

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre:.....
Série:.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORA D'ETAT

Thème

Phototransformation de tensioactifs anioniques induite par les sels de fer (III)
en solution aqueuse

**Par
Debbache NADRA**

Soutenu le : / / 2005

Rapporteur :

Djebbar.k

Univ. Mentouri Constantine

I.INTRODUCTION	1
II. Etude bibliographique	
II.1.Le Fer dans l'environnement : Propriétés Photochimique	3
II.1.1.Le fer dans les eaux naturelles.....	3
II.1.2.Hydrolyse des sels ferriques	4
II.1.3.Spéciation des espèces de Fer(III)	5
II.1.4.Propriétés spectrales des complexes aqueux de Fer(III)	8
II.1.5.Propriétés photochimiques des complexes aqueux de Fe(III)	9
II.1.6.Photodégradation avec les Oxydes de fer	9
II.1.7.Dégradation de composés organiques photoinduite par des complexes de Fer(III)	10
II.1.8.Rôle du Fer(II) dans les mécanismes de dégradation	11
II.2.Les détergents et leur impact sur l'environnement	11
II.2.1.Les tensioactifs	12
II.2.2.Propriétés	14
II.2.3.Les adjuvants	14
II.2.4.Nuisances	14
II.2.5.Méthodes physico-chimiques d'analyse des tensioactifs	14
II.2.6.Procédés d'élimination des tensioactifs	15
III.Techniques expérimentales	16
III.1.Réactifs utilisés	16
III.2.Préparation des solutions	16
III.3.Dispositifs d'irradiation	17
III.4.Méthodes d'analyse	17
III.5.Démarche expérimentale	17
IV. Résultats	17
IV. A. Le comportement du Fer(III) en solution aqueuse	18
-Propriétés spectrales	18
-Vieillessement des solutions de Fer(III)	20
-Comportement des solutions de Fer(III) sous irradiation	23
IV. B. Caractérisation des différents surfactants étudiés EBS-OBS-DBS	24
-Propriétés physico-chimiques	

	26
-Propriétés spectrales	26
-Caractérisation par chromatographie liquide	26
IV. C. Etude thermique du mélange LAS-Fer(III)	27
C.I. Etude thermique du système EBS-Fer(III) en solution aqueuse	29
Etude par spectroscopie d'absorption UV-Visible	30
Etude cinétique	33
a) Disparition de EBS	33
b) Formation du Fer(II)	34
C.II. Etude thermique du système OBS-Fer(III) en solution aqueuse	36
Influence du pH	36
Etude du système OBS-Fer(III) par spectroscopie d'absorption UV-Visible	36
Etude analytique du système OBS-Fe(III)	37
-Effet de la concentration en Fer(III)	37
-Rôle de l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	38
-Effet de la concentration en OBS	38
-Influence de l'isopropanol et l'oxygène	38
-Modélisation cinétique de la disparition de OBS.....	38
C.III. Etude du précipité formé dans le mélange OBS-Fer(III)	40
-Analyse aux rayons X	41
-Analyse par spectrophotométrie infrarouge	41
-Analyse au microscope électronique à balayage MEB	42
IV. D. Etude photochimique du système LAS -Fer(III)	42
D.1 Etude photochimique du mélange EBS-Fer(III)	43
-Etude cinétique	43
-Effet de la longueur d'onde.....	43

- <i>Influence du pH</i>	45
-Influence du pourcentage de monomères	45
-Influence de la concentration initiale du substrat	46
-Influence de l'Oxygène	46
-Influence de l'isopropanol	46
Produits de dégradation de EBS	46
Minéralisation	48
D.2 Etude photochimique du mélange Fer(III)-OBS	48
Photo transformation de OBS sous excitation directe	48
Dégradation de OBS photoinduite par les complexes aqueux de Fer(III) ($\lambda = 365\text{nm}$)	49
Etude par spectroscopie d'absorption UV-Visible	49
Etude cinétique	49
-Influence du flux lumineux	49
-Influence de la concentration initiale du Fer(III)	50
-Influence du pourcentage de monomères	51
-Influence du pH	52
-Influence de la concentration de OBS	52
-Effet de l'oxygène	52
-Effet de l'isopropanol.....	53
Produits de dégradation.....	55
Minéralisation.....	55
Effet de la longueur d'onde d'irradiation	55
-Irradiation monochromatique du mélange OBS-Fer(III)	56
-Rendement quantique sous excitation à 365nm	58
-Produits de dégradation.....	60
D.3 Irradiation en lumière naturelle	60
Système EBS-Fe(III).....	61
Spectre UV-Visible	61
Cinétique de disparition.....	61
Produits de photodégradation naturelle	62
Minéralisation.....	63
Système OBS-Fe(III)	64

Spectre UV-Visible	66
Cinétique de disparition.....	66
-Influence de l'intensité lumineuse naturelle	66
-Influence du pourcentage de monomère	69
Produits de dégradation.....	71
Minéralisation	72
IV. E. Application au DBS	72
IV. E. 1 .Comportement thermique du mélange DBS-Fer(III)	74
Spectre UV-Visible du mélange DBS-Fer(III)	77
Cinétique de disparition.....	78
Comportement photochimique du mélange DBS-Fer(III)	81
IV. F. Effet du Fer(III) sur les molécules tensioactives étudiées: étude comparative	82
-Effet de la longueur de la chaîne sur la complexation	82
-Effet du Fer(III) sur la précipitation	83
a)Disparition de OBS	85
b)Répartition des espèces de Fer(III) dans un mélange OBS-Fer(III)	87
c)Evolution de la conductivité électrique du mélange	89
-Effet du Fer(III) sur le rédox observé	89
Conclusion générale	89

Introduction

L'utilisation intensive des détergents dans la vie quotidienne ainsi que dans l'industrie augmente grandement leur présence dans l'environnement. Conséquence directe de la vie moderne, la pollution par les détergents ménagers représente un cas typique de pollution multiple et généralisée du compartiment aquatique. L'usage des détergents lié à la croissance de la population augmente de plus en plus. Leur impact sur l'environnement est non négligeable que se soit dans le milieu marin ou dans les eaux de surface. Ainsi des millions de tonnes de produits de lessive vendus dans le monde se retrouvent déversés dans la nature.

Parmi les différents composants d'un détergent, les tensioactifs représentent une part importante. En effet la production mondiale des alkylbenzènesulfonates linéaires (**LAS**) avoisinait 2.8×10^6 tonnes en 1995. Ils forment avec le savon classique la plus grande masse de détergents anioniques utilisés. Le plus couramment utilisé est le dodécylbenzène sulfonate de sodium (**DBS**): entrant dans les formulations industrielles d'un grand nombre de produits d'entretien (dentifrices, savons, shampoings), il possède un pouvoir moussant important même dans les eaux dures.

La présence des LAS dans le milieu récepteur est à l'origine de la formation de mousse dans les cours d'eau et les barrages, entraînant en conséquence une prolifération d'écumes denses et stables à la surface des bassins d'aération et des clarificateurs ce qui constitue un ennui majeur pour le fonctionnement des stations d'épuration.

Des études réalisées sur leur écotoxicité ont montré que ces composés sont peu toxiques vis à vis des bactéries, des algues, des poissons et des autres organismes aquatiques, à condition que la concentration demeure inférieure à 3 mg.L^{-1} . Néanmoins leur accumulation implique une toxicité non négligeable présentant de ce fait, un réel danger pour l'environnement.

La biodégradation telle qu'elle a été définie par la norme AFNOR T73- 260, s'intéresse uniquement à la dégradation primaire, provoquée par les microorganismes, qui fait perdre à la molécule sa tensioactivité et son aptitude à être dosée par la méthode au bleu de méthylène. Donc même si on élimine les nuisances dues aux détergents dans le milieu, le problème reste posé quant aux nuisances causées par des métabolites dans le milieu naturel.

Des lacunes subsistent dans la législation, laquelle impose une biodégradation primaire de 90% des détergents rejetés dans les eaux. Malheureusement aucune surveillance n'est effectuée sur les composés intermédiaires formés, qui pourtant, peuvent être plus toxiques pour l'environnement.

La transformation des détergents par hydrolyse, conséquence de la participation des ions H^+ , OH^- ou encore celle de l'eau, aboutit à la fragmentation progressive des molécules par rupture des liaisons moléculaires mais elle est le plus souvent très lente sinon négligeable.

D'autres processus naturels tels que les réactions d'oxydoréduction, qui peuvent se produire dans le compartiment aquatique ou à la surface de composés solides (argile, oxyde métallique), conduisent également à la disparition du polluant.

Le traitement biologique est le traitement le plus répandu. En effet dans les installations de boues activées, le taux d'élimination varie entre 45 et 60%. Concernant les lits bactériens, le pourcentage d'élimination dans les eaux peu chargées est de 40 à 65% lorsque la concentration en détergent reste inférieure à 20 $mg.L^{-1}$.

Ces premiers résultats ont amené les chercheurs à concevoir des moyens plus efficaces pour l'élimination de ce type de molécules.

Le traitement des détergents par coagulation-floculation classique a donné des résultats plus ou moins satisfaisants; les rendements d'élimination avec le sulfate d'alumine, le plus utilisé dans les stations d'épurations, sont faibles (40%).

La recherche dans le domaine de traitement des eaux s'est fortement développée ces dernières décennies grâce aux techniques photochimiques. Elles sont mises en œuvre aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène et sont basées sur l'oxydation des micro-polluants par voie radicalaire. La dégradation photochimique de polluants peut être :

☉ **directe** si le polluant absorbe une partie de la lumière solaire qui va amorcer la dégradation.

☉ **induite** si d'autres composés présents dans le milieu absorbent la lumière solaire et interviennent dans le processus de dégradation du polluant. Cette transformation se fera soit par la production d'espèces réactives, soit par des processus de transfert d'énergie et/ou d'électron (photo transformation indirecte)

La phototransformation induite via la production d'espèces réactives fait souvent intervenir l'espèce radicalaire HO° capables d'oxyder de nombreux composés avec des constantes de vitesse élevées (10^7 - 10^{10} sec⁻¹).

Plusieurs travaux ont montré que la combinaison de la lumière UV -Visible et d'oxydants peuvent produire des espèces radicalaires capables de dégrader des polluants réfractaires. Ces techniques sont regroupées sous l'appellation « Procédés d'oxydation avancés (AOP's) ». Parmi les méthodes actuellement utilisées, nous pouvons citer : O₃/UV, H₂O₂/O₃//UV, V//UV, Fenton//UV. Par ailleurs d'autres procédés utilisant la lumière comme réactif ont également montré leur efficacité dans la production de radicaux HO°. Ces derniers pourraient être produits à partir de l'irradiation d'oxydes photoconducteurs tels que l'oxyde de titane, de Zinc, de solutions ferriques et d'acides humiques.

Les complexes aqueux de Fe(III) subissent une photolyse quand ils sont soumis à une irradiation de longueur d'onde supérieure à 300 nm, conduisant à la formation de Fe(II) et du radical hydroxyle. Cette entité est caractérisée par une très forte réactivité non sélective vis à vis de la majorité des substrats organiques.

Il existe un important recouvrement entre le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) et le spectre d'émission solaire. Donc l'utilisation du fer peut être envisagée comme une technique d'élimination des polluants organiques dans l'environnement avec le soleil comme source d'irradiation.

L'objectif essentiel de ce travail de recherche est de pouvoir appréhender le devenir des composés chimiques présents dans le compartiment aquatique lorsqu'ils subissent l'action couplée de la lumière solaire et d'espèces absorbantes telles que les complexes de Fe(III).

Afin d'avoir une vision réelle et complète de la phototransformation des produits utilisés, les aspects analytiques et mécanistiques ont été abordés. La détermination du rendement quantique de transformation est également indispensable pour évaluer l'efficacité de la réaction ainsi que la durée de vie du composé de départ.

L'identification des photo produits constitue une étape importante pour établir les mécanismes de photo dégradation des substrats.

Dans le cadre de cette recherche nous nous sommes d'abord intéressés à l'évolution à température ambiante et à l'abris de la lumière; l'aspect thermique dans le but de mieux comprendre l'interaction qui a lieu entre le Fer(III) et le tensioactif. Pour mettre en évidence l'effet de la chaîne sur cette interaction, trois molécules qui

diffèrent par la longueur de la chaîne hydrophobique ont été étudiées: Ethylbenzène sulfonate de Sodium (**EBS**), Octylbenzène sulfonate (**OBS**) de Sodium et dodécylbenzène sulfonate de Sodium(**DBS**).

La seconde partie de cette recherche a été consacrée à l'étude du comportement photochimique du système Fer(III)-tensioactifs. Nous avons d'abord étudié leur comportement sous irradiation directe, puis nous nous sommes intéressés à leur transformation photoinduite par les sels de Fer(III) en lumière artificielle et naturelle afin de nous rapprocher le plus possible des conditions environnementales .

Pour mettre en évidence l'efficacité des processus de dégradation étudiés comme voies possibles de dépollution propre du compartiment aquatique nous avons suivi la dégradation du substrat de départ jusqu'à sa minéralisation complète.

II-1- Le Fer dans l'environnement: Propriétés Photochimiques

Le fer appartient à la famille des métaux de transition, il est présent à l'état naturel sous plusieurs états d'oxydation principalement les états d'oxydation II (fer ferreux) et III (fer ferrique).

Le fer est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Le minéral ferrique le plus abondant est la pyrite FeS_2 , les autres principaux minerais sont l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 , les limonites $\text{FeO}(\text{OH})(n\text{H}_2\text{O})$ et la sidérite FeCO_3 .

Dans le milieu aquatique le fer est présent à différentes concentrations : dans les eaux de surface des océans, sa concentration est de l'ordre de 0,2 à 4 nmol.L^{-1} (I1) à l'opposé la concentration dans l'eau atmosphérique (brouillard et nuage) peut varier de 1 à 115 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ et peut atteindre une concentration de 400 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ dans les zones industrialisées (I2) .

Le fer dans les eaux naturelles

Le fer se trouve dans les eaux naturelles par dissolution des minerais ferriques par action du CO_2 et des substances humiques.

Les différentes formes du fer présentes dans les eaux naturelles dépendent du pH, du potentiel d'oxydoréduction et des composés complexant du fer présents dans l'eau.

Dans les eaux suffisamment oxygénées, le fer(III) est la forme la plus stable. La faculté du fer(II) et de fer(III) de s'oxyder et de se réduire de manière cyclique est un phénomène essentiel pour la chimie et la biologie du compartiment aquatique.

Dans le cycle du fer dans l'eau (figure1), l'oxydation de la matière organique est catalysée par le fer. Les hydroxydes de fer(III), possédant une grande surface de contact peuvent permettre l'adsorption des composés organiques et inorganiques lesquels sont susceptibles d'être oxydés sous excitation lumineuse.

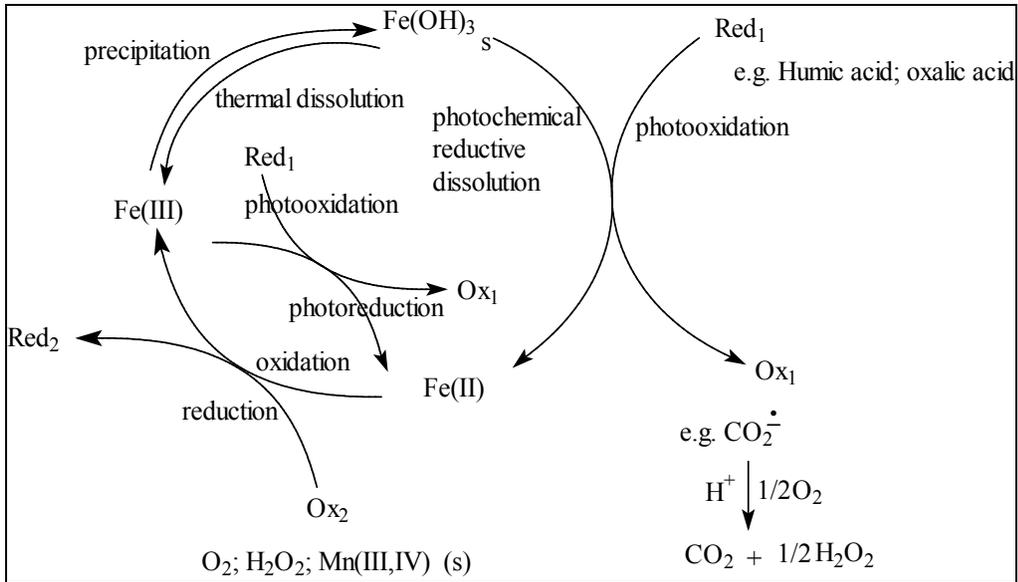


Figure 1 : Cycle du fer dans l'eau selon Sulzberger et al (Ref.41)

La forte implication de ce métal dans l'eau atmosphérique a été mise en évidence par Behra et Sigg (3)(figure2). L'oxydation du soufre S(IV) par l'oxygène, est catalysée par les particules d'hydroxyde de fer(III). Par ailleurs le fer(III) intervient de façon significative dans les équilibres biogéochimiques du soufre, du carbone et de l'azote(4). Dans les milieux biologiques, cet élément est souvent sous la forme de complexes et de chélates(I5)

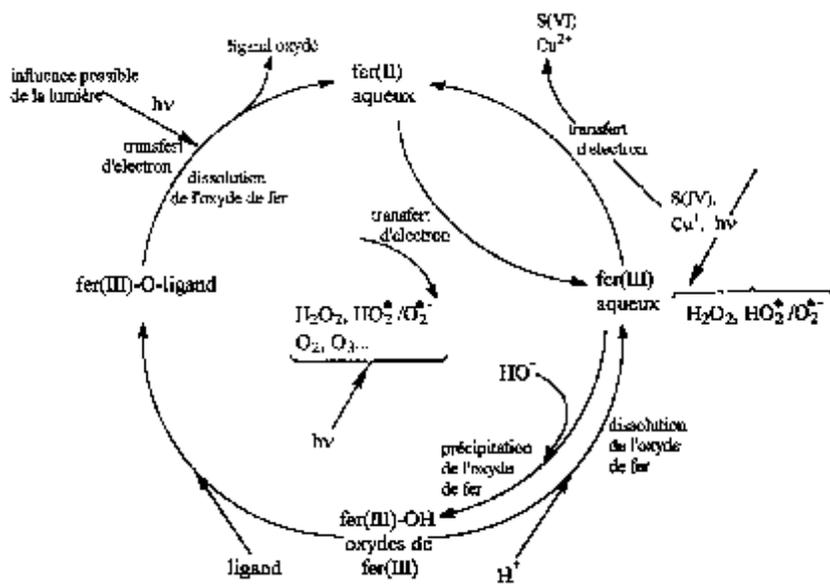
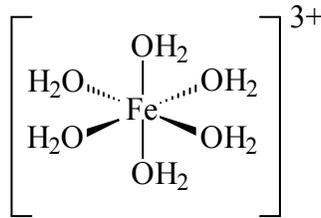


Figure 2 : Cycle du fer dans l'eau atmosphérique selon Behra et Sigg(3)

Hydrolyse des sels ferriques

Le fer (III) inorganique se trouve sous forme de sel de nitrate, de perchlorate, chlorure ou sulfate. En solution aqueuse, les atomes de fer(III) sont hydratés par 6 molécules d'eau formant un octaèdre régulier. Cet octaèdre constitue la sphère interne de coordination ou d'hydratation.



