## DEGRADATION DU 2,6-DIMETHYLPHENOL PAR LES DEUX PROCEDES FENTON (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) ET PHOTOFENTON (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV)

Reçu le 06/02/2008 - Accepté le 15/06/2008

#### Résumé

la dégradation du 2,6-diméthylphénol (concentration initiale de  $5 \times 10^{-4}$  M) un des dérivés phénolique utilisé comme intermédiaire dans la fabrication de plusieurs produits industriels comme les résines, les antioxydants, les désinfectants et les vernis a été étudiée par les deux procédés Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) et photo-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup> /UV). Les réactions ont été réalisé avec les rapports  $[H_2O_2]_0$  /  $[Fe^{2+}]_0 = 0.5$ , 1 et 2, la concentration du 2,6-DMP étant identique à celle de  $Fe^{2+}$  (5x10<sup>-4</sup> M). Le taux d'abattement du 2,6-DMP est de 46 %, 68 % et 80 % pour les rapports 0,5, 1 et 2 respectivement avec le réactif de Fenton. Cependant nous avons remarqué une accélération de la disparition du 2,6-DMP par irradiation du réactif de Fenton à 365 nm qui est attribuée à la production supplémentaire de radicaux HO<sup>•</sup>. Cette production résulte de la photoréduction des ions ferriques formés dans l'étape antérieure de décomposition de H2O2 par les ions ferreux (réaction de Fenton). L'irradiation du réactif de Fenton à 254 nm et à 365 nm a montré une dégradation totale du 2,6-DMP à 365 nm, alors qu'a 254 nm le taux d'abattement est de 50 % au bout de 20 minutes d'irradiation et atteint un pallier à cause de la consommation totale de  $H_2O_2$ . La cinétique de disparition du 2,6-diméthylphénol a été suivie par HPLC ou un nombre d'intermédiaires a été détectés et un mécanisme réactionnel est proposé.

Mots clés: 2,6-diméthylphénol, radicaux hydroxyle, dégradation, Fenton, photoFenton, mécanisme réactionnel.

#### Abstract

The degradation of 2,6-dimethylphenol (with initial concentration of  $5 \times 10^{-4}$  M) one of the derivatives phenolic used like intermediary in the manufacture of several industrial products like the resins, antioxidants, the disinfecting and varnishes was studied by the two processes Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) and photo-Fenton ( $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$ ). The reactions were carried out with the reports/ratios  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 = 0.5$ , 1 and 2, the concentration of the 2,6-DMP being identical to that of  $Fe^{2+}$  (5x10<sup>-4</sup> M). The rate of abatement of the 2,6-DMP is 46 %, 68 % and 80 % for reports/ratios 0.5, 1 and 2 respectively with Fenton reagent. However we noticed an acceleration of the disappearance of the 2,6-DMP by irradiation of the Fenton reagent at 365 nm which is allotted to the additional production of radicals HO<sup>•</sup>. This production results from the photoreduction of the ferric ions formed in the former stage of decomposition of  $H_2O_2$  by the ferrous ions (Fenton reaction). The irradiation of Fenton reagent at 254 nm and 365 nm showed a total degradation of the 2,6-DMP at 365 nm, whereas at 254 nm the rate of abatement was 50 % at 20 minutes of irradiation and reached a plateau because of the overall consummation of H2O2. The kinetics of disappearance of the 2,6-dimethylphenol was followed by HPLC or a number of intermediaries was detected and a reactional mechanism is proposed.

Keywords: 2,6-dimethylphenol, radical hydroxyl, degradation, Fenton, photoFenton, reactional mechanism

S. BELAIDI\* S. ALIOUCHE T. SEHILI K. DJEBBAR

Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement, Faculté des Sciences Exactes. Université Mentouri Constantine. \*E-mail : belaidi sihem@yahoo.fr

ملخص

الكلمات المفتاحية : 2,6-diméthylphéno ، الجدور الهيدروكسيلية، الهدم ، مفاعل فانتون، ومفاعل فانتون الصوئي

#### **I-INTRODUCTION**

es diméthylphénols sont des sous-produits des processus de conversion de charbon, tels que la carbonisation, l'hydrogénation directe, ou l'extraction et constituent ainsi des composants des rejets de cette industrie.

