesse et les taux de disparition du RC pour différentes concentrations en acide oxalique.

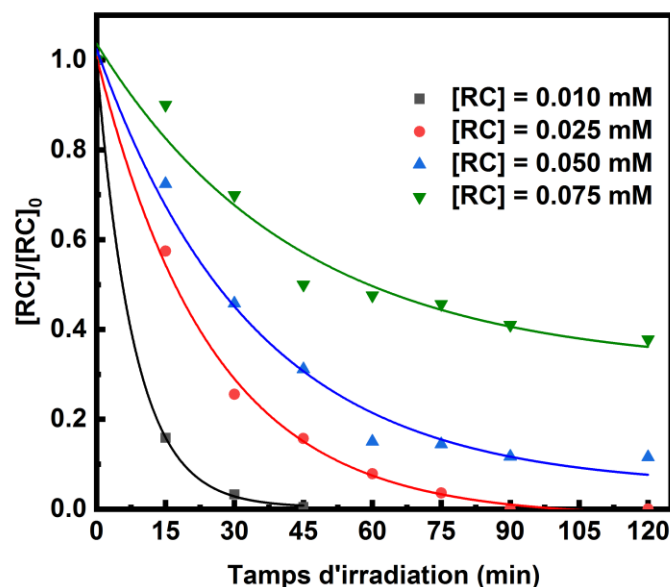
[Ox] <sub>0</sub> (mM)	Constant de vitesse (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Taux de dégradation (%)
<b>0,10</b>	0,014±0,004	0,977	26,29
<b>0,25</b>	0,015±0,005	0,941	54,23
<b>0,50</b>	0,017±0,005	0,961	79,64
<b>1,00</b>	0,030±0,002	0,983	88,42
<b>2,50</b>	0,015±0,005	0,984	79,97

#### III.4.4. Influence de la concentration initiale du rouge de crésol

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale de RC sur sa dégradation par le procédé BFO/Ox/UV, une série d'expériences a été réalisée avec une concentration initiale de RC varie de 0,01 à 0,1 mM en présence de 1mM d'acide oxalique et de 0,05 g.L<sup>-1</sup> de BFO (**Figure III.11**). Comme attendu, la dégradation est la plus rapide pour la concentration la plus faible. Cette observation se traduit par la diminution continue de la constante de vitesse k, et par l'augmentation continue du temps de demi-vie (**Tableau III.3**). Ceci est dû à la compétition entre le RC et les sous-produits de la dégradation photocatalytique, une telle compétition devient plus importante à des concentrations plus élevées [52].

**Tableau III.3** : Constantes de vitesses, temps de demi-vie, et les taux de disparition du RC à différentes concentration du RC dans le système BFO/Ox/UV<sub>A</sub>.

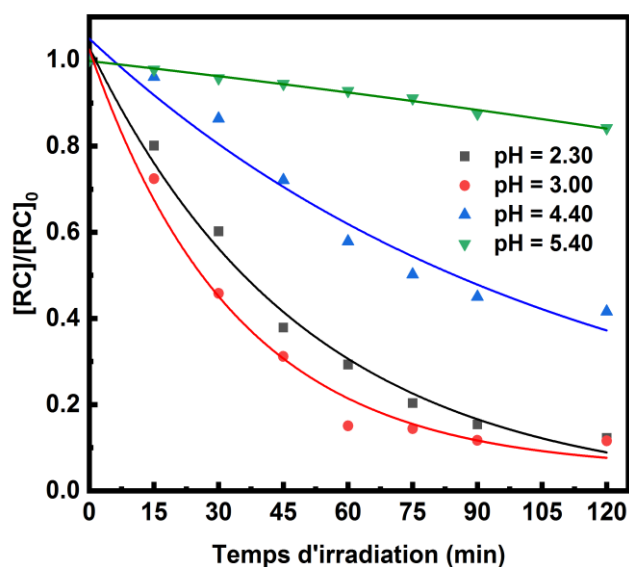
[RC] <sub>0</sub> (mM)	k (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	Taux de dégradation (%)
<b>0,010</b>	0,123±0,003	5,60	0,999	100,00
<b>0,025</b>	0,040±0,004	17,37	0,997	100,00
<b>0,050</b>	0,030±0,002	23,51	0,983	88,42
<b>0,075</b>	0,023±0,006	30,08	0,952	62,24



**Figure III.11** : Influence de la concentration initiale du RC sur la cinétique de dégradation du RC dans le système BFO/Ox/UV<sub>A</sub> ([BFO] = 0,05 g.L<sup>-1</sup>, [Ox] = 1 mM).