L'hydrolyse des sels ferriques en solution aqueuse est un processus complexe qui dépend de plusieurs paramètres tels que la température, le pH, la concentration initiale, le temps (vieillessement de la solution), la force ionique...

Flynn, en 1984 (16) a décrit ce processus d'hydrolyse, d'une façon simplifiée, suivant quatre étapes :

- La formation d'espèces de bas poids moléculaire tels que les monomères et les dimères
- La formation d'un polymère rouge cationique tel que le complexe trimère
- Le Vieillessement et l'oxydation de ce polymère
- la précipitation du fer ferrique sous forme d'oxyde et d'hydroxyde.

les complexes impliqués au cours de ces étapes sont consignés dans le tableau ci dessous

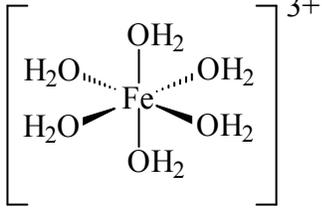
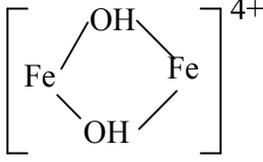
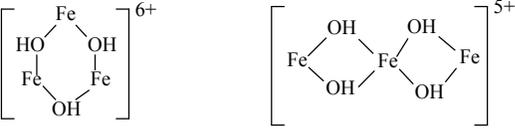
	Espèce	Formule	Structure proposée
Complexe de bas poids moléculaire	Monomère	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	
	Dimère	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$	
Polymère Hydrosoluble	polymère	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_3]^{6+}$ $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{OH})_4]^{5+}$ $\text{Fe}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})^{(3n-m)+}$	
	Oxydes qui précipitent	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{FeOOH}, \text{Fe}_2\text{O}_3$	Attention à l'oxygène trivalent dans les dimère et polymère

Tableau1 : Structure des différents complexes de Fe^{III} en solution aqueuse

La coexistence de ces espèces en milieu aqueux rend les études photochimiques très compliquées. Il est donc essentiel de connaître la spéciation du Fer(III) en solution aqueuse afin de mieux appréhender leur comportement photochimique.

Spéciation des espèces de Fer(III)

Lors de la dissolution de sels ferriques, la formation de différents complexes va dépendre de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration initiale, le temps (vieillessement de la solution) et la température.

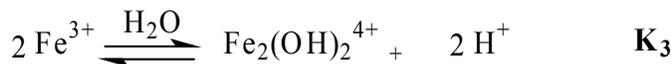
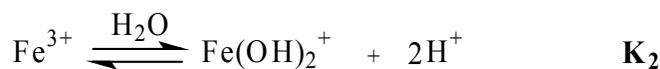
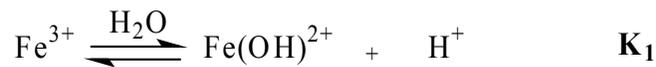
Le fer ferrique est susceptible de former un grand nombre de complexes avec les composés minéraux et organiques rencontrés dans les eaux naturelles et résiduaires

La présence d'un ou de plusieurs complexant peut ainsi influencer de manière importante la spéciation du fer et peut entraîner soit une solubilisation du métal à des pH où les hydroxydes précipitent (ligand organique) soit une précipitation du fer ferrique (Phosphates)(STUMM et MORGAN)(17)

Influence du pH

L'influence du pH est directement liée aux équilibres de dissociation qui régissent en partie la distribution des différentes espèces de fer(III). Sur la figure 3 est représentée, en fonction du pH, la distribution des 3 complexes aqueux du fer(III) les plus simples et sont à bas poids moléculaire (18).

Dans un domaine de $\text{pH} < 5$ plusieurs ions ferriques existent en solution aqueuse Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (pour plus de simplicité dans la lecture, les molécules d'eau complétant la coordination ont été omises).



où K_1 , K_2 et K_3 représentent les constantes des équilibres. Elles ont été déterminées à 298 K avec une force ionique de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$.

$$K_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-8} (\text{mol L}^{-1})^2$$

$$K_3 = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

ceci montre de manière claire que l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'espèce prédominante lorsque le pH est compris entre 3 et 5.

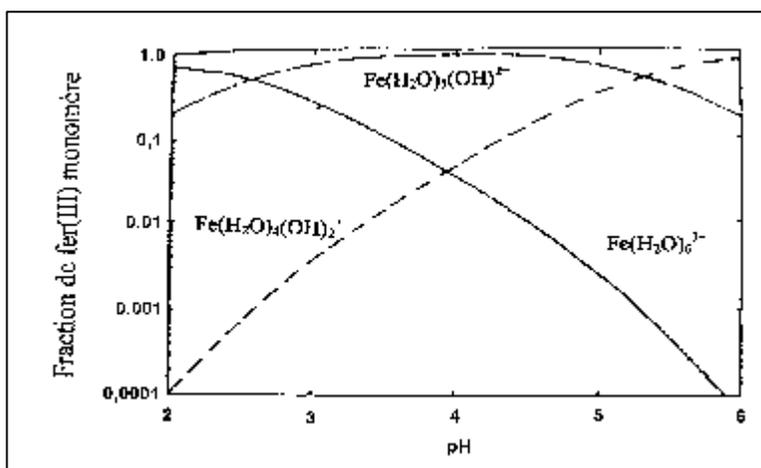


Figure 3 : Diagramme de distribution des complexes monomères de fer(III) en fonction du pH, à 298 K et à force ionique égale à 0,03 M

Dans nos conditions expérimentales ($[\text{Fe(III)}] (1.0 \times 10^{-4} \text{M} - 6.0 \times 10^{-4})$) l'espèce monomère Fe(OH)^{2+} représente environ 90% des espèces monomères de Fer (III) en solution.

Influence de la concentration

Flynn (17) a établi des domaines de prédominance des espèces de fer(III) de bas poids moléculaire en fonction de deux paramètres le pH et la concentration

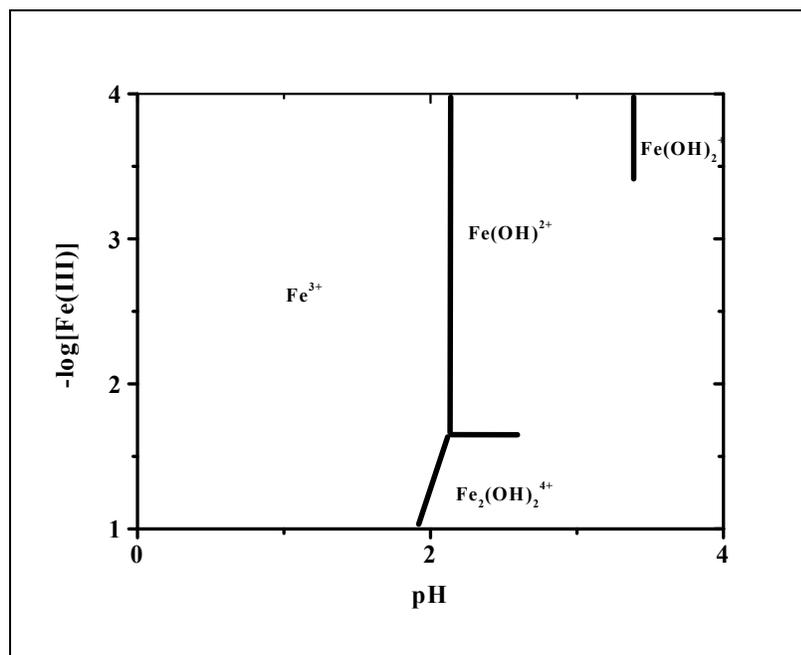


Figure 4 : domaines d'existence des différentes espèces de fer(III) en fonction de la concentration et du pH de la solution à 298 K et force ionique nulle .

Comme on peut le voir sur la figure 4 les complexes dimères et trimères sont minoritaires dans la gamme de concentration inférieure à 10^{-2}M

Propriétés spectrales des complexes aqueux de Fer(III)

Le vieillissement d'une solution de Fer(III) à l'obscurité et à température ambiante s'accompagne d'un changement de couleur. La solution, initialement incolore, devient rapidement jaune puis évolue lentement vers l'orange foncé. Ceci témoigne des différences d'absorption des espèces formées par hydrolyse et par polymérisation.

Les complexes aqueux de Fer(III) ont des propriétés d'absorption UV-Visible différentes, résultant de leurs différences structurales. Le spectre d'absorption UV-

Visible (figure 5) dépend donc de la présence et de la proportion de chaque espèce en solution

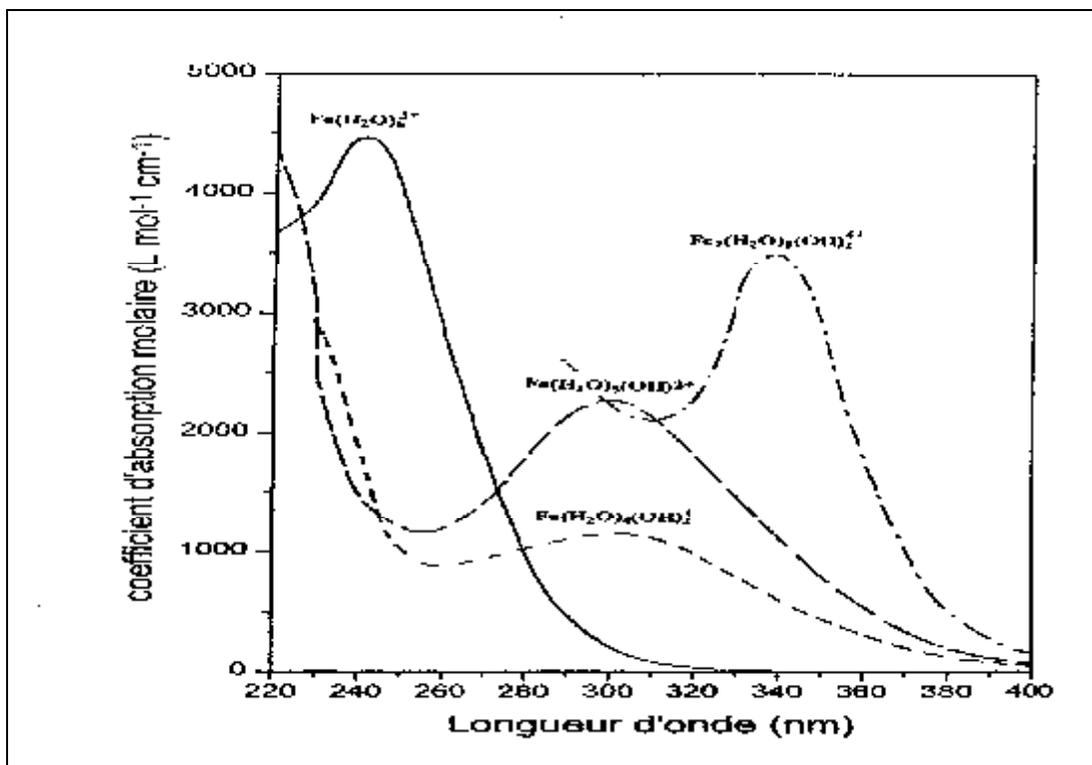


Figure 5 : Spectre d'absorption des complexes aqueux de fer III (ref12n)

Les caractéristiques spectrales des espèces monomères de Fe^{III} sont regroupées dans le tableau ci-dessous

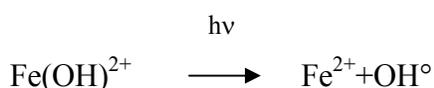
Espèce monomère	λ max (nm)	coefficient d'extinction molaire	Référence
Fe^{3+}	240	3850-4500	10,11,12
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	297	2000	8,9,11,12,13
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	297	1100-1800	14,11
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	335	3500-8300	11
Agrégats de $\text{Fe}(\text{III})$	200-500 sans maximum bien défini		11

Tableau 2 : Les caractéristiques spectrales des espèces de Fe^{III}

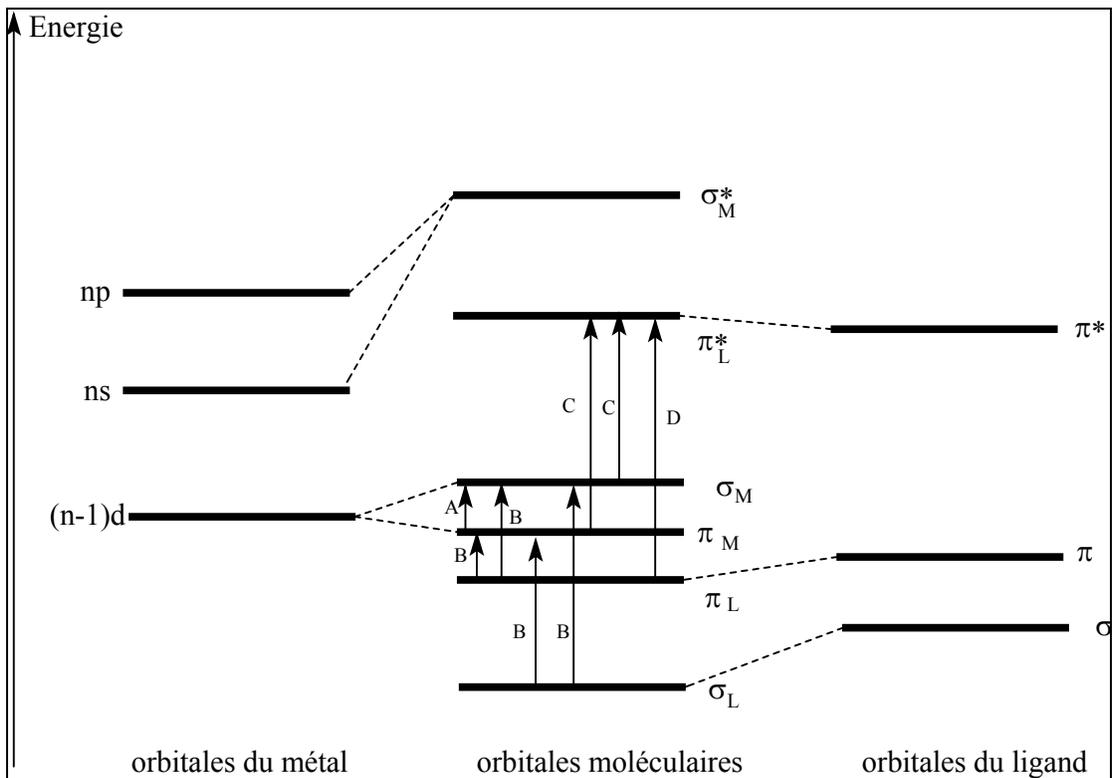
Les écarts relevés pour les coefficients d'absorption molaires rapportés dans la littérature et notamment pour le dimère mettent en évidence la difficulté de caractérisation des espèces de fer(III) présentes en solution aqueuse.

Propriétés photochimiques des complexes aqueux de Fe^{III}

En 1953, Bates et Uri (15) ont montré que les ions ferriques, soumis à une lumière UV, étaient capables d'oxyder des composés organiques comme l'acide benzoïque en solution aqueuse. Après une quinzaine d'année, la dégradation de composés organiques en solution homogène utilisant les hydroxy complexes de fer(III), a été développée. Par ailleurs plusieurs espèces d'oxydes de fer(III), notamment les oxyhydroxydes et les oxydes ont attiré l'attention des chercheurs vu qu'ils présentent une activité photochimique non négligeable. Dans toutes ces formes qui ont été citées, le radical hydroxyle est l'espèce oxydante la plus importante qui soit impliquée dans ce type de réaction. Il est généré par irradiation des complexes aqueux de fer(III). Parmi toutes les espèces possibles, l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, abrégée $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, apparaît comme étant la plus photoactive pour la formation de radicaux hydroxyle selon la réaction (cf. tableau 3) :



La production du radical $^\circ\text{OH}$ par cette voie met en jeu des transitions de transfert d'électron du ligand vers le métal (LMCT). Ce sont des transitions spécifiques des complexes de coordinations dans lequel on retrouve des ligands fixés sur un centre métallique (cf. figure 6 donnant le diagramme énergétique qualitatif des orbitales moléculaires et des transitions correspondantes d'un composé de coordination à symétrie octaédrique).



- A : Transition d-d, due au champ des ligands.
- B : Transitions de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT)
- C : transitions de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT)
- D : Transitions intra-ligand

Figure 6: Diagramme énergétique qualitatif d'un composé de coordination

Lorsqu'on irradie un complexe métallique de transition, l'absorption d'un photon , dans la bande de transfert de charge du ligand vers le métal (transition B), produit un état excité dans lequel le ligand et le métal sont respectivement oxydé et réduit.

La désactivation de l'état excité peut ensuite avoir lieu soit :

- par séparation de charge en libérant le ligand oxydé et le métal réduit
- par un processus physique, radiatif ou non qui régénère le complexe initial

Le ligand oxydé est souvent de nature radicalaire et est donc une espèce instable et parfois très réactive

L'existence d'un grand nombre de complexe de fer (dont les ligands sont OH, H₂O,carboxylate, bicarbonate) qui absorbent à λ>300nm et la disponibilité des photons solaires suffisamment énergiques pour entraîner des réactions d'oxydoréduction induites par la lumière solaire, représentent un potentiel réel de dégradation (I9).

Les premières études réalisées sur la photochimie du Fer(III) en solution aqueuse se sont intéressées aux rendements quantiques de formation de °OH et de Fer(II). Elles ont donc permis de conclure que ces derniers dépendent bien de l'espèce de Fer(III) et de la longueur d'onde d'irradiation.

Complexes Aqueux de Fe ^{III}	$\lambda_{\text{irradiation}}(\text{nm})$	ϕ_{HO°	Reference
Fe(OH) ²⁺	370	0,064	17
	313	0,14	25
	300	0,19	17
	280	0,31	17
Fe(OH) ₂ ⁺	280	0.3	19
	360	0.071	
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	350	0,007	18
Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	254	0,065	18
	<300	0,05	17

Tableau3 : Rendements quantiques de formation des radicaux HO° pour différentes espèces de fer(III) mesurés par différents auteurs

Ce tableau montre que les complexes monomères Fe(OH)²⁺ et Fe(OH)₂⁺ sont les espèces les plus photoréactives pour la formation des radicaux hydroxyles. Par contre, l'espèce Fe(OH)₂⁺ est très instable, elle disparaît très rapidement avec formation d'un précipité d'hydroxyde de fer.