Les recherches entreprises jusqu'à présent ont permis de mettre en évidence la nuisance des phénols et des dérivés phénoliques pour l'environnement aquatique. Et plusieurs voies de traitements ont été proposées. Cependant peu de travaux ont traité la dégradation du sixième isomère, le 2,6-dimethylphenol (2,6-xylenol).

Une nouvelle alternative pour le traitement des polluants organiques toxiques présents dans les eaux usées sont les procédés d'oxydation avancés (POAs) qui produisent les radicaux hydroxyle en quantité suffisante pour oxyder la majorité des produits organiques **[1-2]**. Le POA le plus utilisé est le procédé de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ). Les avantages de ce procédé sont sa capacité de convertir une large gamme des polluants en produits inoffensifs ou biodégradables et le fait que ses réactifs sont relativement bon marché et environnementalement bénin **[3]**.

Le réactif de Fenton est formé à partir de la combinaison du fer (II) et du peroxyde d'hydrogène [4]. Le réactif de Fenton ( $Fe^{2+} + H_2O_2$ ) est une source de radicaux hydroxyle. Le mécanisme proposé par Haber et Weiss [5] admet comme première étape l'action du fer(II) sur le peroxyde d'hydrogène :

$$Fe^{2^{+}} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3^{+}} + HO' + OH^{-}$$
(I-1)  
k= 55 M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> [6]

Pour mieux expliquer ce mécanisme, Barb *et coll*. ont proposé une séquence de réactions [7]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + H_2O$$
 (I-2)

$$Fe^{2+} + HO^{-} \longrightarrow Fe^{3+} + HO^{-}$$
 (I-3)

 $H_2O_2 + HO \longrightarrow HO_2 + H_2O$  (I-4)

$$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O + O_2 + HO^{\bullet}$$
 (I-5)

$$\operatorname{Fe}^{2_+} + \operatorname{HO}_2^{\bullet} \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3_+} + \operatorname{HO}_2^{\bullet} \xleftarrow{\operatorname{H}^+} \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2$$
 (I-6)

$$\operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{HO}_{2}^{\bullet} \longrightarrow \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{H}^{+} + \operatorname{O}_{2}$$
 (I-7)

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+$$
 (I-8)

Les radicaux hydroxyle formés se caractérisent par leur grande réactivité et leur faible sélectivité et par conséquent, ils réagissent avec de nombreux composés organiques. Il faut noter que les meilleurs résultats de l'oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton, ont été obtenus à des pH acides **[8, 9, 10]**.

La dégradation des polluants organiques par le procédé de Fenton a pu être sensiblement accélérée en présence de la lumière UV, ce procédé est appelé photo-Fenton  $(H_2O_2/Fe^{2+}/UV)$ .

### II- DETAILS EXPERIMENTAUX II-1 Réactifs

Nous avons utilisé les produits commerciaux suivants :

- 2,6-diméthylphénol (2,6-xylenol), Reidel-de Haën, 99,5 %
- Peroxyde d'hydrogène, Labosi, 30 %,
- Sel de Mohr  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$ , Labosi, 99 %

Pour l'analyse des produits :

- Méthanol, qualité chromatographique, Carlo Erba Reagenti
- Eau bidistillée et filtrée.

#### **II-2 Procédures**

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée et filtrée sur filtre millipore (0.45  $\mu$ m). Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA instruments » équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH = 4, pH = 7, et pH = 10).

Les réactions de photo-Fenton ont été entreprises dans un dispositif d'irradiation qui est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur du quel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de 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. Le réacteur, en Pyrex est muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique. Les réactions de Fenton ont été aussi entreprises dans le même dispositif mais dans une obscurité absolue.

Les échantillons sont prélevés à différents temps de réaction, ils sont filtrés et analysés par HPLC (chromatographie liquide à haute performance) de type Perkin Elmer.