#### III.4.5. Influence du pH initial

L'effet du pH est d'une importance capitale pour les processus de type Fenton et Photo-Fenton [52]. Une série d'expériences a été réalisée en présence de RC (0,05 mM), de BFO (0,05 g.L<sup>-1</sup>) et d'acide oxalique (1 mM) sous irradiation UV, et en ajustant le pH initial de la suspension avec HClO<sub>4</sub> ou NaOH. La *figure III.12* montre la photodégradation du RC à pH 2, 3, 4 et 5, dans les mêmes conditions expérimentales. La modélisation des données expérimentales à l'aide du modèle du premier ordre mentionné ci-dessus a permis d'obtenir les constantes de vitesse du premier ordre  $k$  correspondants à chaque valeur de pH (**Tableau III.4**). Les résultats montrent que le taux de photodégradation de le RC augmente entre les pH 2 et 3, puis diminue à des valeurs de pH plus élevées. Ceci est en accord avec la dépendance au pH de la photodégradation des ions oxalate dans des systèmes similaires selon la littérature appropriée.



**Figure III.12** : Influence de pH initial sur la cinétique de dégradation du RC dans le système BFO/Ox/UV<sub>A</sub> ([BFO] = 0,05 g.L<sup>-1</sup>, [Ox] = 1 mM, [RC] = 0,05 mM).

En effet, les principales espèces présentes dans le système à pH = 3,0 sont [Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et [Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, qui possèdent une photoactivité élevée. Dans notre étude, les espèces [Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et [Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> pourraient exister en plus grande concentration dans la solution et sur la surface [≡Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et [≡Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>. En revanche, l'espèce Fe<sup>III</sup>-oxalate principalement présente à pH = 4,0 ou 5,0 est [≡Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, et [≡Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> est moins photoactive.

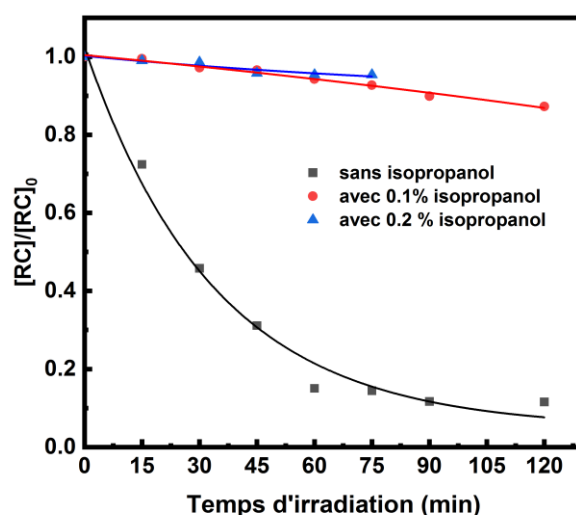
**Tableau III.4** : Constantes de vitesses, temps de demi-vie, et les taux de disparition du RC à différentes valeurs du pH initial dans le système BFO/Ox/UV<sub>A</sub>.

pH	k (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	Taux de dégradation (%)
2,30	0,020±0,003	34,62	0,986	87,76
3,00	0,030±0,002	23,51	0,983	88,42
4,40	0,009±0,005	74,91	0,948	58,42
5,50	0,002±0,006	299,41	0,988	15,78

#### III.4.6. La mise en évidence de la contribution des radicaux hydroxyles

Afin de donner une preuve à la formation des radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup>, 0,1 et 0,2 % d'isopropanol alcool a été ajouté au milieu réactionnel. En fait, l'isopropanol est couramment utilisé pour piéger les radicaux hydroxyles, la constante

de vitesse de la réaction entre  $\text{HO}^\bullet$  et l'isopropanol est de  $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [51]. L'effet du piègeur sur la dégradation photocatalytique de rouge de crésol est illustré à la *figure III.14*. Il est clair que l'ajout de l'isopropanol inhibe presque complètement la dégradation photocatalytique du RC. Ce résultat indique que les radicaux hydroxyles générés par les processus de Fenton sont les principaux agents oxydants pour la dégradation de rouge de crésol.