Lors de l'irradiation de solutions de complexes aqueux de fer ferrique, le processus d'oxydoréduction conduit à la formation du fer ferreux dans le tableau 4 les rendements quantiques de formation du fer ferreux sont regroupés pour les différentes longueurs d'onde d'irradiation

Solutions	$\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm)	$\phi_{\text{fer (II)}}$	Référence
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	350	0,010	18
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,14b	9
	360	0,017b	
[Fe^{3+}] ₀ =1,0x 10 ⁻⁴ M 92% $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,08a	24
	365	0,055a	
[Fe^{3+}] ₀ =1,0x10 ⁻⁴ M 10% $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,02a	24
	365	0,008a	

^a en absence d'un piège à radicaux hydroxyles

^b en présence d'un piège à radicaux hydroxyles

Tableau4 :Rendement quantique de formation de Fer(II) mesurés par différents auteurs

Ce tableau confirme que l'efficacité du processus de formation du fer ferreux est aussi fortement dépendante des espèces de fer ferrique et de la longueur d'onde d'irradiation

Par ailleurs l'influence pH a été également étudiée. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.

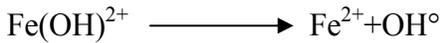
PH	$\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm)	ϕ_{HO°	$\phi_{\text{fer (II)}}$	référence
3	310	0.19		8
4	313		0.14	9
3	360	0.075		8
4	360		0.017	9

Tableau 5 : Rendements quantiques de formation des radicaux HO° et de formation de Fer(II) en fonction du pH mesurés par différents auteurs

D'après ces résultats on peut dire que chaque espèce a donc des propriétés photochimiques spécifiques. Les caractéristiques des espèces les plus importantes, sont :

1)Fe(OH)²⁺

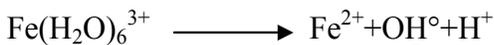
Cette espèce est prédominante dans un pH compris 2.5-4.5, sa bande de transfert de charge recouvre le spectre solaire(290-400nm) (I10). Elle se photolyse pour donner des radicaux OH° selon la réaction



Le rendement quantique de formation de OH° est le plus important par rapport aux deux autres espèces $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$

2) $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$

D'après Langford et Carey(I11) la photolyse de l'espèce $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ peut s'écrire



$\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ est l'espèce prédominante à pH < 2.5, elle présente un faible rendement quantique de formation de OH°. Par ailleurs, le recouvrement de son spectre d'absorption avec le spectre solaire est très faible voire nul. En augmentant le pH la contribution de cette espèce diminue et au de la de pH=3 elle devient négligeable.

3) $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$

Le dimère absorbe fortement dans la région 290-350 nm (I13) ,se photolyse pour produire les OH°. La présence de cette espèce dépend de la concentration totale du Fe^{III} présent en solution, son implication est négligeable pour des concentration supérieures à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Les espèces monomères Fe(OH)^{2+} , en plus de leurs propriétés photoinductrices possèdent des propriétés oxydoréductrices à l'obscurité et à température ambiante. Mazelier et Bolte (I20) ont montré que lors de la dissolution de sels ferriques dans une solution contenant un composé organique 2,6-Diméthylphénol (DMP), un processus redox a eu lieu à l'obscurité et à Température ambiante. Les produits identifiés sont le 2,6-Diméthylbenzoquinone, le dimère du DMP et le 3,3',5,5'tétraméthylidiphénylquinone. La formation du fer(II) qui provient de l'oxydation par transfert d'électron du 2,6-Diméthylphénol au Fe^{3+} a été observée.

Photodégradation avec les Oxydes de fer

Les oxyhydroxydes de Fe^{III} jouent un rôle important dans le cycle naturel du Fe^{III} et comptent parmi les composants les plus chimiquement réactifs de la matière en suspension. Parmi ces oxydes on peut donc citer: $\alpha \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (Hématite), $\gamma \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (Maghémite), $\alpha \text{ FeOOH}$ (Goethite), $\beta \text{ FeOOH}$, $\gamma \text{ FeOOH}$ (Lépidocrocite)

lesquels sont connus pour leur propriété oxydante spécialement dans l'eau et l'atmosphère (I14). La forme solide amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est la première à être insoluble avant la formation de la phase cristalline qui est la plus stable.

Les oxyhydroxydes de Fe^{III} peuvent présenter différentes réactivités thermiques ou photochimiques. Lors de l'irradiation de suspension oxyhydroxydes de Fe^{III} en présence de molécules organiques, la dégradation de ces dernières a été observée (I15).

Cunningham et al (I16) ont mis en évidence la formation du radical hydroxyle lors de l'irradiation d'une suspension de Goethite (α FeOOH). Faust et Hoffmann (I17) ont expliqué leur activité photochimique *via* un mécanisme LMCT entre le polluant adsorbé à la surface de l'oxyde Fe_2O_3 et Fe^{III} de ce même oxyde.

Il est intéressant de noter que la nature de la molécule organique à dégrader joue un rôle important sur mécanisme mis en jeu :

Si la molécule est peu ou pas du tout complexante du Fe^{III} un effet photocatalytique est envisagé.

Si la molécule est complexante du Fe^{III} alors différents types de dissolution des oxyhydroxydes de Fe^{III} peuvent avoir lieu.

Influence d'ions inorganiques

Les anions inorganiques montrent différentes tendances pour former des complexes avec le fer(III)(I18). Dans une solution aqueuse contenant un ligand anionique faible comme NO_3^- ou ClO_4^- , la principale paire d'ion formée par hydrolyse est $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$; par contre, en présence de Cl^- et SO_4^{2-} , les paires d'ions $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$, $\text{Fe}^{3+}\text{Cl}^-$, $\text{Fe}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$ coexistent et présentent une influence sur la photoréduction du Fer(III). Zhou et col(I19) ont étudié l'effet de certains ions sur la vitesse de photo dégradation des colorants. ils ont montré que la photoréactivité augmente dans le sens $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- = \text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$

Dégradation de composés organiques photoinduite par des complexes de Fer(III) en solution aqueuse

Pour les différentes molécules étudiées, la photodégradabilité observée n'a pas été toujours la même. Deux grands types de photoréactions peuvent intervenir selon la nature de l'espèce chimique absorbante :

- il n'y a pas d'interaction entre le fer (III) et le polluant. Ce dernier peut être dégradé par l'action des radicaux hydroxyles produits lors de l'excitation des complexes aqueux de fer (III).
- il peut y avoir complexation entre le fer (III) et le polluant . Ce qui entraînera l'apparition d'une absorption s'étendant jusque dans le visible. Une réaction de photo-oxydoréduction intramoléculaire est généralement observée.

Dégradation photoinduite par les complexes aqueux de Fe^{III}

Depuis 1950, la photodégradation de composés organiques par les complexes aqueux de Fer(III) en milieu acide a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. L'ensemble de ces études indique que l'efficacité dépend d'un certain nombre de paramètres, en particulier la concentration en fer(III) et le pH (I21,I22) . L'espèce oxydante impliquée dans ce genre de réaction est le radical OH°. Le radical hydroxyle est une espèce chimique très oxydante et non sélective($E^\circ \text{OH}^\circ/\text{H}_2\text{O} = +2.8\text{V}$)(I23). Les radicaux hydroxyles formés par ce processus de photo réduction vont pouvoir amorcer la dégradation de nombreux composés.

Réactivité du radical OH° vis à vis des composés organiques

Le radical OH° se comporte comme un réactif électrophile. Il réagit sur la plupart des composés organiques par :

-arrachement d'un atome d'Hydrogène pour former un radical alkyle(I24)



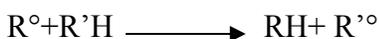
-addition sur des doubles liaisons éthylénique et aromatique pour conduire, dans le cas des composés aromatique, à un radical hydroxycyclohexadiényle par addition électrophile. (ANBAR et al.,1966)

-ou par transfert d'électron (composés organoazotés).

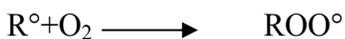
Les radicaux organiques R° formés lors de la réaction(1) sont instables .En milieu aqueux, les principales voies d'évolution de ces radicaux sont :

-des réactions de dimérisation en absence d'oxygène dissous : $\text{R}^\circ + \text{R}^\circ \longrightarrow \text{R-R}$

-des réactions de propagation avec d'autres composés organiques



-des réactions rapides avec l'oxygène dissous pour former des radicaux peroxy organique (Ingold 1969, I25)



les radicaux peroxy organiques se décomposent ensuite suivant différentes voies et notamment (VON SONNTAG et al, I26)

-une voie unimoléculaire libérant HO_2° et $O_2^{\circ-}$ et des sous produits organiques à plus haut degré d'oxydation sans rupture de liaison C-C.

-une voie bimoléculaire qui passe par la recombinaison des radicaux qui se décomposent ensuite suivant de multiples voies pour donner de sous produits organiques avec et sans rupture de la liaison C-C, des radicaux R° , RO° , $ROOH$, $ROOR'$.

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 2 ; ordre 1 par rapport à la concentration en composés organiques et ordre 1 par rapport à la concentration en radical hydroxyle. De nombreuses études réalisées ont permis la détermination des constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques. Le tableau reporte les valeurs de constante cinétique de quelques composés organiques, obtenues à température ambiante (20-25 °C).

Composé	Constante cinétique L.Mole ⁻¹ s ⁻¹	Composé	Constante cinétique L.Mole ⁻¹ s ⁻¹
Acide formique	1,3 x 10 ⁸	Benzène	7.810 ⁹
Acide acétique	9.2 à 23 x 10 ⁶	Phénol	6.6 à 14 10 ⁹
Méthanol	9.7 x 10 ⁸	Chlorobenzène	4.5 à 10 x 10 ⁹
Chloroforme	5 à 14 x 10 ⁶	Nitrobenzène	3.9 10 ⁹
Dichlorométhane	5.8 10 ⁷	Benz aldéhyde	4.4 10 ⁹
Trichloréthylène	4 à 4.3 x 10 ⁹	Acide benzoïque	4.3 x 10 ⁹

Tableau 6 : Constantes cinétiques de réactions des radicaux hydroxyles sur quelques composés organiques (I27)

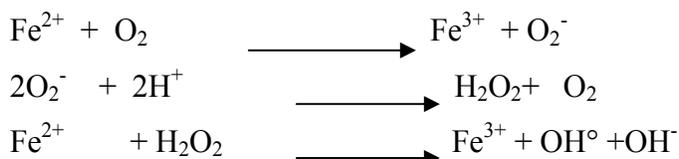
Les valeurs indiquées dans le tableau, et ce en accord avec le caractère électrophile de OH° , montrent que la réactivité du radical hydroxyle :

-est plus importante pour les composés aromatiques et insaturés que pour les composés aliphatiques saturés.

-diminue légèrement lorsque le noyau aromatique est porteur d'un groupement attracteur d'électrons.

Les constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyle sur les composés organiques varient environ de 5×10^6 à 10^{10} L mol⁻¹ s⁻¹.

Il est intéressant de noter que le radical OH° peut être généré aussi par d'autres voies internes se rapportant au système étudié



Avec le développement des AOP's depuis plus d'une décennie, plusieurs recherches ont été axées sur l'étude de la dégradation par les complexes aqueux de Fer(III). Ces études ont montré l'efficacité de ce procédé pour la dégradation de plusieurs classes de composés organiques. Des systèmes d'irradiation artificielle (lumière UV) ou naturelle ont été utilisés pour la photo oxydation et la dégradation de composés organiques très divers tels que les agents tensioactifs (I34, I35), les herbicides(I 36), les phénols et leurs dérivés (I 37, I 38, I39). Lors de ces études, des mécanismes de dégradations ont été établis.

Par exemple, dans le cas d'un détergent non ionique Igépal CA520, les auteurs ont montré que sa minéralisation complète est obtenue lors de son irradiation en présence de sels ferriques en solution aqueuse. Cette dégradation est initiée par l'attaque des radicaux hydroxyles formés par irradiation des complexes aqueux de Fer(III). Les radicaux R° et R°' formés vont alors après réaction avec l'oxygène subir des coupures de chaîne, pour donner d'autres produits qui vont à leur tour se dégrader pour aboutir à la minéralisation totale.

Pour différents composés organiques, la vitesse de photo dégradation n'est pas la même, reflétant de ce fait leur photodégradabilité. Une conclusion importante qui ressort de l'ensemble de ces expériences est que la réaction dépend de la nature du substrat. D'après ces auteurs le processus a lieu en plusieurs étapes :

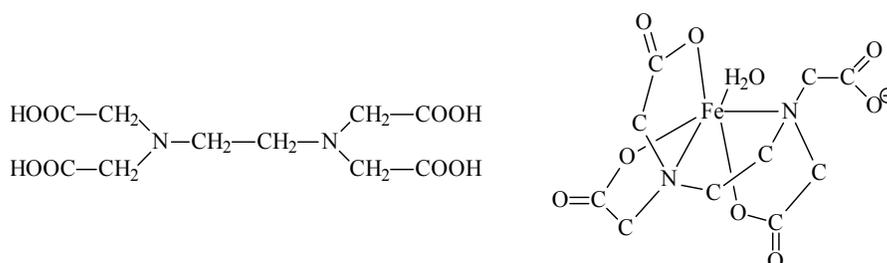
-La première étape est la photo formation des radicaux hydroxyles.

-La seconde étape consiste en l'attaque des composés organiques par les radicaux hydroxyles formés sur des sites préférentiels qui dépendent de la structure moléculaire du substrat considéré.

-La troisième étape qui semble être contrôlée par les vitesses des réactions des intermédiaires réactionnels soit entre eux ou avec les entités présentes dans le milieu (oxygène, fer (II ou III),...) est également spécifique de la molécule étudiée. Dans la quasi totalité des cas, la minéralisation complète du polluant est obtenue.

Dégradation photoinduite par des complexes de fer(III)

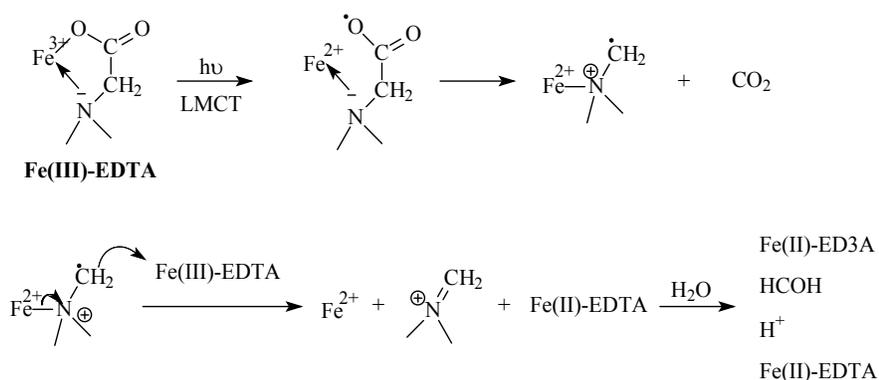
Un exemple représentatif est celui de l'éthylènediaminetétraacétique acide (EDTA). Cette molécule est employée généralement comme agent chélatant dans les détergents. Le complexe formé avec le fer (III) est de stoechiométrie 1-1 (I28). Sa structure et celle de l'EDTA sont représentées sur la figure suivante :



Structure de l'EDTA et du complexe fer (III)-EDTA

Cette dégradation conduit à la formation du dioxyde de carbone, du formaldéhyde, de l'acide éthylène diaminotriacétique (ED₃A) et du fer(II) complexé par l'EDTA (I29). L'efficacité de ce processus est cependant dépendante de la forme ionique du complexe, c'est à dire protonée ou non.

Le mécanisme primaire de dégradation du complexe fer(III)-EDTA peut être schématisé ainsi selon Carey et Langford (I29) :



Dans le tableau suivant nous avons regroupé quelques résultats d'études menées sur différents complexes de fer(III)

Complexe	stoechiométrie	Φ_{dis}	λ_{exci} (nm)	Photoproduits primaires	références
Fer(III)-EDTA	1-1	0.015	405	Fer(II),ED ₃ A,CO ₂ HCOH,Fer(II)-ED ₃ A	I29,30,31
Fer(III)-NTA	1-1	0.1	365	Fer(II), HCOH Acide iminodiacétique	I32
Fer(III)-EDTMP	Variable	0.0002	365	PO ₄ ³⁻ ,Fer(II),N- méthylaminométhylène phosphonique	I30

Tableau 7 résultats d'études menées sur différents complexes de Fe^{III}

Par ailleurs, des complexes polycarboxylate de fer(III) tels que l'oxalate, le malonate, et le citrate ont été également étudiés. Faust et Zepp (I33) ont constaté que l'irradiation de ces complexes a conduit à la formation de radicaux primaires qui subissent une décarboxylation et réagissent par la suite avec de l'oxygène moléculaire générant dans ces conditions le radical superoxyde. Un processus de dégradation été proposé .

Rôle du Fe^{II} dans les mécanismes de dégradation

Le fer(II) obtenu par photoréduction des complexes de fer(III) peut avoir des interactions avec le substrat à l'état fondamental ou bien avec les photoproduits. D'autre part cet élément subit une réaction de photooxydoréduction sous excitation lumineuse. l'oxygène joue un rôle essentiel dans ce processus d'oxydation du Fe^{II} pour former l'ion superoxyde. Il a été largement reporté dans la littérature que l'irradiation d'une solution aérée de Fe^{II} à 254nm conduit, par un processus de transfert d'électron, à la formation de l'anion superoxyde selon la réaction



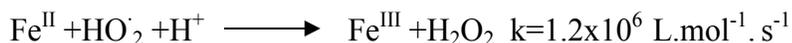
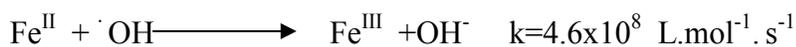
Malgré la faible absorbance à $\lambda > 300\text{nm}$, ce processus s'est produit également sous excitation à 365nm comme il a été reporté par Carole et al (40). Dans ces conditions,

ils ont proposé un cycle photocatalytique du $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ conduisant à la formation continue de radicaux hydroxyles.

Le Fe^{II} peut également intervenir dans le mécanisme réactionnel pour régénérer du fer (III) par l'intermédiaire des radicaux ROO°



L'oxydation du fer ferreux en fer ferrique est également envisagée par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles ou hydroperoxyde en régénérant du Fe^{III} selon la réaction



Toutes ces réactions de photooxydoréduction puis d'oxydoréduction impliquent les différentes espèces de fer en solution et mettent en avant un cycle photocatalytique basé sur la couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ efficace pour la dégradation des composés organiques en solution aqueuse.