#### **III- RESULTATS ET DISCUSSION**

## III-1 Oxydation du 2,6-DMP par le réactif de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ )

L'oxydation du 2,6-DMP par le réactif de Fenton  $(H_2O_2/Fe^{2+})$  a été réalisée à l'obscurité, avec des concentrations initiales ([2,6-DMP]=  $5x10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>; [fer(II)]=  $5x10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), nous avons fait varier la concentration de  $H_2O_2$  de 2, $5x10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> délimitant ainsi différents rapports  $[H_2O_2]_0$  /  $[Fe^{2+}]_0$ . L'ajout des réactifs ( $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ), à la solution contenant le polluant se fait l'un immédiatement après l'autre, l'addition du deuxième réactif déterminant le temps t = 0

de la réaction. Le pH initial des solutions est dans tous les cas égal à 3.

#### Etude cinétique

La dégradation du 2,6-DMP avec le réactif de Fenton a été réalisé avec les rapports  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 = 0,5, 1$  et 2. La concentration du 2,6-DMP étant identique à celle de Fe<sup>2+</sup> qui est égale à  $5x10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. La cinétique de disparition du 2,6-DMP est représentée sur la Figure III-1. Les courbes de dégradation ont la même allure après environ 20 minutes d'agitation à l'obscurité, elles atteignent un palier correspondant à un taux d'abattement du 2,6-DMP de 46 %, 68 % et 80 % pour les rapports 0,5, 1 et 2 respectivement. De ce fait, on déduit que le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé avant l'oxydation totale du 2,6-DMP par le réactif de Fenton.



**Figure III-1 :** Cinétique de disparition du 2,6-DMP par le réactif de Fenton à différents rapports de  $[H_2O_2]_0$   $[Fe^{2+}]_0$ 

On note que la vitesse d'oxydation du 2,6-DMP par le réactif de Fenton est très rapide. Elle s'arrête pratiquement après 20 minutes de réaction. Cela est dû à la rapidité de la réaction de décomposition du  $H_2O_2$  et à la forte réactivité des radicaux hydroxyle de la réaction (eq I-1). EL Hayek *et coll.* [11] ont démontré que la présence des composés organiques dans le mélange réactionnel augmente la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

# III-2 Oxydation du 2,6-DMP par le réactif de photo-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ )

Bien que le réactif de Fenton soit un oxydant très performant, son pouvoir d'oxydation est renforcé par la lumière. Le procédé associant le réactif de Fenton à la lumière (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup> /UV) est connu sous le nom de photo-Fenton. Les mêmes rapports de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> / [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> =0,5, 1 et 2 sont utilisés avec des concentrations de [2,6-DMP]<sub>0</sub> = [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 5x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Les solutions sont irradiées à 365 nm.

#### Etude cinétique

La Figure III-2 montre que la disparition du substrat est plus rapide lorsque le réactif de Fenton est couplé à la lumière. On note par ailleurs, que pour un rapport  $[H_2O_2]_0$ /  $[Fe^{2+}]_0 = 2$  l'abattement du 2,6-DMP est de 100% pour ce procédé alors qu'il est de 80% à l'obscurité.



**Figure III-2 :** Cinétique de disparition du 2,6-DMP par le réactif de photo-Fenton à différents rapports de  $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$  à 300 nm<  $\lambda$  <450 nm.

Les vitesses initiales de disparition du 2,6-DMP à différents rapports pour les deux procédés  $H_2O_2$  /  $Fe^{2+}$ ;  $H_2O_2$ /  $Fe^{2+}$  /UV sont représentées sur le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Vitesses initiales de disparition 2,6-DMP

| $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ | $V_0 (H_2O_2 / Fe^{2+})$<br>(mol.L <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> ) | $V_0 (H_2O_2/Fe^{2+})/UV (mol.L^{-1}.mn^{-1})$ |
|----------------------------|--|--|
| 0,5                        | 1,8x10 <sup>-5</sup>   | 2,4x10 <sup>-5</sup>                           |
| 1                          | 2,9x10 <sup>-5</sup>   | 3,7x10 <sup>-5</sup>                           |
| 2                          | 3,8x10 <sup>-5</sup>   | 4,6x10 <sup>-5</sup>                           |
| 1.00/                      | 1 577 0 1 (577 2+  |  |

à différents rapports de  $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$  pour les deux procédés Fenton et photo-Fenton.