**Figure III.13** : Disparition du RC par le système BFO/O<sub>x</sub>/UV<sub>A</sub> en absence et en présence de piègeur des radicaux. ([RC] = 0,05 mM ; [BFO] = 0,05 g.L<sup>-1</sup>; [Ox] = 1,0mM ; [Isopropanol] = 0.1-0.2 % (v/v)).

**Conclusion Générale**



---

## Conclusion Générale

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit porte sur la dégradation photocatalytique d'un colorant organique par un système Like-photo-fenton hétérogène à base d'un matériau pérovskite ( $\text{BiFeO}_3$ ) et un acide organique (acide oxalique) sous irradiation UVA polychromatique. Pour cela, une méthodologie a été mise en place, elle intègre non seulement les taux de disparition et les constantes cinétiques de la décoloration de le rouge de crésol par ce système, mais aussi une étude détaillée sur les paramètres influençant la décoloration.

Dans la première partie de cette étude, le catalyseur la ferrite de bismuth (BFO) a été synthétisé au laboratoire par une méthode facile co-précipitation. Après notre polluant model, le rouge de crésol a été caractérisé par spectrophotométrie UV-Visible. Dans une seconde étape, la dégradation photocatalytique par le système BFO/Oxalique/ $\text{UV}_A$  a été réalisée.

Dans nos conditions expérimentales, la photodégradation du rouge crésol a été mise en œuvre de manière efficace en présence de la ferrite de bismuth (BFO), d'acide oxalique (Ox) et sous irradiation UV. Le taux de la dégradation photocatalytique de RC augmente avec l'augmentation de la dose de catalyseur (BFO), ou un maximum de dégradation a été obtenu avec une dose égale à  $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ . De même, la photodégradation de rouge de crésol augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide organique (Ox), ou le taux de disparition élevé est atteint avec une concentration de  $1,0 \text{ mM}$ . Au-delà, il diminue à une concentration plus élevée. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration du polluant fait régresser son taux de dégradation par le système BFO/Ox/ $\text{UV}_A$ .

La photodégradation de rouge de crésol (RC) est fortement dépendante du pH initial du milieu réactionnel, la vitesse de dégradation la plus élevée a été obtenue à un pH égal à  $3,0$ .

Les expériences en présence d'alcool isopropanol suggèrent que la photodégradation de rouge de crésol dans les conditions expérimentales présentes se fait via l'oxydation par les radicaux hydroxyles.

---

Ces résultats suggèrent que la ferrite de bismuth peut être utilisée comme photocatalyseur peu coûteux et efficace pour la décontamination de l'eau et de l'environnement.