II-2-Les Détergents

Le mot détergent provient du latin « détergere » qui signifie nettoyer. Les détergents sont donc des produits capables d'éliminer les souillures grâce à leur aptitude à abaisser la tension superficielle du liquide dans lequel ils sont dissous. Ils sont composés généralement d'un tensioactif qui représente la matière active et d'un ensemble de produits chimiques appelés adjuvants.

Les tensioactifs

La classification des tensioactifs repose sur leurs dissociations électrolytiques . c'est ainsi que selon la nature du groupement polaire hydrophile on distingue les anioniques ,les cationiques, les non ioniques et les amphotères.

Les anioniques sont des tensioactifs dont le groupement fonctionnel s'ionise en solution aqueuse donnant naissance à un anion volumineux qui est le groupement hydrophile et à un cation métallique. Cette classe représente la fraction la plus importante des agents de surface.

Les cationiques sont des tensioactifs qui donnent en solution aqueuse un ion chargé positivement. ils sont représentés par des sels d'ammonium quaternaire

Les non ioniques comprennent des groupements hydrophiles qui ne s'ionisent pratiquement pas en solution aqueuse, les « éthers de polyéthylène-glycols »

$R(OCH_2 CH_2)_n OH$ en sont l'exemple le plus courant.

Les amphotères possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels capables de s'ioniser en solution aqueuse en conférant au composé la caractéristique de tensioactif anionique ou cationique selon les conditions du milieu.

Propriétés fondamentales

Propriétés superficielles

Présents à faibles doses dans l'eau, les tensioactifs sont adsorbés positivement à l'interface et abaissent fortement la tension de surface.

Propriétés micellaires

A faible concentration (<1mg /l), la solution est constituée de molécules tensioactives situées à l'interface eau-air formant une couche monomoléculaire continue. Une fois la solution saturée, les nouvelles molécules ajoutées se regroupent

au sein du liquide soit par leurs parties hydrophiles soit par leurs parties hydrophobes ; on assiste alors à la formation de micelles. On distingue différents types de micelles : les sphériques qui existent en solution diluée et les lamellaires qui sont présentes en solution concentrée. La présence de micelles a pour conséquence une augmentation importante de la solubilité et de la solubilisation.

Propriétés pratiques

Le mouillage : le pouvoir mouillant se définit par la faculté d'étalement du liquide sur un substrat donné et par son pouvoir de pénétration dans les pores

Moussage

La mousse est un film dans lequel le tensioactif est adsorbé aux deux interfaces eau-air formant une double couche.

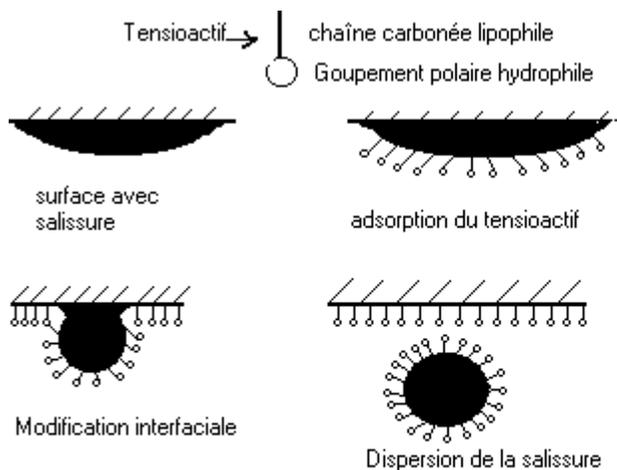
La dispersion

Pour maintenir des particules dispersées, deux techniques sont possibles : on les enrobe d'un film colloïdal protecteur ou on utilise un électrolyte qui produit leur répulsion mutuelle.

L'émulsion est définie comme étant une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible.

La solubilisation: les tensioactifs ont la propriété de dissoudre les liquides organiques insolubles dans l'eau. Cette solubilisation résulte de l'enveloppement de ces derniers par les micelles suivant l'orientation préférentielle des tensioactifs.

Le mode d'action des tensioactifs repose sur un phénomène physique. Leur action superficielle correspond à un véritable phénomène d'adsorption. En effet ils s'adsorbent à la surface de l'eau et s'y orientent, la partie hydrophile polaire est alors dirigée vers l'intérieur créant ainsi une discontinuité dans le film superficiel. Cette dernière engendre une diminution de la tension superficielle du solvant. la figure 1 schématise le mécanisme de la détergence.



Mécanisme de la détergence

Figure1 : Mécanisme de la détergence

Les différents pouvoirs tels que le mouillage qui permet à solution détersive de pénétrer dans les pores jusqu'au contact avec les impuretés ,le pouvoir émulsionnant qui maintient les impuretés en solution, le pouvoir moussant qui entraîne la salissures, le pouvoir dispersant qui empêche l'agrégation de la salissure et le pouvoir solubilisant qui dissous les liquides organiques, jouent chacun un rôle important dans ce qu'on appelle le pouvoir détersif.

Caractéristiques des agents tensioactifs

La concentration micellaire critique CMC

C'est une caractéristique essentielle du tensioactif, elle dépend de sa nature chimique ainsi que de certains facteurs externes tels que la concentration en électrolytes et la température. Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de $10^{-5}M$) sont inférieures aux CMC des tensioactifs ioniques(de l'ordre de $10^{-3}M$).

La tension superficielle

L'état thermodynamique des molécules superficielles d'une surface condensée, est différent de celui des molécules se trouvant à l'intérieur du liquide; de même l'attraction des molécules superficielles vers l'intérieur est souvent plus intense

que celle existant dans un liquide, vu leur soumission à des forces non équilibrées. on dit que le liquide est soumis à une tension superficielle.

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité Δs , il est donc nécessaire, pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie ΔG_s .

la grandeur qui caractérise une surface sera donc le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une aire unité. Cette grandeur est la tension superficielle ;on la désigne par δ et elle s'exprime en erg/cm^2 ou dyne/cm

$$\delta = (\Delta G_s / \Delta s)_{T,P}$$

Les adjuvants

Les adjuvants sont des composés complémentaires ayant des propriétés particulières qui complètent l'action spécifique du lavage. Leur action multiple comprend l'adoucissement de l'eau pour accroître l'efficacité du tensioactif, la réduction de la redéposition de la salissure et le maintien de l'alcalinité. Leur présence contribue à la réduction des germes dans le linge.

Les additifs sont entrés dans la formulation des détergents très tardivement car ils n'ont qu'un rôle secondaire. Parmi ces composés on peut citer les parfums qui apportent une odeurs agréable, les azurants optiques qui absorbent la lumière UV et émettent une lumière bleutée permettant de masquer le jaunissement du linge.

Principaux adjuvants	Propriétés
<p>Sels alcalins d'acide inorganique faible</p> <ul style="list-style-type: none"> -Carbonate de sodium -Bicarbonate de sodium -Tétraborate de sodium -Perborate de sodium -silicate de sodium 	<p>Améliorent la détergence et augmentent l'alcalinité de l'eau</p> <p>Adoucit l'eau</p> <p>Agit sur le blanchissement</p> <p>Anti corrosion</p>
<p>Les phosphates</p> <ul style="list-style-type: none"> phosphates trisodique tripolyphosphates sodique pyrophosphates tétrasodique 	<p>Les phosphates adoucissent l'eau par précipitation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}</p> <p>Il augmentent le pouvoir moussant et contrôlent le pH en tamponnant la solution ce sont des agent dispersants</p>
<p>Bases fortes</p> <ul style="list-style-type: none"> Hydroxyde de sodium Hydroxyde de potassium 	<p>Maintiennent l'alcalinité du milieu</p>
<p>Sels inorganiques</p> <ul style="list-style-type: none"> Sulfate de sodium Chlorure de sodium 	<p>Electrolytes à faible concentration. Ils abaissent la tension interfaciale et ont une action peptisante</p>
<ul style="list-style-type: none"> Carboxyméthylcellulose 	<p>Maintient la saleté en suspension et adoucit l'eau</p>
<ul style="list-style-type: none"> Antiseptique 	<p>Inhibe la pellulation bactérienne</p>
<ul style="list-style-type: none"> Additifs Parfums, antioxydants 	

Tableau1 : Principaux adjuvants et leur propriétés

Nuisance des détergents dans les eaux

Les détergents présents dans les cours d'eau peuvent avoir trois origines :

-Urbaine, due à l'utilisation permanente des détergents pour des usages ménagers et autres types de nettoyage.

-Agricole, due à l'entraînement par les eaux pluviales des mouillants entrant dans la composition des insecticides et des germicides.

-Industrielle, provenant des usines de fabrication des détergents et de certaines industries où l'emploi de produits détersifs est important(textile, teinture, tannerie).

Les nuisances causées par les détergents proviennent des tensioactifs et des adjuvants qui entrent jusqu'à 80% dans leur composition.

Nuisance des tensioactifs dans les eaux

Nuisances dans les eaux de rivières

Formation de mousse

La production de différents types de détergents constitue l'une des causes les plus importantes de pollution. La manifestation la plus spectaculaire en est sans doute la formation de mousse stable dans les barrages.

En plus de la gêne qu'ils causent pour la navigation, ils freinent les échanges gazeux entre la rivière et l'atmosphère et disséminent des bactéries et des virus pathogènes qui ont pu se concentrer à leurs niveaux. Les facteurs entrant dans la formation et la stabilité de la mousse sont nombreux. Le type de tensioactif, la présence de protéines au degré de désintégration variable, la présence de particules solides et sels minéraux la température et le pH comptent aussi parmi ces facteurs.

Le seuil de moussage qui varie suivant le milieu et le genre de pollution, est généralement de l'ordre 0.3 à 1mg/l dans le cas du tensioactif anionique.

Effet sur le phénomène de ré aération des eaux

La présence des tensioactifs dans les eaux de rivières conduit à la formation d'un film plus ou moins imperméable à la pénétration de l'oxygène de l'air au sein du

liquide: cela augmente la résistance à la diffusion à travers la couche laminaire de l'interface et réduit ainsi le coefficient de dissolution de l'oxygène dans l'eau.

Effet sur l'oxydation de la matière dissoute

Giraud (III) a montré que les tensioactifs tendent à protéger certaines substances de l'oxydation spontanée. Ce qui est dû au fait qu'en solution aqueuse, le film produisant les micelles peut envelopper certaines molécules pour constituer un complexe d'insertion. Ces molécules sont isolées de façon transitoire des autres molécules réactives et plus particulièrement des molécules d'oxygène.

Rétention et relargage des tensioactifs dans les boues

Théoriquement les tensioactifs s'attachent aux boues et aux limons par les deux extrémités, où l'une est fixée fortement et l'autre de manière labile(II 2). La turbulence peut relarguer la fraction labile qui réduit la tension de surface de la solution agitée.

Nuisances dans les eaux d'égouts

La présence des tensioactifs dans les eaux d'égouts est due à la consommation ménagère croissante. La mousse qui se forme dans les tuyauteries d'évacuation est l'ennemi le plus sérieux et le plus spectaculaire du bon fonctionnement des systèmes d'égouts.

Nuisances dans les stations d'épuration

Certains tensioactifs peuvent avoir des effets néfastes sur les stations d'épuration des eaux usées.

Effet sur la décantation primaire

Les tensioactifs réduisent la vitesse de décantation en agissant sur la stabilité de la suspension

Effet sur la floculation

En général les tensioactifs gênent la floculation car ils affectent l'hydratation de la particule par orientation de leurs têtes ioniques. Cependant leur action varie avec la nature du floculant. Les tensioactifs anioniques stabilisent les colloïdes généralement chargés négativement gênant ainsi la clarification de l'eau turbide et de ce fait au lieu de décantation, le floc flottera à la surface(II3).

Effet sur le traitement biologique

Les tensioactifs peuvent avoir une action nocive sur le traitement biologique aérobie du fait de la réduction du coefficient de transfert de l'oxygène. Dans ce cas les microorganismes n'auront pas toujours à leur disposition l'oxygène nécessaire au phénomène biologique. Les expériences montrent qu'une diminution du coefficient d'oxygénation de l'ordre de 65% réduit de 30% le rendement de l'installation(II4).

Certains auteurs ont constaté que la détérioration des **lits bactériens** commence à partir d'une concentration de 20mg/l.

Le procédé par **boues activées** est le sérieusement affecté où la plus forte inhibition remarquée, dans le cas des tensioactifs anioniques, se situe entre 0.6 et 0.7 mg/l (II5). Par effet de moussage dans les bassins d'aération, ces derniers affectent l'efficacité des boues activées des stations d'épuration et réduisent ainsi les propriétés de décantation.

Les tensioactifs tels que les LAS ne sont pas entièrement dégradés durant le traitement aérobie mais ils s'accumulent de façon significative dans les boues. Lorsque la concentration en LAS n'est pas importante, ils finissent par être dégradés par voie anaérobie dans le digesteurs de boues mais pour de fortes concentrations (dès 100mg/l), ils inhibent la méthanogénèse des boues (II6)

Effet sur la filtration

L'effet des tensioactifs sur la filtration se traduit par une augmentation de la perte de charge quand la concentration de ces derniers augmente. Dans les stations d'épuration, il a été constaté lors de la filtration sur sable, qui constitue l'étape finale du procédé d'épuration, qu'une concentration supérieure à 20mg/l de tensioactif

affecte l'efficacité de la filtration pour l'élimination de bactéries et des floes provenant des traitements ultérieures.

Dans les eaux de mers

Quand les détergents sont déchargés dans la mer, la force ionique du milieu cause une chute dans leur concentration micellaire critique et par conséquent, leur solubilité est réduite, provoquant ainsi leur accumulation dans les sédiments. Ceci présente un danger pour les communautés benthiques qui sont les plus importantes dans la chaîne alimentaire marine(II7).

Influence des détergents sur le sol

On définit la perméabilité comme étant l'aptitude avec laquelle le fluide peut passer à travers un filtre. Etant donné que les tensioactifs modifient le débit par abaissement de la tension superficielle, ils conduisent à une altération de la perméabilité du sol. Donc chaque fois qu'une communication existe entre un cours d'eau et une nappe alluviale, les tensioactifs traversent facilement certains terrains et viennent polluer la nappe. La conséquence hydrologique est l'entraînement d'autres polluants dans la nappe.

Par ailleurs, les boues des stations d'épuration utilisées à 70% comme engrais, contribuent d'une façon importante à la pollution du sol par les tensioactifs. Ceux ci peuvent persister jusqu'à une durée de trois ans. Ensuite leur disparition peut être expliquée par leur adsorption suivie de leur décomposition par des microorganismes existant dans le sol. Cette décomposition est d'autant plus rapide que la concentration est faible. L'étude faite sur l'accumulation des tensioactifs anioniques à faible concentration, montre que la quantité adsorbée est fonction de la structure du tensioactif et du type de sol. Dans le cas du LAS, il a été démontré que son adsorption sur des particules minérales inhibe sa dégradation(II 8).

Nuisances causées par les adjuvants

Il est important d'étudier parallèlement la pollution causée par divers constituants des lessives. L'inconvénient majeur est leur apport considérable en phosphates, nitrates et perborates. Le dépassement de certains seuils de concentration peut engendrer des altérations notables.

Les phosphates provenant des détergents peuvent contribuer pour 40 à 50% de la totalité des phosphates présents dans les eaux d'égouts, le reste provient des déchets humains et résidus alimentaires. En terme de nuisances, les phosphates sont les plus grands responsables parmi tous les adjuvants existants, leur déversement dans les lacs a pour conséquence l'apparition massive d'algues. Cette dernière est la manifestation la plus gênante, car elle diminue la transparence de l'eau et perturbe ainsi la vie en profondeur .

Pour les stations d'épuration, la présence d'algues constitue un problème car elles participent au colmatage rapide des filtres. Par ailleurs les phosphates sont également à l'origine de perturbation des procédés de floculation.

Un autre adjuvant, le bore, qui pourtant fait parti des oligo-éléments minéraux indispensables à la croissance de certains végétaux, peut devenir toxique à partir d'une certaine concentration ; 2mg/l est le seuil dangereux (II9)

Toxicité

La toxicité des tensioactifs est fonction de la concentration du produit et de sa durée de vie dans l'environnement. Dans le cas des anioniques, la DL50-24H pour le poisson est 1.9mg/l. La toxicité se manifeste de façon différentielle sur les groupes musculaires assurant la locomotion(III10).

Suivant la concentration l'effet dose se traduit par un courbe à trois phases :

-La phase de sensibilité (0.1 à 0.4mg/l)

-La phase d'intoxication chronique (0.4mg/l à 1.6mg/l)

-La phase d'intoxication aiguë où la dose mortelle varie de 10 à 12mg/l

Toxicité vis à vis des plantes vertes

En plus des inhibitions de croissance et de développement, on observe plusieurs modifications morphologiques telles que les déformations foliaires et le dessèchement des feuilles. Les teneurs en chlorophylle diminuent sévèrement pour une concentration de 25mg/l. La DL-50 est la concentration qui immobilise 50% de cellules ; son seuil se situe entre 3.7- 4.1mg/l (III11).

Toxicité vis à vis des bactéries hétérotrophes responsables de la dégradation de la matière organique

Le seuil de toxicité varie largement et dépend des critères physiologiques des bactéries.

Méthodes physico-chimiques d'analyse des tensioactifs

Chromatographie liquide haute performance

Les tensioactifs peuvent être séparés à des degrés de résolution variables par Chromatographie liquide. Le LAS qui est un mélange de composés avec des chaînes alkyle de différente longueur et d'isomères positionnels peut être élué en un seul pic à partir d'une colonne silicagel avec un mélange hexane alcool éthanoïque acidifié.

Electrophorèse

Les molécules chargées peuvent être séparées par migration sous l'influence d'un champs électrique(1000-2000volts).

Les tensioactifs anioniques migrent entre 20 et 30nm durant 2 à 3h et dont leurs positions sont détectables en série de bandes fluorescentes

Spectroscopie

Les méthodes spectroscopiques sont moins utilisés dans la quantification des espèces. Elles sont surtout employées pour l'identification qualitative ou la caractérisation de composés inconnus après séparation et purification par d'autres méthodes comme la chromatographie.

En spectroscopie UV-visible, le cycle benzénique se caractérise par trois bandes intenses d'absorption. Les longueurs d'onde de ces bandes dépendent de la nature du substituant et du solvant. Pour le LAS, la plus faible des trois bandes se situe à 260nm, la seconde 20 fois plus intense est à 223nm.

La spectroscopie infrarouge est liée à la vibration des liaisons qui composent la molécule dont la structure détermine des fréquences spécifiques. Un solvant non aqueux est généralement exigé vu la grande absorption de l'eau. On utilise généralement le chloroforme comme solvant.

La résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire donne le spectre de la molécule dans la région des micro ondes où une basse énergie est associée à la rotation des noyaux a RMN répond

aux noyaux ayant un spin et un moment magnétique de spin et présente une meilleure réponse pour tous les protons. elle constitue une méthode puissante pour la détermination des structures moléculaires.

La RMN C^{13} a été développée par Thurman (II 20) pour la détermination de la chaîne linéaire et ramifiée des Alkylbenzènesulfonates Elle présente l'avantage de pouvoir travailler avec un mélange des tensioactif sans le dégrader.

L'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique peut être utilisée pour la détermination des tensioactifs anioniques après dérivation. Cette méthode repose sur la formation d'une paire d'ion tensioactifs -(1,10phénanthroline-CuII). La paire d'ions est extraite dans le méthylisobutylcétone. La concentration en tensioactif anionique est déterminée par la mesure de la concentration en cuivre présent dans la couche organique. Cette méthode sélective est libre de toute interférence(II21).

Spectrométrie de masse

L'analyse par spectrométrie de masse fournit une identification non équivoque des composés ayant la même masse nominale. Elle est assez complexe et doit être associée à une méthode séparative(chromatographie).

Méthodes électrochimiques

Electrode sélective d'ions

Ils est possible de déterminer le tensioactif anionique contenu dans une solution en mesurant le potentiel développé par une électrode sélective d'ions. Le potentiel produit est approximativement proportionnel au logarithme de l'activité de l'ion. La limite de détection est environ $10^{-6}M$. Au delà de la concentration micellaire critique, la réponse décroît. L'électrode sélective au dodécylsulfate a été développée par BIRCH en 1972(II22). Il a utilisé 1 mmole d'une solution $(C_{16}M_{23}N) + (C_{12}OSO_3)^-$ dans le nitrobenzène.

La polarographie

Les tensioactifs ne présentant pas de réponse directe dans les réactions classiques de polarographie ne peuvent être analysés qu'après conversion en dérivés réduits ou par nitration des échantillons.

Méthodes chimiques spécifiques

La méthode au bleu de méthylène

Relativement sensible et simple, elle est la plus largement utilisée. Le bleu de méthylène est un colorant cationique. Si le tensioactif anionique est présent, il s'associe avec le bleu de méthylène pour former un sel plus soluble dans un solvant organique qu'en solution aqueuse. L'intensité de la coloration permet la mesure de la quantité de tensioactif anionique présente dans la solution. Cette méthode présente l'inconvénient de répondre non seulement aux tensioactifs anioniques mais à tout élément contenant un centre anionique apparent assez fort pour former un ion stable. La réponse à une telle réaction dépend de différents facteurs dont les plus importants sont la stabilité de la paire d'ion et le coefficient de partition pour la séparation des deux phases aqueuse et organique.

Dosage dans un système à deux phases

Cette méthode est applicable pour l'analyse des alkylbenzènesulfonates et alkylsulfates. Elle est généralement utilisée pour la détermination du tensioactif à un seul groupement hydrophile. Le dosage de la matière active anionique dans un milieu composé des deux phases eau-chloroforme s'effectue par titrage volumétrique à l'aide d'une solution étalonnée d'un réactif cationique(chlorure de benzéthonium) et d'un indicateur mixte (Bromure de Dimidium / bleu de Disulfine).

Procédés d'élimination des tensioactifs

Elimination de la mousse

La mousse peut être éliminée par des procédés chimiques ou mécaniques. Cependant l'effet est généralement temporaire et n'élimine pas les autres nuisances. La méthode chimique repose sur l'introduction d'agents anti moussant biodégradables. SEBRA (II16) a proposé de détruire la mousse provenant des tensioactifs anioniques par des tensioactifs cationiques.

La coagulation-floculation

Des résultats plus ou moins intéressants sont obtenus lors du traitement des eaux par floculation classique. VAUGHAN(II17) a observé que le sulfate d'alumine utilisé à pH élevé est plus efficace que le sulfate ferrique. La diminution des tensioactifs tels que les alkylbenzènesulfonates (ABS) est relativement limitée et dépend largement du coagulant utilisé il faut bien entendu adapter les doses de réactifs aux caractéristiques du milieu et ajuster le pH à une valeur convenable.

Il convient de mentionner que durant le traitement des eaux par coagulation, une partie du détergent dissous passe dans le floc par adsorption.

Elimination par adsorption

Le charbon actif semble être le meilleur élément d'élimination des détergents. En associant le charbon actif à l'ABS dans une proportion de sept part pour une, le rendement est de l'ordre de 90%. Beaucoup de paramètres interviennent au cours de l'adsorption tels que la température, le pH, la surface spécifique, la granulométrie, la solubilité et la nature du soluté.

L'étude de l'interaction des tensioactifs anioniques avec les terres argileuses a montré que l'adsorption pour différents types d'argile, varie avec la nature du détergent. En général, les tensioactifs ayant une chaîne alkyl la plus longue sont préférentiellement adsorbés, car l'allongement de la chaîne augmente la nature hydrophobique du composé le rendant plus disposé à l'adsorption.

L'efficacité de l'adsorption de ces composés augmente quand la solubilité diminue dans une solution aqueuse. Elle dépend également de la nature de l'adsorbant.

L'échange d'ion

L'échange d'ion est utilisé à des fins analytiques. Les résultats donnés par le polystyrène semblent être intéressants. Sa capacité d'adsorption en 24 heures est le double de celle obtenue avec le charbon actif cependant ce polymère pose le problème de sa récupération.

L'oxydation chimique

Une technique oxydante a été particulièrement efficace dans la dégradation des tensioactifs. Cette dernière est basée sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux dans un milieu acide(réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+} , pH=3.4) L'efficacité du processus de Fenton pour purifier les eaux industrielles chargées en détergents est confirmée par les résultats obtenus pouvant atteindre 90% d'élimination. Cette technique est surtout intéressante dans le cas des tensioactifs dangereux pour les bactéries(II18).

La biodégradation

La dégradation biologique ou biodégradation peut être définie comme la destruction des composés chimiques par action biologique des microorganismes vivants. Ceux ci sont présents dans les milieux extérieures recevant les eaux usées.

Les paramètres conditionnant la dégradation sont le système bactérien, l'élément nutritif, la température et l'oxygène dissous. L'acclimatation de l'espèce bactérienne, facteur extrêmement important, est responsable des limitations de la susceptibilité de la biodégradation. L'efficacité du système dépend donc de la nature des bactéries présentes, de leurs possibilités de sélection et d'adaptation conditionnée par le milieu. Le pouvoir d'adaptation des bactéries est dû à la simplicité de leurs structures. Il est à noter que la température a un effet décisif sur la vitesse de biodégradation, en effet JM.Quiroba(II12) a montré que le taux de biodégradation à la température 20-25°C dépasse 90% en moins de 10 jours tandis qu'à moins 10°C, celle-ci n'a presque pas lieu; elle ne dépasse pas 5% en 21 jours.

L'influence de la température sur la vitesse de biodégradation est liée au métabolisme des microorganismes responsables de la biodégradation. Il peut être donc établi que la pollution potentielle des eaux usées contenant les tensioactifs subit des variations saisonnières remarquables. Il convient de mentionner que les tensioactifs anioniques, malgré leur origine synthétique sont susceptibles d'être plus ou moins rapidement biodégradés par les microorganismes (II 13)

La biodégradation s'effectue en deux étapes :

-la première appelée biodégradation primaire où le composé chimique subit un changement d'identité. La dégradation de la molécule commence par une oxydation du groupement terminal CH_3 en COOH . A ce stade, le LAS perd la plus grande partie de son pouvoir surfactant avec une réduction significative de la réponse au bleu de méthylène(II14).

-La seconde étape est une β oxydation de la chaîne alkyl carboxylée avec libération de molécules d'acide acétique puis ouverture du noyau benzénique.

Dans le cas du LAS le processus commence par une hydrolyse de la fonction ester sulfurique suivie d'une oxydation en acide carboxylique de l'alcool formé et enfin une oxydation de la chaîne comme cela est présenté dans le schéma II.

Swisher(II15) a étudié la biodégradation d'un mélange de 12 isomères. Il a montré que les nombreux isomères et homologues composant les LAS se dégradent avec des vitesses différentes. Ceci ne peut être attribué qu'à la structure chimique du produit en question. Il conclut, d'une part que les ABS sans alkyl ramifié à la fin de la chaîne sont complètement biodégradables et d'autre part qu'un ou deux méthyles situés sur un carbone adjacent au groupe phényle n'affectent pas la vitesse de biodégradation.

Lutte contre la pollution des eaux par modification du produit industriel

Il est fréquent de voir accuser l'industrie des détergents comme principal pollueur de l'environnement, le premier grief soulevé contre cette industrie est la non biodégradabilité des produits rejetés. Actuellement le problème ne se pose plus en ces termes car depuis 1965 on arrive à produire des détergents biodégradables.

Aujourd'hui, il s'agit de choisir entre les produits responsables de l'eutrophisation et ceux qui ne le sont pas, mais qui par ailleurs, ne peuvent causer d'autres nuisances.

Certains responsables de la protection de l'environnement considèrent les phosphates comme les premiers responsables de l'eutrophisation. En effet le phosphore qui n'est pas entièrement éliminé au cours du traitement biologique, constitue une source nutritionnelle pour les algues qui prolifèrent. La solution à ce problème serait donc la substitution des phosphates par d'autres produits moins nocifs pour l'environnement. Le NTA représente un candidat potentiel, car il possède une bonne dégradabilité mais présente l'inconvénient de relarguer par chélation les métaux lourds fixés dans les sédiments(II 19).

La photodégradati

La pollution de l'environnement par les tensioactifs pose un problème écologique qui a trouvé dans le processus photocatalytique une alternative étant donné que la biodégradation de ces composés est lente et parfois inefficace. Depuis quelques années, les traitements photochimiques, directs ou assistés ont fait leur apparition, la littérature fait état de plusieurs travaux réalisés dans ce domaine.

Certains utilisent la photolyse directe en utilisant des lampes qui émettent à courtes longueurs d'ondes, domaine dans lequel les surfactants présentent une absorption significatives alors que d'autres utilisent un photosensibilisateur absorbant à des longueurs d'ondes plus élevées ou un photocatalyseur tel que TiO_2 .

Photolyse directe

En 1984 ADACHI (II24) a étudié l'effet de la longueur d'onde sur la décomposition photochimique du LAS. Ce dernier est soumis à une irradiation monochromatique entre 200 et 700nm à l'aide d'une lampe à arc à Xénon. Une

décomposition totale du composé a été observée à 215nm (intensité de l'irradiation étant $3.5 \cdot 10^8 \text{ erg cm}^{-2}$) mais au delà de 290nm aucune dégradation n'est observée.

Cependant Murakami(II25) reporte que le maximum de décomposition est obtenu à 270nm en utilisant le même système d'irradiation.

Pour se rapprocher des conditions environnementales, les LAS provenant de différents milieux (eaux usées, eaux de rivière, eaux de mer) ont été testés. Les résultats obtenus montrent qu'ils se dégradent facilement bien que de faibles différences subsistent pour les divers échantillons.

Le formaldéhyde et l'acide formique qui ont été identifiés, sont en accord avec MATSURA (II26) alors que Watanabe (II27) a trouvé le dodécylbenzène comme intermédiaire. Il a été aussi noté que la photo décomposition est indépendante du pH dans la marge 1-10

Photocatalyse avec TiO_2

Le traitement par photocatalyse avec TiO_2 a été largement étudié et son efficacité semble être intéressante. Toutefois le nombre de paramètres qui interviennent dans ce type de réaction est grand. En conséquence, la détermination de l'impact de chacun nécessite un grand nombre d'essais. HIDAOKA et al (II28) étaient les premiers à avoir étudié la dégradation photocatalytique d'un surfactant anionique, à savoir le DBS. Ces auteurs ont constaté que 50ppm de ce produit est décomposé après une heure d'irradiation. Ils ont utilisé une lampe à Xénon (450W, $\lambda > 330\text{nm}$). La disparition du DBS a été suivie par spectrophotométrie, à une longueur d'onde correspondant à la transition $\pi - \pi^*$ du groupe phényle (224nm). La consommation d'oxygène a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse (CPG). La minéralisation totale de ce polluant est suivie par la détermination de la quantité de CO_2 formée.

Ce travail a été complété en 1986 par les mêmes auteurs, qui ont étudié la dégradation photocatalytique du DBS avec TiO_2 sous irradiation naturelle (II29). Le DBS est décomposé efficacement en une heure sous exposition à la lumière solaire. Cette dégradation photochimique se déroule en trois étapes. Dans la première étape, la dégradation primaire caractérisée par une rupture de certaines parties du tensioactif provoque une altération du caractère ou des propriétés de la substance. Elle peut conduire soit à une désulfonation soit à une ouverture du cycle aromatique. Cette modification se traduit par une augmentation importante de la tension superficielle du surnageant observée au bout de 0.5 heure de réaction. Une dégradation secondaire

aboutit à la formation de produits intermédiaires qui vont s'oxyder à leur tour pour conduire finalement, dans la dernière étape, à la minéralisation du substrat en CO₂ et H₂O. Au cours de ce processus, l'oxygène constitue l'ingrédient le plus important. Plusieurs paramètres ont été examinés à savoir, le pH, la consommation d'oxygène et l'évolution du CO₂. Il a été constaté que la consommation d'oxygène est accompagnée par la formation de SO₃²⁻ et qui atteint un plateau après 2.5 heures d'irradiation. D'autre part il a été montré que la vitesse de décomposition augmente avec l'intensité lumineuse. En 1992 Hidaka et col (II30) ont étudié l'effet de charge des tensioactifs ainsi que la structure moléculaire sur la vitesse de décomposition. En effet, une étude comparative de la photo-dégradation en solution aqueuse catalysée par TiO₂ de deux tensioactifs, l'un anionique (DBS : Dodécylbenzène sulfonate de sodium) et l'autre cationique (BDDAC : Benzyl dodécyl diméthyl ammonium) a été réalisée.

Dans ces conditions ils ont montré que, la cinétique de dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood dont les constantes (k, K) sont récapitulées sur le tableau ()

Molécule	k μM/min	K μM ⁻¹ x 10 ⁻³
DBS	5.7	3.5
BS	6.9	12.2
BDDAC	5.0	3.0
BTAC	6.2	4.6

Tableau 2 : Valeurs de k et K déduites de l'équation Langmuir-Hinshelwood

DBS : Dodécylbenzène sulfonate de sodium BS : Benzène sulfonate de sodium

BDDAC : Benzyl dodécyl diméthyl ammonium BTAC : Benzyl triméthyl ammonium

Plus tard, en 1994 Hidaka et ses collaborateurs (II31) ont suivi la minéralisation de deux surfactants cationiques : le benzyl dodécyl ammonium chloride (BDDAC) et le benzyl triméthyl ammonium chloride (BTAC) tous les deux catalysés par TiO₂. Ils ont montré que la structure est d'une grande importance sur l'efficacité de la réaction. En effet le substrat cationique comportant le cycle benzénique se dégrade plus facilement que celui ayant une chaîne alkyle aliphatique.

Les tensioactifs non ioniques (nonylphénol ethoxylé ,p-alkylphénol) ont également fait l'objet d'une étude entreprise par E. pelizzetti en 1989 (II32) où leur disparition du est suivie par HPLC, le COD et le COP. L'oxydation successive conduit à des produits de bas poids moléculaire. Le suivi du CO₂ a permis de montrer que la minéralisation est obtenu au bout de 2h . Par ailleurs ces études ont démontré d'une part que l'attaque des OH° est compétitive sur la chaîne ethoxylée et sur le cycle benzénique que d'autre part, elle dépend de l'adsorption sur la surface du catalyseur.

pour élucider le mécanisme de la minéralisation, HiDAKA et col (II33) se sont focalisés sur la photo dégradation des surfactants amphotères . Ces derniers augmentent dans les formulations , vu leurs faibles toxicité, leur non irritabilité et leurs bonne dégradabilité par rapport aux anioniques. Ces auteurs ont montré des différences dans les cleavages de liaison peptidique.

Dans le but de comparer l'efficacité de la dégradation en fonction de la nature du tensioactif , Hidaka et al (II34) ont étudié les conditions optimales de la minéralisation des différents types de tensioactifs. Il ont conclu que la vitesse de décomposition suit l'ordre de décroissance : anionique>non ionique>cationique. Ceci est attribué à la structure de la molécule.

D'une façon générale, la vitesse de dégradation des surfactants anioniques est accélérée par les substituant donneurs et retardée par les accepteurs (II35)

Zhao et col (II36) ont comparé le processus de photo dégradation de deux isomères anioniques le dodécyl benzènesulfonate de sodiumDBS et le phéyldodécylsulfonate de sodium PDS. A l'issue de ces études ces auteurs ont constaté que la photo décomposition du groupe aromatique est plus rapide que la chaîne alkyl.

Pour accélérer le processus d'oxydation, certains auteurs ont suggéré d'améliorer l'efficacité du semi conducteur en utilisant un dépôt de certain métaux nobles à la surface du semi conducteur comme le platine ou bien un support inerte comme la silice charbon actif la zéolite ainsi que certains oxydes métalliques.

D'autres données bibliographiques montrent que la surface du TiO₂ est modifiée par la présence de surfactant adsorbés, qui rendent la surface plus hydrophobe. Ceci facilitera donc l'adsorption de certain composés hydrophobes et par suite la réaction photochimique. Les surfactants perfluorés sont les candidats potentiels car ils sont les plus réfractaires à l'attaque de OH° provenant de l'irradiation Yuan(II37)

La température joue un rôle non négligeable au cours de ce processus. En effet B.Sangchakr, 1995 (II35) a étudié l'effet de ce paramètre sur la vitesse de dégradation en utilisant le même procédé. Selon cette étude, il montre que l'accroissement de la température (25-38°) provoque l'augmentation la vitesse initiale de 25%.

L' influence du pH est d'une grande importance dans photodécomposition des tensioactifs. En effet ,à pH 5 plus de 68% de DBS est adsorbé sur le TiO₂ . Par contre à pH 8.4 l'adsorption diminue à cause de la répulsion électrostatique entre TiO₂ chargé négativement et le groupement sulfonate.

Vu l'importance du rôle joué par l'oxygène, l'étude de son transfert à la suspension aqueuse dans un réacteur mécaniquement agité a été réalisée et a montré que le coefficient de transfert volumique augmente avec l'augmentation du débit gazeux et la vitesse d'agitation. Une relation a été établie liant les deux paramètres au coefficient de transfert volumique

$$K_{la}=3.10^{-4} Q g^{0.609} N^{0.475}$$

K_{la} : coefficient de transfert volumique (s⁻¹)

Q g : débit gazeux (l/min)

N : vitesse d'agitation(trs/min)

Par cette relation, la connaissance du débit d'oxygène ainsi que la vitesse d'agitation permet de suivre la quantité d'oxygène transférée au cours de la réaction(II38).