L'accélération de la disparition du 2,6-DMP par irradiation du réactif de Fenton peut être attribuée à la production supplémentaire de radicaux HO<sup>•</sup>. Cette production résulte en premier lieu de la photoréduction des ions ferriques formés dans l'étape antérieure de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les ions ferreux (réaction de Fenton (eq I-1)) **[12, 13]**:

Réaction de Fenton :

Photo-réduction du fer (III) :

$$Fe^{3+}$$
 hv  $Fe^{2+}$  + HO' (III-1)

Les ions ferriques et leurs complexes absorbent en effet dans l'UV et une partie du visible. En conséquence, l'irradiation dans ces domaines de longueurs d'ondes contribue à l'accélération de la décomposition du substrat. Le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyle par irradiation des complexes de fer(III) diminue cependant avec l'augmentation de la longueur d'onde. Il est de 0,14 à 313 nm et 0,017 à 360 nm **[14]**.

En plus de la production des radicaux  $HO^{\bullet}$ , la photoréduction des ions ferriques s'accompagne de la régénération des ions ferreux. Ces derniers vont induire la décomposition de nouvelles molécules de  $H_2O_2$ , en initiant ainsi une nouvelle réaction de Fenton et assurant le développement d'un cycle catalytique dans lequel la production de radicaux  $HO^{\bullet}$  est renforcée.

# III-3- COMPARAISON DES PROCEDES $H_2O_2$ / 254 nm, $H_2O_2$ / Fe<sup>2+</sup>, $H_2O_2$ / Fe<sup>2+</sup> / 254 nm ET $H_2O_2$ / Fe<sup>2+</sup> / 365 nm

La Figure III-3 permet de comparer les cinétiques de dégradation du 2,6-DMP par les quatre procédés.



**Figure III-3 :** Cinétiques de disparition du 2,6-DMP par différents systèmes :

Fenton ; Photo-Fenton à 365 nm ; Photo-Fenton à 254 nm et  $H_2O_2$  / 254 nm.

Les rapports de  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$  pour le système Fenton et les deux systèmes photo-Fenton à  $\lambda = 254$  nm et  $\lambda = 365$  nm sont égale à 2 avec  $[2,6\text{-DMP}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 5x10^{-4}$ <sup>4</sup>mol.L<sup>-1</sup>, la concentration du  $H_2O_2$  pour les quatre systèmes est égale à  $10^{-3}$  mlo.L<sup>-1</sup>.

Comme il apparaît sur la Figure III-3, la dégradation du 2,6-DMP par le réactif de photo-Fenton à 365 nm est nettement plus rapide. Ceci est due à la voie supplémentaire de production des radicaux hydroxyle qui sont photogénérés par excitation des ions ferriques obtenu lors de la décomposition du  $H_2O_2$  par le fer(II) (eq.I-1). En plus de La photoréduction des ions ferriques en ions ferreux et plus précisément les espèces monomères  $Fe(OH)^{2+}$  possédant une bande d'absorption centrée à 297

nm, sont susceptible d'absorber la lumière à 365 nm, (eq III-1).

La cinétique de disparition du 2,6-DMP par le procédé de photo-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/254 nm) présente un taux d'abattement de 50 % au bout de 20 minutes d'irradiation et atteint un pallier à cause de la consommation totale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'élément essentiel de cette disparition au bout de 20 minutes est la présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui oxyde le Fe<sup>2+</sup> et qui peut se photolyser à 254 nm pour générer des HO<sup>•</sup>.

$$H_2O_2$$
 hv 2 HO' (III-2)

#### **III-4 ETUDE ANALYTIQUE ET MECANISME REACTIONNEL**

L'oxydation du 2,6-DMP par le réactif de Fenton et photo-Fenton conduit à la formation d'intermédiaires hydroxylés et oxydés : La 2,6-diméthylbenzoquinone (P<sub>3</sub>) apparaît comme produit majoritaire Figure III-4.