---

## Références

- [1] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, and Y. Liu, “Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review,” *Environ. Pollut.*, vol. 252, pp. 352–365, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.
- [2] V. K. Gupta and Suhas, “Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- [3] R. Ramanath, “Color: An Introduction to Practice and Principles, 2nd edition,” *Color Res. Appl.*, vol. 30, no. 4, pp. 312–313, Aug. 2005, doi: 10.1002/col.20119.
- [4] X. Xu *et al.*, “An overview on the application of advanced oxidation processes for the removal of naphthenic acids from water,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 15, pp. 1337–1370, Aug. 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1348113.
- [5] Y. Ren *et al.*, “MIL-PVDF blend ultrafiltration membranes with ultrahigh MOF loading for simultaneous adsorption and catalytic oxidation of methylene blue,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 365, pp. 312–321, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.013.
- [6] Y. Ji, Y. Fan, K. Liu, D. Kong, and J. Lu, “Thermo activated persulfate oxidation of antibiotic sulfamethoxazole and structurally related compounds,” *Water Res.*, vol. 87, pp. 1–9, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.09.005.
- [7] Q. Huang, M. Cao, Z. Ai, and L. Zhang, “Reactive oxygen species dependent degradation pathway of 4-chlorophenol with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core–shell nanowires,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 319–326, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.06.046.
- [8] R. Ameta, A. K. Chohadia, A. Jain, and P. B. Punjabi, “Chapter 3 - Fenton and Photo-Fenton Processes,” in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, S. C. Ameta and R. Ameta, Eds., Academic Press, 2018, pp. 49–87. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6.
- [9] M. M. Bello, A. A. Abdul Raman, and A. Asghar, “A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 126, pp. 119–140, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.03.028.

- 
- [10] A. N. Soon and B. H. Hameed, "Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process," *Desalination*, vol. 269, no. 1, pp. 1–16, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.11.002.
- [11] Y. Liu, Y. Zhao, and J. Wang, "Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects," *J. Hazard. Mater.*, vol. 404, p. 124191, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124191.
- [12] S. Dutta, B. Gupta, S. K. Srivastava, and A. K. Gupta, "Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review," *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 14, pp. 4497–4531, Jul. 2021, doi: 10.1039/D1MA00354B.
- [13] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, and Y. Liu, "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review," *Environ. Pollut.*, vol. 252, pp. 352–365, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.
- [14] S. Samsami, M. Mohamadizani, M.-H. Sarrafzadeh, E. R. Rene, and M. Firoozbahr, "Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 143, pp. 138–163, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.05.034.
- [15] S. S. Emmanuel, A. A. Adesibikan, O. D. Saliu, and E. A. Opatola, "Greenly biosynthesized bimetallic nanoparticles for ecofriendly degradation of notorious dye pollutants: A review," *Plant Nano Biol.*, vol. 3, p. 100024, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.plana.2023.100024.
- [16] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, and A. Posyniak, "Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 717, p. 137222, May 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222.
- [17] R. O. Alves de Lima, A. P. Bazo, D. M. F. Salvadori, C. M. Rech, D. de Palma Oliveira, and G. de Aragão Umbuzeiro, "Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source," *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.*, vol. 626, no. 1, pp. 53–60, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.mrgentox.2006.08.002.

- 
- [18] S. Rafaqat, N. Ali, C. Torres, and B. Rittmann, “Recent progress in treatment of dyes wastewater using microbial-electro-Fenton technology,” *RSC Adv.*, vol. 12, no. 27, pp. 17104–17137, 2022, doi: 10.1039/D2RA01831D.
- [19] A. Fareed, H. Zaffar, M. Bilal, J. Hussain, C. Jackson, and T. A. Naqvi, “Decolorization of azo dyes by a novel aerobic bacterial strain *Bacillus cereus* strain ROC,” *PLOS ONE*, vol. 17, no. 6, p. e0269559, Jun. 2022, doi: 10.1371/journal.pone.0269559.
- [20] K. Vikrant *et al.*, “Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges,” *Bioresour. Technol.*, vol. 253, pp. 355–367, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.029.
- [21] B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, “Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms,” *Biotechnol. Res. Innov.*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.biori.2019.09.001.
- [22] C.-Z. Liang, S.-P. Sun, F.-Y. Li, Y.-K. Ong, and T.-S. Chung, “Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration,” *J. Membr. Sci.*, vol. 469, pp. 306–315, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.06.057.
- [23] K. L. Yeap, T. T. Teng, B. T. Poh, N. Morad, and K. E. Lee, “Preparation and characterization of coagulation/flocculation behavior of a novel inorganic–organic hybrid polymer for reactive and disperse dyes removal,” *Chem. Eng. J.*, vol. 243, pp. 305–314, May 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.01.004.
- [24] A. J. Jadhav and V. C. Srivastava, “Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon,” *Chem. Eng. J.*, vol. 229, pp. 450–459, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.06.021.
- [25] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, “A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches,” *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 351–366, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
- [26] A. Asghar, A. A. Abdul Raman, and W. M. A. Wan Daud, “Advanced oxidation processes for *in-situ* production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 87, pp. 826–838, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.09.010.