Afin d'élaborer un mécanisme du processus de dégradation, B.Sangchakr (II35) a analysé les photoproduits et identifié l'acide paraphénylesulfonique comme intermédiaire majoritaire et deux autres photoproduits : la benzoquinone et l'hydroquinone. le mécanisme réactionnel proposé suggère que l'attaque par les radicaux hydroxyles, mis en évidence par la spectroscopie ESR, est la voie principale de la réaction de dégradation.

Par ailleurs le suivi des autres intermédiaire réactionnels (aldéhydes et peroxydes) ainsi que la formation du CO₂ a permis de montrer que les anioniques se dégradent plus rapidement que cationiques d'une part et que d'autre part le cycle benzénique, facilement attaqué par les OH· ou OOH·, se décompose plus rapidement que la chaîne aliphatique.

Pour se rapprocher des conditions environnementales Zhang et al (II39) ont étudié la décomposition photocatalytique du DBS en solution aqueuse, sous irradiation

naturelle dans un réacteur doté d'un concentrateur solaire parabolique. il a montré que la photo dégradation des surfactants dépend du pH, du débit de circulation ,de l'intensité lumineuse ainsi que de la charge du photocatalyseur. Par ailleurs une amélioration de l'efficacité du système est observée lors de l'addition de $K_2S_2O_8$ dans les conditions expérimentales suivantes (pH=5, $TiO_2= 0.2g/l$, et dose de $K_2S_2O_8=5mM$).Les autres aspects tels que la formation de mousse ,le débit de circulation et la tension de surface ont été étudiés

Cette étude a permis de montrer également que la dégradation du DBS en fonction de l'intensité de la lumière solaire suit une cinétique du premier ordre ($Q=8.3l/min$,pH=5 $TiO_2= 5g/l$) d'autre part il a été montré que la dégradation du DBS dépend considérablement de sa concentration initiale et suit le modèle Langmuir Hinshelwood $k_{LH}=0.184 MKJ^{-1}$ avec une constante d'adsorption $K_{LH}=0.527mM$.

Les études cinétiques de la disparition du tensioactif ont conduit aux mêmes types de conclusions :

-La vitesse de disparition du composé en fonction de la concentration initiale est une fonction croissante jusqu'à saturation.

-La vitesse de dégradation augmente puis se stabilise le lorsque la masse du photocatalyseur augmente.

-La présence d' O_2 est nécessaire à la réaction

-La vitesse semble être lié linéairement au flux photonique

La grande quantité de TiO_2 utilisée pose le problème de sa récupération. Pour palier a cet inconvénient, plusieurs chercheurs ont essayé de le fixer sur différents supports. Ceci engendre une perte de sa surface spécifique lors de son traitement thermique pour sa fixation. De plus, les agglomérats de TiO_2 ne résistent pas très longtemps à l'abrasion crée par de fortes turbulences, relarguent ainsi les particules qui se retrouvent alors dans le milieu liquide.

Dégradation par les sels de fer(III)

Brand et al (II40) ont étudié la dégradation des tensioactifs non ioniques photoinduite par le Fer(III) en solution aqueuse. L'étude est faite sur des alkylphénol polyéthoxylés(AP) et les alcools gras polyéthoxylés (AE), composés ayant une chaîne alkyl et n unités éthoxy. Ils ont trouvé que la vitesse de dégradation dépend de la

concentration de l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Le mécanisme proposé met en jeu l'attaque des radicaux OH° sur des sites préférentiels qui dépendent de la structure moléculaire du substrat considéré. La dégradation de l'octylphénol polyéthoxylés qui comporte un noyau aromatique implique la dégradation préférentielle de la chaîne éthoxylée.

Mailhot et al (II41) ont étudié la dégradation du 4-dodécylbenzènesulfonate de sodium photoinduite par le Fe^{III} en solution aqueuse. Un mélange de DBS(0.1mM) et Fe^{III} (0.1mM) conduit à la formation d'un précipité. L'irradiation du surnageant par une lampe émettant à 365nm produit une réaction de dégradation du produit. Ils ont montré également d'une part l'implication des radicaux hydroxyles dans le processus de dégradation et d'autre part que cette attaque se fait sur des sites préférentiels (arrachement du H sur le C en position α par rapport au noyau aromatique).

Les produits entrant dans la composition des détergents ont fait aussi l'objet de plusieurs études. Brand et al (II40) ont montré que le TAED (tétraacétyléthylènediamine), utilisé comme activateur d'agent de blanchissement peut subir une dégradation sous l'action combinée de la lumière et les sels de Fer(III). Plus tard Wong et al (II42) rapportent que les azurants optiques utilisés dans les formulations des détergents pour le blanchissement du linge peuvent subir à leur tour une dégradation photochimique catalysée par les sels de Fer(III). Dans ces conditions la minéralisation complète de certains substrats a été mise en évidence. L'ensemble des résultats a permis de montrer que ce processus de photocatalyse homogène permet de dégrader ce type de polluant, cependant d'autres études complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre les intermédiaires réactionnels qui peuvent être parfois plus nuisibles que les produits de départ.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-1- REACTIFS UTILISES

Les molécules étudiées lors de ce travail sont :

- L'octylbenzènesulfonate de sodium, (**NaOBS**)99% Lancaster
- L'éthylbenzènesulfonate de sodium, (**NaEBS**),Aldrich chemical
- Le dodécylbenzènesulfonate de sodium,(**NaDBS**), Aldrich chemical

Les expériences conduites sur la dégradation des tensioactifs ont nécessité les produits analytiques suivants :

- Perchlorate de fer (III) nonahydraté ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), Riedel-de Haën
- Sulfate de fer (II) heptahydrate, 99%, Aldrich
- Isopropanol, Prolabo chromanorm
- Dioxyde de titane, Dégussa P25, Interchim

D'autres réactifs et solvants ont été utilisés tout au long de l'étude

Pour les dosages chimiques

- Acétate d'ammonium, 98%, Aldrich
- Acétate de sodium, prolabo
- Ammoniaque, Merck, minimum 25%
- Acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique(HQSA), >98%, Aldrich
- Chlorhydrate d'hydroxylamine , Aldrich>99%
- Acide sulfurique, 1N, Merck
- Ferrioxalate, 0,15M
- 1,10 Phénanthroline,99%, Fluka
- 2,2'-bipyridine,Merck,>99.5%
- acide perchlorique(HClO_4) ,Merck 70% ; 1.67Kg.L^{-1}
- Acide chlorhydrique, Acros
- sel monosodé de l'acide3-(2-pyridyl)-5,6-diphényl-1,2,4-triazin-4,4' disulfonique
- Ferrocine, Aldrich 97%
- Hydroxyde de sodium, Merck

Pour les analyses par CLHP, nous avons utilisé différents solvants et substrats pour la préparation des éluants :

- Acétonitrile, qualité chromatographique, Carlo Erba Reagenti
- Perchlorate de sodium, prolabo, >99%
- Acétate d'ammonium
- Acide acétique

III-2- PREPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions ont été préparées avec de l'eau Ultra-pure (Millipore MilliQ), la résistivité étant de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Cette eau est très peu chargée en carbone (COT) $\leq 0,15 \text{ mg/l}$. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre JENWAY 3310 équipé d'une électrode combinée de type Orion. La précision des mesures est de l'ordre de 0,1 unité. Pour ajuster le pH à des valeurs précises, nous avons utilisé de l'acide perchlorique HClO_4 ou de la soude NaOH . Tout au long de ce travail la force ionique des solutions n'a pas été contrôlée.

Désoxygénation et saturation en oxygène

Afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans le processus de phototransformation, certaines solutions ont été désoxygénées ou saturées en oxygène. La désoxygénation a été réalisée : soit par barbotage à l'argon pendant 30 minutes pour les solutions désoxygénées dans les cellules de petit volume 3 à 5ml. Après désoxygénation, la cellule est fermée à l'aide d'un septum.

soit par barbotage à l'azote lors de l'utilisation d'un réacteur contenant environ 80 mL de solution. Le barbotage est maintenu pendant toute la durée de l'expérience.

Solutions pour les dosages

Préparation de l'acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique (HQSA) (0,1 M)

La solution de HQSA a été préparée par dissolution de 1,21 g de ce sel dans 50 mL de soude à 0,12 M.

Préparation de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine(3M)

La solution de chlorhydrate d'hydroxylamine a été préparée par dissolution de 104,25g de ce sel dans 200ml de l'acide chlorhydrique 32% puis en complétant à 500ml avec de l'eau.

Tampon acétate d'ammonium

Le tampon acétate d'ammonium a été préparé par dissolution de 192,7g d'acétate d'ammonium dans 200ml d'eau ; puis après addition de 170ml d'ammoniaque à 25%, nous avons complété à 500ml avec de l'eau.

Tampon acétate de Sodium

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

Solution de Ferrocine

La solution de ferrocine a été préparée par dissolution de 0.985g de sel de sodium de l'acide 3-(2-pyridyl)-5,6-diphényl-1,2,4-triazin-4,4'disulfonique dans 100ml d'eau (la solution conservée à 6°C est stable pendant un mois).

Solution de Bipyridine

0,78g de 2,2'-bipyridine est dissoute dans 100ml d'eau. L'agitation et le chauffage sont nécessaires pour une dissolution totale et une parfaite homogénéisation de la solution.

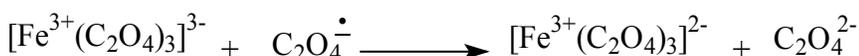
III-3 DISPOSITIFS D'IRRADIATION

Irradiations monochromatiques

Les irradiations à 313, 334 et 365nm en faisceau parallèle ont été réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure à haute pression (OSTRAM HBO200W) équipé d'un monochromateur BAUSCH et LOMB. Le faisceau est homogène et parallèle ce qui permet de mesurer l'intensité I_0 émise par ce système d'irradiation et de déterminer les rendements quantiques de transformation. Une cellule de 2cm de trajet optique a été utilisée comme réacteur.

Détermination des flux photonique par actinométrie

Les flux de lumière reçus par les réacteurs photochimiques ont été mesurés pour chaque longueur d'onde par actinométrie au ferrioxalate de potassium (6). La méthode est basée sur l'irradiation en milieu acide tamponné du ferrioxalate de potassium $K_3Fe(C_2O_4)_3$. Sous irradiation, la réduction du fer ferrique en fer ferreux et l'oxydation de l'ion oxalate en CO_2 se produisent simultanément. Le processus a un rendement quantique supérieur à 1 car il se produit une réaction en plusieurs étapes :



L'ion ferreux peut être aisément dosé par la formation d'un complexe rouge avec la 1,10-phénanthroline. Le principe de ce dosage est le suivant : après irradiation d'un volume v_1 d'une solution de ferrioxalate de potassium ($6,0 \times 10^{-3}$ M) pendant un temps t (exprimé en secondes), nous avons ajouté à un volume v_2 de cette solution irradiée, 1 mL de tampon acétate et 0,5 mL de 1,10-phénanthroline (0,1 % en poids). La solution a été ensuite complétée avec de l'eau jusqu'à $v_3 = 5$ mL. Après agitation, ce mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm dans une cellule de trajet optique ℓ .

Le nombre d'ions fer(II) formés durant la photolyse est alors calculé en utilisant la formule suivante :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{6,023 \times 10^{20} v_1 v_3 A_{510}}{\epsilon_{510} v_2 \ell}$$

avec $A_{510} = (A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{510}$ où A_{blanc} est l'absorbance à 510 nm de la même solution de ferrioxalate de potassium, mais non irradiée et préparée comme précédemment.

Le coefficient d'absorption molaire à 510 nm est égal à $11\,180 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.

Ce nombre d'ions est proportionnel à la fraction de lumière absorbée par la solution durant ce temps t ; l'intensité émise par le système, en photons par seconde pour le volume v_1 est donc :

$$I_o = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi_{\text{Fe}^{2+}} t (1 - 10^{-A})} \text{ en photons s}^{-1} \text{ pour } v_1 \text{ mL}$$

Pour $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ nous avons $1 - 10^{-A} \approx 1$

Les flux photoniques déterminés dans le cadre ce travail sont exprimés en photons $\text{s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, car en faisceau parallèle, v_1 peut être assimilé à la longueur du trajet optique de la cellule.

Calcul des rendements quantiques

Le rendement quantique, Φ , caractérisant l'efficacité de la réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules transformées ou formées (Δn), et le nombre de photons absorbés (I_a) dans le même temps (Δt) :

$$\Phi = \frac{\Delta n}{\Delta t I_a}$$

Ainsi

$$\Phi = \ell \frac{\frac{\Delta C}{\Delta t} \times 6,023 \times 10^{23} \times 10^{-3}}{I_0 (1 - 10^{-A_{\lambda_{\text{irr}}}})}$$

avec :

$\frac{\Delta C}{\Delta t}$: la pente de la tangente à l'origine de la courbe de variation de la concentration en fonction du temps d'irradiation en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

ℓ : trajet optique de la cellule d'irradiation en cm.

I_0 : le flux photonique en $\text{photons s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ déterminé par actinométrie à la longueur d'onde d'irradiation.

$(1 - 10^{-A_{\lambda_{\text{irr}}}})$: la fraction de lumière absorbée par la solution initiale ($A_{\lambda_{\text{irr}}} =$ absorbance initiale de la solution à la longueur d'onde d'irradiation).

Irradiations en enceinte

Différents dispositifs permettant de délivrer une forte intensité lumineuse sur un important volume ont été utilisés pour l'étude analytique.

-Irradiations à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans deux dispositifs différents :

- Le premier dispositif d'irradiation est une enceinte réfléchissante construite sur une base elliptique. Un des foyers de l'ellipse est occupé par une lampe (Mazda MAW 125 W) et l'autre par le réacteur. Le réacteur est entouré par une circulation d'eau et la solution est agitée durant l'irradiation afin d'assurer son homogénéisation

La lampe utilisée comme source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure moyenne pression dont l'émission, filtrée par un globe noir se situe principalement à 365nm. Il existe d'autres composantes dont le pourcentage est faible : 313 nm (2 %), 334 nm (6,5 %), 405 nm (2,7 %) et 434 nm (1,3 %). La composante infrarouge de l'émission de la lampe est totalement absorbée par l'eau entourant le réacteur (figure 1). Le second réacteur est un tube en pyrex chemisé d'eau au centre d'un cylindre, il est entouré de trois lampes du même type (figure 2).

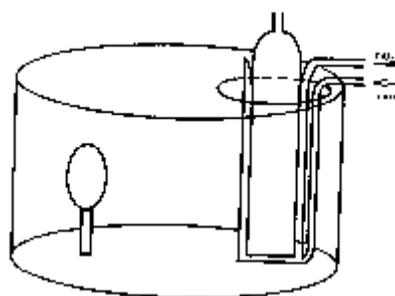


Figure 1 : Enceinte d'irradiation à 365 nm (système à 1 lampe)

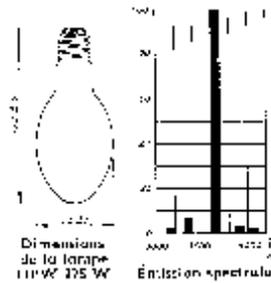


Figure 2 : Spectre d'émission de la lampe MAZDA MAW125 W

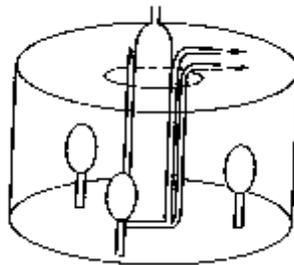


Figure 3 : Enceinte d'irradiation à 365 nm (système à 3 lampes)

-Irradiation polychromatique entre 300 et 450nm

Le système d'irradiation est représenté sur la figure 4. Il est constitué par un tube fluorescent « Philips TLD 15W » placé selon l'un des axes focaux d'un cylindre métallique à base elliptique. 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 verre de pyrex est muni d'une double enveloppe permettant une circulation permanente d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce type de verre coupe les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm afin d'éviter toute photo transformation directe. Le dispositif est muni d'un agitateur magnétique qui assure l'homogénéité du milieu.

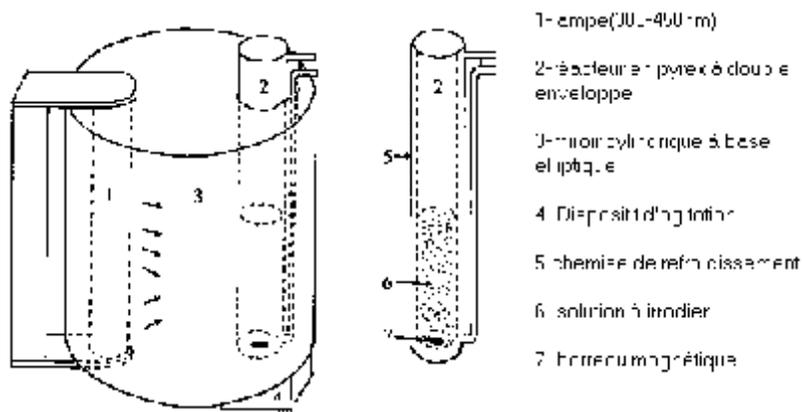


Figure4 : Dispositif d'irradiation entre 300 et 450nm

-Irradiation en lumière naturelle

Les irradiations solaires ont été réalisées à Clermont-Ferrand durant le mois de juin 2002-2003 pendant des journées très ensoleillées (latitude 46°N, 420 m au dessus du niveau de la mer) dans des réacteurs cylindriques en pyrex (39 cm de long et 3,5 cm de diamètre), posés horizontalement. L'intensité lumineuse a été mesurée à l'aide d'un luxmètre Testo545 sensible aux courtes longueurs d'onde (313 et 365nm).

III-4-METHODES D'ANALYSE

Méthodes spectroscopiques d'analyse

Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Varian Cary 3 à double faisceau informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres.

Spectroscopie Infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Nicolet 5 SXC FT-IR. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons conditionnés en pastille KBr.

Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Brucker, modèle ER200D, bande X, ($\gamma = 9.30\text{GHz}$), fréquences des modulations 100KHz. Les irradiations ont pu être effectuées dans la cavité du spectromètre grâce à une lampe à Xe-Hg dont l'émission polychromatique était filtrée à 340nm.