**Figure III-4 :** Chromatogramme d'une solution du 2,6-DMP  $(5x10-4 \text{ mol.L}^{-1})$  irradiée à 365 nm lors du procédé de photo-Fenton,

MeOH / H<sub>2</sub>O: 50 / 50, Flux: 1mL.mn<sup>-1</sup>,  $\lambda_{détection} = 270$  nm.

Plusieurs auteurs ont démontré que la réaction primaire de l'oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton passe par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles [15, 11, 16]. L'action des radicaux hydroxyle sur le 2,6-DMP conduit à la formation d'un adduit radicalaire. Tersian et coll. [17] ont étudié l'attaque du 2,6-DMP par deux radicaux hydroxyle en radiolyse pulsée ils ont mis évidence la formation du radical 2.6en diméthylphénoxyle à partir de l'adduit 2,6-DMP par élimination de l'eau.



A partir de ce radical, nous pouvons décrire la formation des différents photoproduits.



#### CONCLUSION

Nous avons noté que :

- La vitesse et le taux d'oxydation du 2,6-DMP par le réactif de Fenton et de photo-Fenton dépendent du rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> / [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>, plus le rapport est élevé plus le taux d'oxydation est grand.
- La dégradation du 2,6-DMP est plus rapide par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup> /UV que par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup>.
- L'oxydation du 2,6-DMP par les deux procédés :  $H_2O_2$  / Fe<sup>2+</sup> et  $H_2O_2$ / Fe<sup>2+</sup> /UV conduit à la formation de la 2,6-diméthylbenzoquinone comme produit majoritaire.
- Le procédé  $H_2O_2$ / Fe<sup>2+</sup> /UV à 365 nm est plus efficace qu'à 254 nm à cause de la consommation très rapide de  $H_2O_2$  à 254 nm.

#### REFERENCES

[1] Daneshvar N., Salari D. et Khataee A.R, Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, J. Photochem. Photobiol. A **157** 111–116 (2003).

[2] Lukes P., Water Treatment by pulsed streamer corona discharge, Institute of Plasma Physics ASCR, Prague, Czech Republic, (2001).

[3] Tarr M.A., Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation, in: M.A. Tarr (Ed.), Chemical degradation methods for wastes and pollutants – environmental and industrial applications, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 165–200 (2003).

[4] Fenton H.J.H.; J. Chem. Soc., 65, 899 (1949).

**[5]** Haber F. et Weiss J.; *Proceeding of the Royal Society, A* **147**, 332-351 (1934).

[6] Buxton G.U., Greestock C.L., Helman W.P. et Ross A.B.; J. Phys. Chem., 17, 2, 513-886 (1988).

[7] Barb G.W., Baxendale J.H., Goerge P. et Hargrave K.R.; *Nature*, **163**, 692-694 (1949).

[8] Heinsenhauer H.R.; *J. Water Poll. Control Fed.*, **36**, **9**, 1116-1128 (1964).

[9] Keating E.J., Brown R.A. et Greenberg E.S.; Proc. 33th Ind. Waste Conf. Purdue Univ., 464-470 (1978).

[10] Sedlaket L.D. et Andrew W.A.; *Environ. Sci. Technol.*, 25, 4, 777-782 (1991).

[11] Al-Hayek N.; Thèse de Doctorat, Univ. de Poitiers,  $n^{\circ}$  408 (1985).

[12] Langford C.H. et Caray J.H., *J.Chem*, 53, 2430-2435 (1975).

[13] Faust B.C. et Hoigné J., *Atmospheric Environment*, 24A, 79-89, (1990).

[14] Knight R.J. et Sylva R.N., J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 779, (1975).

[15] Kouachi N. et Sehili T.; *Technol. Environ. Chem.*, 68, 141-157 (1999).

[16] Tanger W. Z. et Huang C.P., *Hazardous. Ind. Wastes*, 26, 212-220, (1994).

[17] Terzian R., Serpone N. et Fox M. A., J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 90, 125, (1995).