- 
- [27] C. Tan, B. Xiang, Y. Li, J. Fang, and M. Huang, "Preparation and characteristics of a nano-PbO<sub>2</sub> anode for organic wastewater treatment," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 1, pp. 15–21, 2011.
- [28] A. G. Gutierrez-Mata *et al.*, "Recent overview of solar photocatalysis and solar photo-Fenton processes for wastewater treatment," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2017, 2017, Accessed: May 08, 2024. [Online]. Available: <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2017/8528063/abs/>
- [29] A. V. Vorontsov, "Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design," *J. Hazard. Mater.*, vol. 372, pp. 103–112, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.033.
- [30] M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, and E. Murad, "Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review," *Clay Miner.*, vol. 47, no. 3, pp. 285–302, Sep. 2012, doi: 10.1180/claymin.2012.047.3.01.
- [31] P. V. Nidheesh, "Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 51, pp. 40552–40577, 2015, doi: 10.1039/C5RA02023A.
- [32] S.-S. Lin and M. D. Gurol, "Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 10, pp. 1417–1423, May 1998, doi: 10.1021/es970648k.
- [33] L. Ju, Z. Chen, L. Fang, W. Dong, F. Zheng, and M. Shen, "Sol–Gel Synthesis and Photo-Fenton-Like Catalytic Activity of EuFeO<sub>3</sub> Nanoparticles," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 10, pp. 3418–3424, Oct. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04522.x.
- [34] Y. Nie, L. Zhang, Y.-Y. Li, and C. Hu, "Enhanced Fenton-like degradation of refractory organic compounds by surface complex formation of LaFeO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *J. Hazard. Mater.*, vol. 294, pp. 195–200, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.03.065.
- [35] K. Rusevova, R. Köferstein, M. Rosell, H. H. Richnow, F.-D. Kopinke, and A. Georgi, "LaFeO<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub> perovskites as nanocatalysts for contaminant degradation in heterogeneous Fenton-like reactions," *Chem. Eng. J.*, vol. 239, pp. 322–331, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.11.025.
- [36] W. Luo, L. Zhu, N. Wang, H. Tang, M. Cao, and Y. She, "Efficient Removal of Organic Pollutants with Magnetic Nanoscaled BiFeO<sub>3</sub> as a Reusable

- 
- Heterogeneous Fenton-Like Catalyst,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 5, pp. 1786–1791, Mar. 2010, doi: 10.1021/es903390g.
- [37] N. Wang, L. Zhu, M. Lei, Y. She, M. Cao, and H. Tang, “Ligand-Induced Drastic Enhancement of Catalytic Activity of Nano-BiFeO<sub>3</sub> for Oxidative Degradation of Bisphenol A,” *ACS Catal.*, vol. 1, no. 10, pp. 1193–1202, Oct. 2011, doi: 10.1021/cs2002862.
- [38] S. Kharbanda, N. Dhanda, A.-C. A. Sun, A. Thakur, and P. Thakur, “Multiferroic perovskite bismuth ferrite nanostructures: A review on synthesis and applications,” *J. Magn. Magn. Mater.*, p. 170569, 2023.
- [39] K. Pan *et al.*, “Oxygen vacancy mediated surface charge redistribution of Cu-substituted LaFeO<sub>3</sub> for degradation of bisphenol A by efficient decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 389, p. 122072, May 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122072.
- [40] T. T. N. Phan, A. N. Nikoloski, P. A. Bahri, and D. Li, “Heterogeneous photo-Fenton degradation of organics using highly efficient Cu-doped LaFeO<sub>3</sub> under visible light,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 61, pp. 53–64, May 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.11.046.
- [41] T. Soltani and B.-K. Lee, “Enhanced formation of sulfate radicals by metal-doped BiFeO<sub>3</sub> under visible light for improving photo-Fenton catalytic degradation of 2-chlorophenol,” *Chem. Eng. J.*, vol. 313, pp. 1258–1268, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.11.016.
- [42] T. Cadenbach, L. Lascano, C. C. Vera, K. Vizuite, and A. Debut, “Size-tunable fabrication of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles with enhanced visible-light photocatalytic activity using a facile co-precipitation method,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 10, p. 105034, 2019.
- [43] E. Švara Fabjan, R. Cerc Korošec, K. Šifrer, A. Sever Škapin, and R. Martínez-Máñez, “SBA-15 mesoporous particles with adsorbed cresol red dye and functionalized with 3-aminopropyl groups: Materials properties and dye release studies,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 368, p. 113008, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.micromeso.2024.113008.
- [44] N. Seraghni, I. Ghoul, I. Lemmize, A. Reguig, N. Debbache, and T. Sehili, “Use of oxalic acid as inducer in photocatalytic oxidation of cresol red in aqueous