Nous avons travaillé à température ambiante avec une cellule en Quartz de 0.1mm d'épaisseur. Le piège à radicaux utilisé est le 5,5-diméthylpyrroline-N-oxyde(DMPO)

Méthodes chromatographiques

Nous avons utilisé principalement 3 systèmes de chromatographie liquide haute pression :

- CLHP HP1050 équipée d'un détecteur UV-visible et d'un détecteur de fluorescence Shimadzu. Cet appareil est équipé d'un passeur d'échantillon modèle HP1050, de 4 pompes modèles HP1050. L'appareil est également équipé d'un dégazeur modèle dégasy DG-2410. Une informatisation pour l'acquisition et le traitement est assurée par le logiciel Class VP.
- CLHP Waters équipée de 2 pompes type 5120, d'un détecteur d'absorption UV-Visible à barrette de diodes type 996 et d'un passeur d'échantillon 717. L'ensemble est piloté par un ordinateur muni du logiciel Millénium.
- CLHP Waters équipée d'un détecteur UV-visible à barrette de diodes type 990 et de 2 pompes type 515. La colonne utilisée est de type phase inverse, silice greffées C₁₈ de granulométrie 5µm, de longueur 250 mm et de diamètre interne 4,6 mm : une colonne Spherisorb(ODS2).

Méthodes de dosage

-Dosage des espèces monomère de fer (III)

La détermination des espèces monomères de fer(III) est basée sur la formation rapide d'un complexe en présence d'acide 8-hydroxyquinoline -5-sulfonique (HQSA). Le complexe Fe(HQSA)₃ présente un maximum d'absorption à la longueur d'onde 572nm ,le coefficient d'absorption molaire étant égal à 5 000 mol⁻¹ L cm⁻¹.

Le dosage a été réalisé suivant le protocole décrit par Faust et Hoigné (8), mais adapté à nos conditions de travail.

Le principe du dosage est le suivant : dans une fiole de 10 mL nous plaçons 1 mL de solution HQSA (0,10 M) et 1 mL de tampon acétate (pH = 4,5). Nous complétons à 10 mL avec la solution à doser. Après agitation, la densité optique à 572 nm de la solution est lue 30 secondes après addition de la solution à doser dans une cellule de 1 cm de trajet optique.

La concentration en espèce monomère de fer (III) est obtenue en appliquant le calcul suivant :

$$[\text{espèces monomères}] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{572} \times 10}{8 \ell \epsilon_{572}}$$

Le pourcentage en espèces monomères de Fe^{III} de la solution à doser est ensuite obtenu par le calcul suivant :

$$\% \text{ de complexes monomères} = \frac{[\text{complexes monomères}] \times 100}{[\text{Fer(III)}]_{\text{totale}}}$$

Dosage du fer (II)

-Méthode à la 1,10-phénanthroline

Dans le but de doser les ions Fe^{2+} formés lors du mélange thermique surfactant-Fer(III) ainsi que lors de l'irradiation de ces solutions, nous avons utilisé la même procédure que celle décrite dans le cas de l'actinométrie en remplaçant le ferrioxalate par la solution à doser. La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en figure 9.

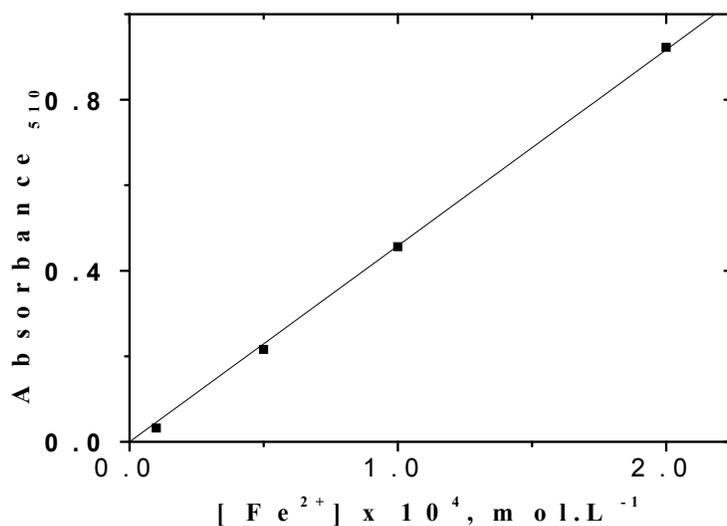


Figure 9 : Droite d'étalonnage des ions Fe^{2+}

Méthode avec la 2,2' bipyridine

Le principe du dosage est basé sur la formation immédiate d'un complexe entre le fer(II) et la 2,2' bipyridine. Cette méthode a l'avantage d'être rapide et s'adapte aux systèmes évoluant rapidement contrairement à l'orthophénanthroline qui nécessite un temps d'attente allant entre 45 et 60 minutes avant la lecture de la densité optique.

Ainsi les espèces de fer(II) générés dans le système étudié sont rapidement piégés par la bipyridine en formant un complexe (Fe(Bipyridine)₃) dont le coefficient d'absorption molaire à 520nm est égal 8600 M⁻¹cm⁻¹ (17)

Dosage du fer total

La méthode est basée sur la formation rapide de complexe entre le fer(II) et la ferrocine qui est un sel monosodé de l'acide 3-(2-pyridyl)-5,6-diphényl-1,2,4-triazin-1,2,4-disulfonique.

Cette complexation a lieu après réduction des espèces de fer(III) en solution, par l'hydroxylamine(3M). La détermination du fer total présent en solution passe par la lecture de la densité optique à 562nm. Cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption du complexe formé entre le fer et la ferrocine et le coefficient d'absorption molaire à 562nm est égal 27900M⁻¹cm⁻¹.

Le protocole que nous avons utilisé pour réaliser le dosage, décrit par Stookey [P] mais adapté à nos conditions de travail, est le suivant :

Dans une fiole de 5ml on place 0.2ml de l'échantillon et 2.8ml d'eau suivi de 0.3ml d'hydroxylamine. Après agitation du mélange on ajoute 0.3ml de tampon acétate et 0.3ml de ferrocine

Après agitation de ce mélange, la lecture de la densité optique de la solution est faite à 562nm le trajet optique de la cellule est de 1cm.

La concentration du fer total est obtenue en appliquant le calcul suivant :

$$[\text{fer total}] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{562} \times 3.9}{\epsilon_{562}}$$

Remarque :

La ferrocine est également un complexant pour d'autres ions métalliques(cuivre, cobalt). Cependant nous pouvons négliger ces interférences car dans notre cas ces ions ne sont pas présents.

Dosage du carbone organique total

Les mesures du carbone organique total dissous ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Shimadzu TOC 5050 A. Cet analyseur nous a permis de suivre la minéralisation des composés organiques lors de l'irradiation. Les valeurs de TOC sont obtenues par la différence

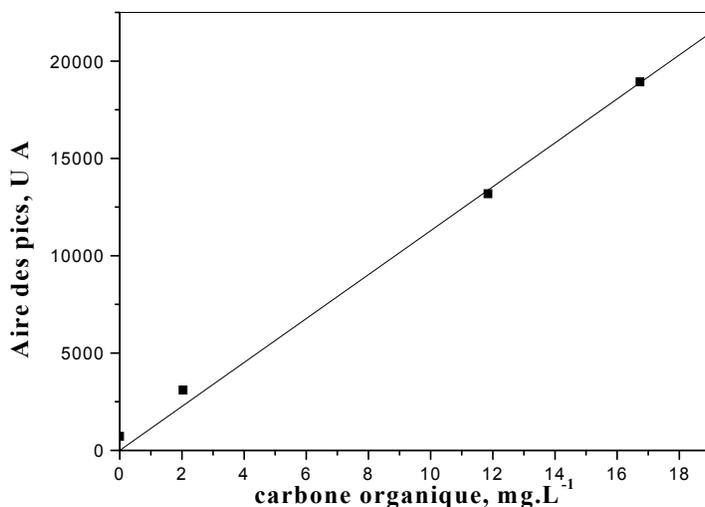
entre le carbone total (TC) et Inorganique (IC)). Le TC représente tout le carbone présent en solution alors que IC représente le carbone sous forme de carbonates et bicarbonate

L'instrument est équipé d'un tube à combustion rempli d'un catalyseur recouvert de platine chauffé à 680°. Quand l'échantillon aqueux passe dans le tube à combustion, le carbone sous ses diverses formes s'oxyde en CO₂. De l'air purifié entraîne les produits de combustion à travers la cellule d'un détecteur à infrarouge non dispersif où la quantité de CO₂ est directement mesurée.

Pour les mesures du IC, l'échantillon est introduit dans un récipient hermétique contenant une solution d'acide phosphorique (H₃PO₄, 25%): dans ce cas, seul le carbone inorganique est détecté sous forme de carbonates et hydrogénocarbonates.

Des courbes de calibrage se reportant de 0-20mg.L⁻¹ sont obtenues en utilisant du carbonate de sodium et de l'hydrogénocarbonate de sodium pour le IC et de l'hydrogénophthalate de Potassium pour TC.

Nous avons travaillé dans un domaine de concentration comprises entre 0 et 20mg L⁻¹ pour le carbone total et entre 0 et 15mg L⁻¹ pour le carbone inorganique. Une droite d'étalonnage a été établie pour chaque domaine (figure 10 a et b). Pour chaque échantillon, les mesures sont réalisées trois fois.



(a)

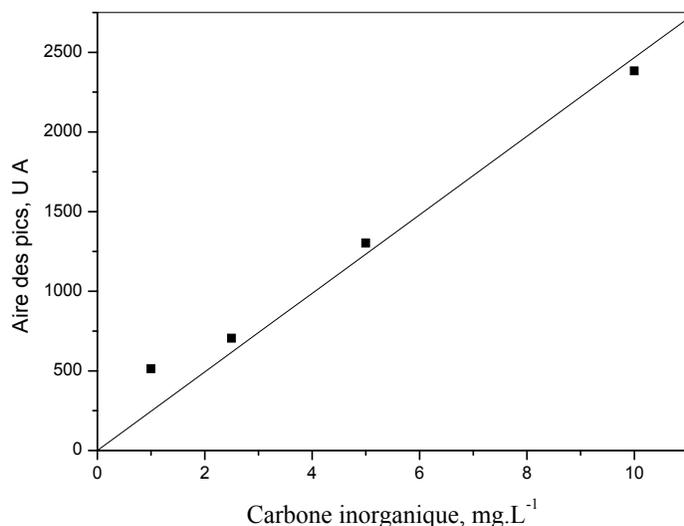


Figure 10 : Droites étalonnage TC (a) et IC (b) obtenues par analyse TOC

III-5-DEMARCHE EXPERIMENTALE

Au cours de ce travail trois molécules tensioactives anioniques ont été choisies. Pour ces dernières, la démarche suivie a été sensiblement la même . elle est brièvement décrite dans ce paragraphe.

Dans la première partie, la détermination des caractéristiques physico-chimique des composés étudiés est primordiale pour la suite de l'étude. La spectrophotométrie va permettre de déterminer les coefficients d'extinction molaire pour choisir les longueurs d'onde d'irradiation adéquate. Elle va également permettre de mettre en évidence l'existence ou non des différentes formes ioniques de la molécule.

Il convient de mentionner que les tensioactifs anioniques en solution aqueuse sont stables à l'obscurité et à température ambiante. Par contre le fer(III) en solution diluée est un système instable et très complexe. Il sera détaillé dans le chapitre suivant.

Etude du mélange Fer(III)-tensioactif :

Le fer(III) peut être complexé par de nombreux types de molécules organiques. La première partie de l'étude a été consacrée au suivi de **l'évolution thermique** (à température ambiante et à l'obscurité) du système polluant- Fer(III), afin de détecter une éventuelle réaction de complexation à l'état fondamental ou dégradation des composés.

Cette étude a d'abord été faite par spectrophotométrie. Nous avons pu constater que l'interaction entre le fer(III) et le tensioactif dépend de la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif étudié.

Nous avons ensuite suivi systématiquement la stabilité des mélanges dans différentes conditions expérimentales. Dans la majorité des cas, des dosages chimiques ont été réalisés pour suivre l'évolution thermique des espèces monomères de fer(III) ainsi que la formation de fer(II).

Irradiation des mélanges Fer(III)-tensioactif

Les solutions sont irradiées à 365 nm afin d'exciter sélectivement l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Cette longueur d'onde est représentative de la lumière naturelle car elle fait partie du spectre d'émission solaire et elle est de plus suffisamment énergétique pour provoquer une réaction redox désirée. Au cours de ce travail, nous avons pu en fonction du système d'irradiation utilisé, déterminer les rendements quantiques ou suivre la cinétique de disparition du polluant et de formation des photoproduits.

Sous excitation lumineuse(365nm) des mélanges fer(III)-tensioactif, nous avons constaté l'oxydation du polluant et la réduction du fer(III) en fer(II). La réaction a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible et par analyse chromatographique. Ceci nous a permis de quantifier la disparition du polluant ainsi que la formation des photo produits. Au cours des irradiations, la formation du fer(II) a été déterminée par complexométrie.

Au cours de ces différentes études, nous avons également évalué l'influence de différents facteurs sur les processus thermiques et photochimiques. Soit:

- La concentration initiale de Fer(III)
- Le pourcentage initial d'espèces monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$
- La concentration du polluant
- La présence d'oxygène et de l'isopropanol.
- la longueur d'onde d'irradiation

Il est important de signaler que la détermination du pourcentage de monomère a été réalisée avant de procéder à la mise en mélange aussi bien en étude thermique qu'en étude photochimique. Pour la détermination des rendements quantiques de disparition du tensioactif en fonction de la concentration d'oxygène, le pourcentage de monomère est calculé après le temps nécessaire au dégazage ou à la saturation en oxygène afin de tenir compte de l'évolution des solutions de fer (cf. chapitre suivant) . Ceci est fait à partir d'une solution aérée préparée en parallèle et placée à l'obscurité durant le même laps de temps. Lors du suivi de la disparition du tensioactif jusqu'à dégradation totale, en milieu suroxygéné ou désoxygéné, le

Fer(III) est introduit en solution lorsque la concentration d'oxygène souhaitée est atteinte pour maintenir, en début d'irradiation, un pourcentage proche de 90%.

Pour se rapprocher des conditions naturelles, une étape importante de notre étude a concerné le suivi de la dégradation des tensioactifs sous irradiation solaire. Pour cela notre mélange a été exposé à la lumière solaire en été à Clermont-Ferrand. La cinétique de disparition ainsi que la minéralisation ont été suivis par CLHP et le COT respectivement.

IV. A . Le comportement du fer(III) en solution aqueuse

Le comportement thermique du fer(III) en solution aqueuse diluée est très complexe. En effet plusieurs paramètres influent sur la nature des espèces présentes et la nature des réactions ayant lieu, rendant ainsi la caractérisation de ce type de solutions très difficile (cf. partie bibliographique). Dans nos conditions de travail (concentration et pH), l'espèce majoritaire initialement présente en solution est le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

Il a été montré que ce complexe monomère est l'espèce la plus active en terme de production de radicaux OH^\bullet responsables de la dégradation de la matière organique.

Dans cette étude nous avons travaillé en réalisant une solutions mère de perchlorate de Fe(III) de concentration $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous avons effectué ensuite une dilution à $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le perchlorate de fer est totalement dissocié dans l'eau en Fe^{3+} et ClO_4^- .

Sa concentration contrôle le pH de la solution. Ainsi pour une concentration de $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} , le pH est de 3,2.

Nous avons effectué plusieurs séries d'expériences afin de connaître la spéciation du fer(III) en solution dans nos conditions de travail et de comprendre le comportement thermique des complexes aqueux de fer(III), qui sont responsables de la réaction de production des radicaux hydroxyles sous irradiation.

Propriétés spectrales

Dans nos conditions de pH et de concentration, nous pouvons considérer que l'espèce dimère est totalement négligeable. Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de fer(III) $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (pH=3,2) enregistré à $t=2\text{min}$ après dilution de la solution mère $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ présente la bande centrée à 297nm correspondant au complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ présent dans nos conditions (Figure1).

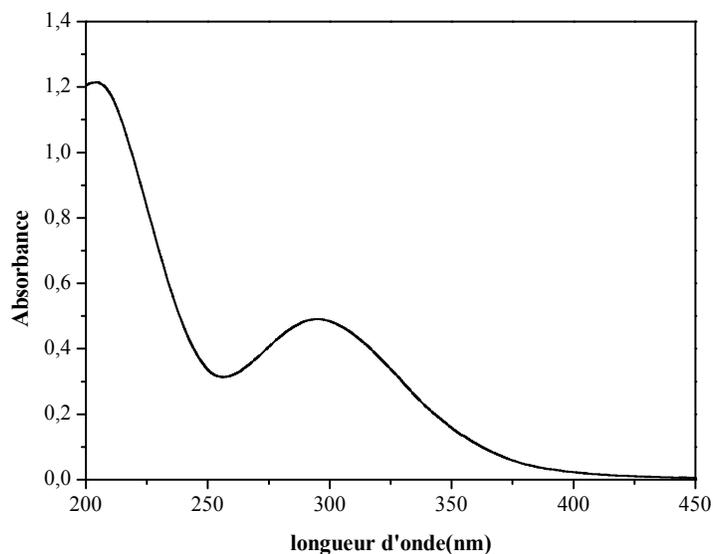


Figure 1 :Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de fer(III) 3×10^{-4} mol.L⁻¹ préparée à partir d'une solution fraîche de fer(III) 2×10^{-3} mol.L⁻¹

L'influence du pH sur le spectre UV-Visible de la même solution révèle des changements très important qui traduisent une modification des espèces dans la solution étudiée (Figure2).

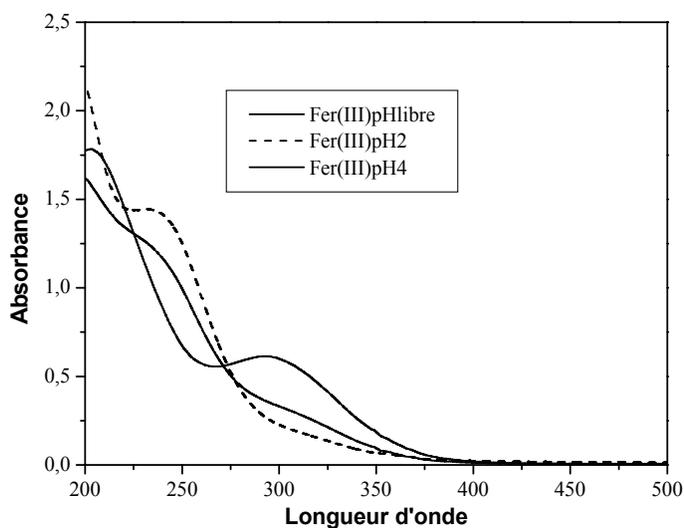


Figure2: Spectre UV-Visible d'une solution de fer(III) 3×10^{-4} mol.L⁻¹, pH= 2, 4 et 3,2

Evolution thermique des solutions de fer(III)

L'évolution thermique signifie un vieillissement de la solution dans le noir et à température ambiante. Elle correspond à une disparition des complexes monomères de fer(III) et à la formation d'espèces dimères ou oligomères.