- 
- solution under natural and artificial light,” *Environ. Technol.*, vol. 39, no. 22, pp. 2908–2915, Nov. 2018, doi: 10.1080/09593330.2017.1369580.
- [45] C. Rottman, G. Grader, Y. De Hazan, S. Melchior, and D. Avnir, “Surfactant-Induced Modification of Dopants Reactivity in Sol–Gel Matrixes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 37, pp. 8533–8543, Sep. 1999, doi: 10.1021/ja991269p.
- [46] D. Heger, J. Klánová, and P. Klán, “Enhanced Protonation of Cresol Red in Acidic Aqueous Solutions Caused by Freezing,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 3, pp. 1277–1287, Jan. 2006, doi: 10.1021/jp0553683.
- [47] L. Mammeri, T. Sehili, S. Belaidi, and K. Djebbar, “Heterogeneous photodegradation of 1-naphthol with natural iron oxide in water: influence of oxalic acid,” *Desalination Water Treat.*, vol. 54, no. 8, pp. 2324–2333, May 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.899928.
- [48] N. Seraghni, I. Ghouil, I. Lemmize, A. Reguig, N. Debbache, and T. Sehili, “Use of oxalic acid as inducer in photocatalytic oxidation of cresol red in aqueous solution under natural and artificial light,” *Environ. Technol.*, vol. 39, n°. 22, pp. 2908–2915, Nov. 2018, doi: 10.1080/09593330.2017.1369580.
- [49] W. Remache *et al.*, “An efficient green photo-Fenton system for the degradation of organic pollutants. Kinetics of propranolol removal from different water matrices,” *J. Water Process Eng.*, vol. 46, p. 102514, 2022.
- [50] S. Wei, L. Liu, H. Li, J. Shi, Y. Liu, and Z. Shao, “Photodecolourization of orange II with iron corrosion products and oxalic acid in aqueous solution,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 417, pp. 253–258, 2012.
- [51] B. Sulzberger and H. Laubscher, “Reactivity of various types of iron (III)(hydr)oxides towards light-induced dissolution,” *Mar. Chem.*, vol. 50, no. 1–4, pp. 103–115, 1995.
- [52] M. E. Benssassi *et al.*, “Removal of paracetamol in the presence of iron (III) complexes of glutamic and lactic acid in aqueous solution under NUV irradiation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 261, p. 118195, 2021.
- [53] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and 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,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 2, pp. 513–886, Apr. 1988, doi: 10.1063/1.555805.

---

## Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'efficacité de la photodégradation du rouge de crésol (RC), un colorant triphénylméthane cationique, par un système Like-Photo-Fenton hétérogène à base de ferrite de bismuth (BFO) et d'acide oxalique (Ox) sous irradiation  $UV_A$ .

Le BFO ou l'Ox seuls se sont révélés incapables de dégrader le RC sous irradiation  $UV_A$  (9,68 % et 15,13 % après 120 minutes d'irradiation, respectivement) ; par ailleurs, la dégradation du RC a été quasiment obtenue par le système BFO/Ox/NUV (88,44 %), ce qui impliquait la création du complexe Fe(III)-Oxalate dissous. Nous avons étudié la cinétique de la dégradation dans une large gamme de conditions expérimentales afin de déterminer l'influence de quelques paramètres tels que la concentration initiale de l'acide oxalique, de la quantité de BFO et de la concentration des colorants. Une vitesse de dégradation optimale a été obtenue avec 1 mM d'acide oxalique et  $0,05 \text{ g.L}^{-1}$  de BFO. Les expériences de piégeage chimique indiquent que le radical hydroxyle ( $HO\cdot$ ) joue un rôle majeur dans la photodégradation du RC. Ces résultats démontrent que le  $BiFeO_3$  peut être utilisé comme un efficace catalyseur dans le process Like-Photo-Fenton, et construit une approche efficace pour traités des eaux usées.

**Mots clés :** Ferrite de bismuth, acide oxalique, rouge crésol, radical hydroxyle, Fenton hétérogène.

## ملخص

في هذا العمل ركزنا على كفاءة التحلل الضوئي للكريسول الأحمر (CR)، وهو صبغة ثلاثي فينيل الميثان الموجبة في نظام غير متجانس يشبه الفنتون الضوئي مع فريت البزموت (BFO) وحمض الأكساليك (Ox) تحت الأشعة فوق البنفسجية. في البداية تم تصنيع محفز BFO عن طريق عملية الترسيب. تبين أن BFO أو Ox بمفرده غير قادر على تحلل CR تحت الأشعة فوق البنفسجية (9.68% و 15.13% بعد 120 دقيقة من الإشعاع، على التوالي)؛ ومن ناحية أخرى، تحقق تحلل CR عملياً بواسطة نظام BFO/Ox/NUV، والذي تضمن تكوين أوكسالات الحديد المذاب. تم تقييم الملامح الحركية في ظل مجموعة واسعة من الظروف التجريبية من أجل تقييم تأثيرات كالتركيز الأولي لحمض الأكساليك وكمية الحامض الثنائي الفينيل البيرفلوروكتاني وتركيز الأصباغ. تم تحقيق معدل تحلل ممتاز مع 1 من حمض الأكساليك و 0.05 من BFO. تشير تجارب الكبح الكيميائي إلى أن جذر الهيدروكسيل له دور رئيسي في تحلل حمض الأكساليك. تُظهر هذه النتائج أن المحفز الشبيه بالفنتون الضوئي  $\text{BiFeO}_3$  قد يكون نهجاً فعالاً لمعالجة مياه الصرف الصحي.

**الكلمات المفتاحية:** فريت البزموت، حمض الأكساليك، حمض الأكساليك، الكريسول الأحمر، جذر الهيدروكسيل الجذري، الفنتون غير المتجانس.

---

## Abstract

In this work, we focus on the photodegradation efficiency of cresol red (CR), a cationic triphenylmethane dye, in the heterogeneous photo-Fenton-like system with bismuth ferrite (BFO) and oxalic acid (Ox) under NUV irradiation. The BFO catalyst was initially synthesized by a co-precipitation process. BFO or Ox alone was found to be unable to degrade R under NUV irradiation (9.68% and 15.13 % after 120 min of irradiation, respectively); on the other hand, CR degradation was practically achieved by the BFO/Ox/NUV system (88.44%), which involved the creation of dissolved Fe-Oxalate. Kinetic profiles were evaluated under a wide range of experimental conditions in order to assess the effects of the initial concentration of oxalic acid, amount of BFO, and concentration of dyes. Excellent degradation rate was achieved with 1 mM of oxalic acid and 0.05 g.L<sup>-1</sup> of BFO. Chemical probe experiments indicates that hydroxyl radical (HO.) has major role for RC degradation. These results demonstrate that BiFeO<sub>3</sub> photo-Fenton-like catalyst may be an efficient approach for remediation of wastewater.

**Key words:** Bismuth ferrite, Oxalic acid, Cresol red, Hydroxyl radical, Heterogeneous Fenton.