La concentration en fer(III) est donc un paramètre qui a une grande influence sur la vitesse d'évolution des équilibres en solution.

Cette disparition a été mise en évidence par spectrophotométrie UV-visible. En effet, comme on l'a vu dans la partie bibliographique, les différents complexes aqueux de fer(III) possèdent des spectres d'absorption spécifiques à chaque espèce. Au fur et à mesure que la solution vieillit nous constatons une augmentation de la densité optique de part et d'autre de la bande centrée à 297nm, caractéristique des espèces monomères, impliquant ainsi leur transformation (figure 3).

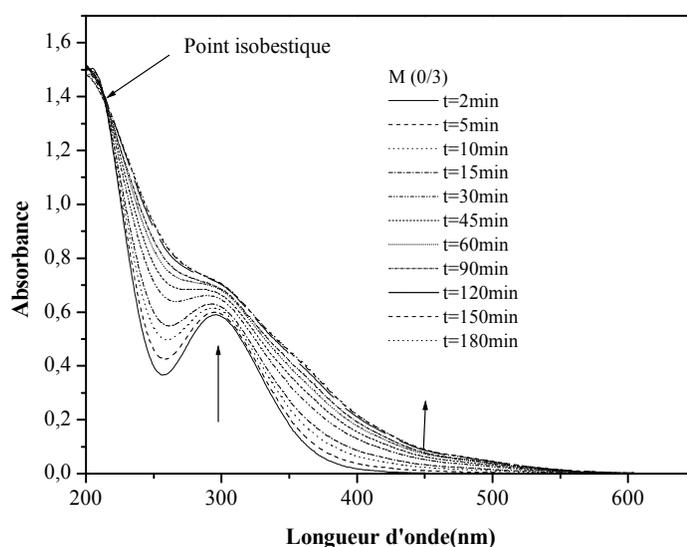


Figure3 :Evolution thermique du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de fer(III) 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères.

La présence d'un point isobestique (215nm) montre bien cela. D'autres espèces se forment rapidement mais dont les caractéristiques spectrales sont mal connues.

Le suivi de la disparition thermique des complexes monomères a été quantifiée par complexométrie avec l'acide 8-hydroxyquinoline-sulfonique dans la solution 3×10^{-4} mol.L⁻¹ de fer(III) et dans la solution mère 2×10^{-3} mol.L⁻¹. On observe une évolution beaucoup plus rapide dans la solution diluée (figure 4).

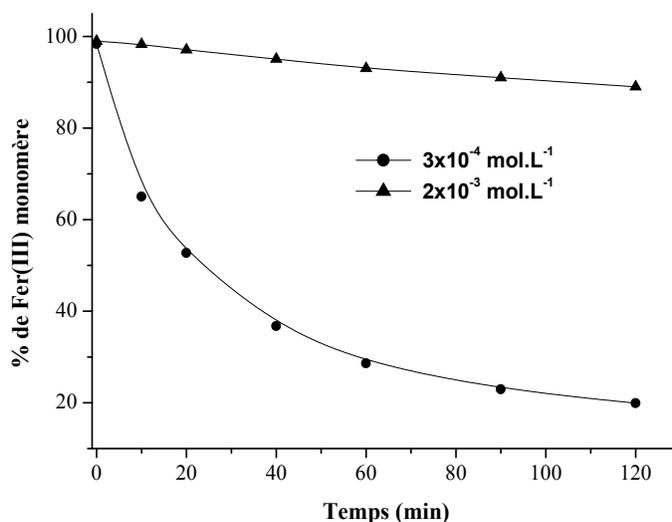


Figure 4 :Disparition thermique de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dans une solution diluée de fer(III) ($3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 99% de monomères) et une solution concentrée de Fe^{III} ($2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ fraîchement préparée).

Effet de la température :

La température à laquelle vieillit la solution est également un paramètre important dans la disparition des monomères. En effet, plus elle est élevée et plus la disparition des complexes est rapide (Figure5).

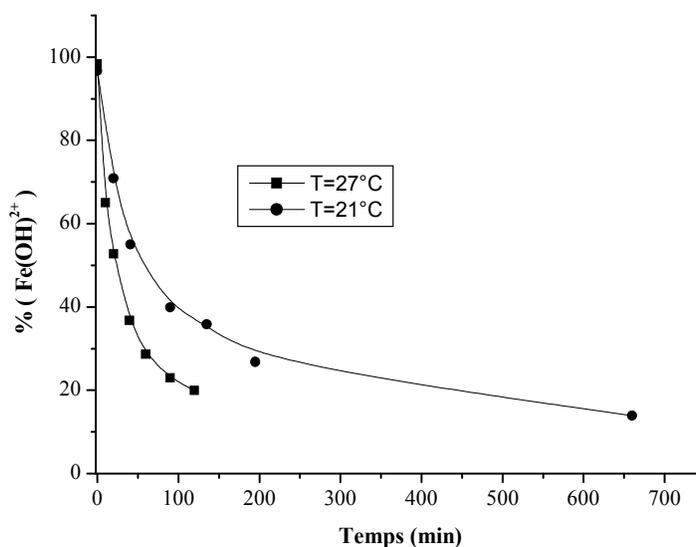


Figure5 : Disparition de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dans une solution de fer(III) ($3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 99% de monomères) à T=21et 27°C

Effet du pourcentage de complexes monomères :

Le pourcentage initial de complexe monomère influe également sur le comportement thermique. En effet, un changement dans la cinétique de disparition des complexes monomères est observé sur des solutions diluées préparées à partir de solutions mères comportant des pourcentages de monomères différents (temps de vieillissement différents) (Figure6).

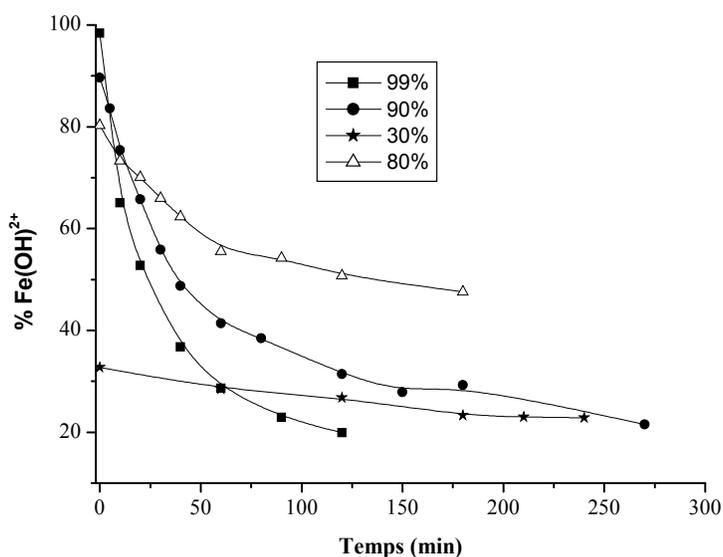
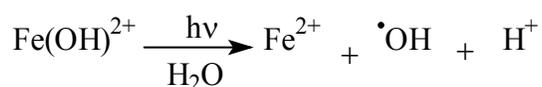


Figure6 :Disparition des complexes monomères dans des solutions diluées ($3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction du pourcentage de monomère présent dans la solution mère ($2 \times \text{mol.L}^{-1}$))

Au temps $t=0$, le pourcentage de monomère dans la solution diluée est identique à celui de la solution mère mais l'évolution dépend ensuite du pourcentage: elle est d'autant plus rapide que, à dilution égale, le pourcentage de départ était plus élevé. Il est donc indispensable de connaître avec précision la composition de départ de la solution ainsi que son historique pour cerner au mieux la composition de la solution d'arrivée.

Comportement des solutions de fer(III) sous irradiation

Le fer(III) en solution aqueuse est utilisé en tant que photoinducteur dans le but de dégrader différents substrats organiques. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, toutes les espèces solubles de fer(III) subissent un processus de photo oxydoréduction sous irradiation lumineuse, mais l'espèce monomère Fe(OH)^{2+} est l'entité la plus active photochimiquement en terme de production de radicaux hydroxyles selon la réaction



Cette réaction est influencée par des paramètres comme le pourcentage initial de complexes monomères ou la longueur d'onde d'irradiation.

Nous avons suivi l'évolution spectrale d'une solution de fer(III) $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 99% de monomères) irradiée à 365nm et à différents temps (Figure7).

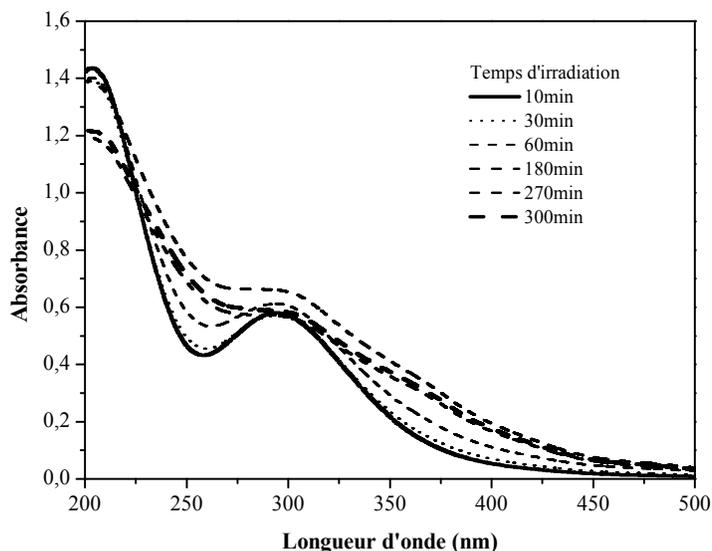


Figure7 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution de fer(III) $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères irradiée à 365nm à différents temps.

Au début de l'irradiation, le spectre UV-Visible semble suivre la même évolution que celle observée en thermique. Cependant pour des temps plus longs nous avons observé une diminution de la DO entre 200 et 225nm. Par ailleurs nous avons également constaté la présence de points isobestiques traduisant des modifications des espèces existant initialement.

Le fer ferreux qui se forme à partir de cette réaction peut être suivi par dosage à l'*orthophénanthroline*. Comme nous pouvons le voir sur la figure 8, la formation de Fe(II) est caractérisée par deux étapes : une étape rapide dans laquelle la concentration en Fe(II) augmente rapidement et une étape lente où la vitesse globale de formation de Fe(II) reste constante. Dans ces conditions la concentration au plateau avoisine $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour un pourcentage de monomère de 90%. Elle représente la concentration photostationnaire obtenue lors de l'irradiation de la solution.

A faible pourcentage de monomères, cette valeur est nettement moins importante, ce qui montre clairement que le processus de photo oxydation est moins efficace à partir des agrégats de Fe(III)

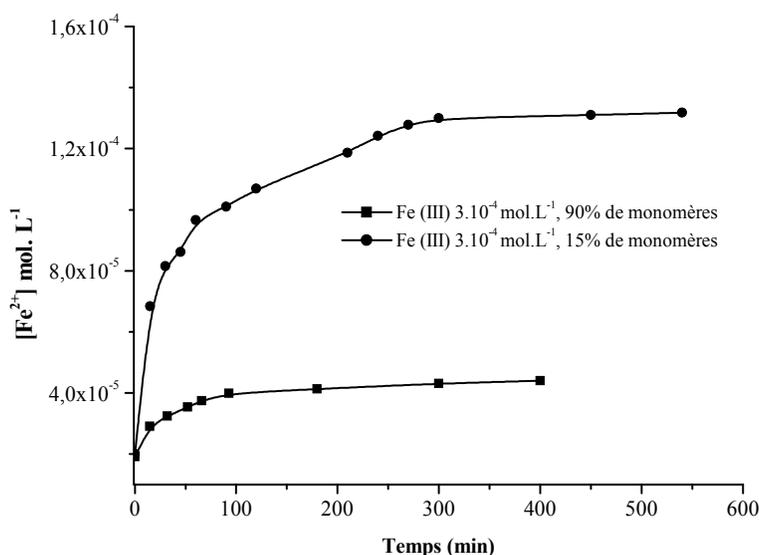


Figure8 : Formation du Fe(II) lors de l'irradiation de solution de Fe(III) 1.3×10^{-4} mol.L⁻¹ avec 90 et 15% de monomères.

Conclusion :

Le comportement thermique des solutions aqueuses de fer(III) est complexe. Cette complexité résulte de l'influence de plusieurs paramètres sur le devenir des espèces présentes en solution.

L'évolution de ces solutions correspond à la disparition des complexes monomères $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, qui dans nos conditions de travail (concentration et pH) représentent les espèces majoritaires, conduisant à la formation des espèces oligomères ou agrégats.

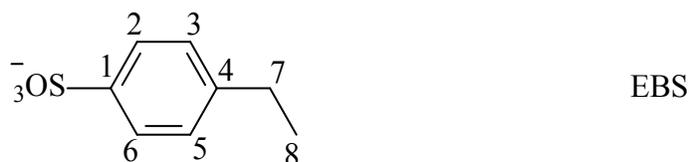
Lors de l'irradiation des solutions de fer(III), toutes les espèces de fer(III) subissent un processus de photoxydoréduction mais l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est la plus active photochimiquement en terme de production des radicaux hydroxyles.

Le fer(II) résultant de cette réaction atteint une concentration photostationnaire qui dépend du pourcentage de monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Ce qui montre que le processus de photoxydoréduction est plus efficace avec ces complexes monomères.

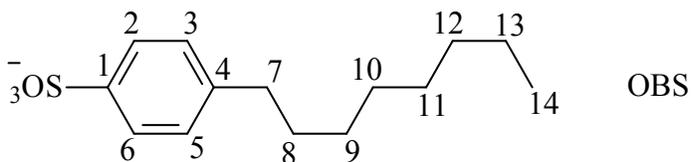
IV. B . Propriétés des LAS en solution aqueuse

Les tensioactifs les plus fréquemment utilisés dans les formulations des détergents sont des alkylbenzènesulfonates linéaires(LAS). Le DBS est de loin le plus utilisé de cette famille. Il se présente sous forme de mélange d'homologues ;de ce fait il peut poser des problèmes lors de l'analyse par HPLC et lors de l'étude photochimique. Outre cela, l'identification de ces intermédiaires, issus de la réaction, pour l'élaboration d'un mécanisme relatif à un homologue parmi d'autres pourrait s'avérer fort complexe. Malheureusement, jusqu'à présent le DBS pur est indisponible sur le marché. Ceci nous a donc amené à choisir le OBS qui possède une structure voisine de celle du DBS et qui présente l'avantage d'être un produit pur (ne contenant pas d'homologues). Outre cela, sa quantification au cours des différents processus ne pose pas de difficultés. Les résultats obtenus à l'issue de cette étude pourront nous aider à mieux situer les différents comportements des LAS en milieu aqueux . Par ailleurs, l'étude du EBS qui est une molécule de la même famille, possédant une chaîne hydrophobe plus courte(constituée de 2 carbones) est plus facile que celle des deux autres en raison de l'absence d'interaction avec le fer(III) en solution aqueuse. Nous nous proposons dans ce chapitre de présenter les propriétés physico-chimiques des LAS que nous avons choisi d'étudier et qui diffèrent par la longueur de la chaîne carbonée :

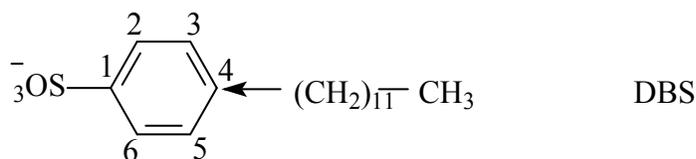
-L'Ethylbenzènesulfonate de Sodium (EBS)



-L'Octylbenzènesulfonate de Sodium (OBS)



-Le Dodécylbenzènesulfonate de Sodium (DBS)



Propriétés physico-chimiques :

Dans le tableau ci-dessous est récapitulé les propriétés physico-chimiques des trois molécules :

Tableau 1B : Propriétés physico-chimiques des 3 LAS étudiés

Propriétés	EBS	OBS	DBS
Solubilité (g/l) à(20°C)	-	4.9	0.1
CMC (mol.L ⁻¹)	-	1.14x10 ⁻² (18°C)	1.6x10 ⁻³ (50°)
λ max (nm)	222	223	224
coefficient d'extinction molaire	$\epsilon_{\max}=12000\pm 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 222 nm $\epsilon_{\max}=600\pm 50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 260nm		
pH de la solution 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	5.3	5.4	5.5

La concentration micellaire critique (CMC) de chaque molécule est fonction de la longueur de la chaîne carbonée. La valeur de la CCM augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif, et pour une même classe de tensioactifs, elle diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente. Ainsi, plus la chaîne hydrophobe est longue et plus la valeur de CMC est faible.

Les solutions aqueuses des LAS étudiés se sont révélés stables et peuvent être conservés plusieurs semaines à l'obscurité et à température ambiante.

Propriétés spectrales :

Les spectres d'absorption UV-Visible des trois molécules ont des allures similaires ; ils présentent en commun une forte bande d'absorption correspondant à la transition du cycle benzénique π - π^* situées à 224 ± 2 nm et une seconde bande à 260nm de faible intensité n - π^* (figure1).

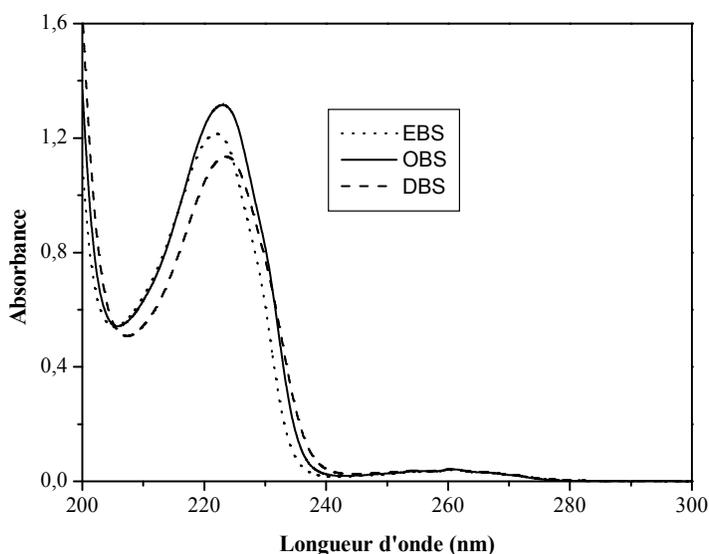


Figure1 : Spectre UV-visible d'une solution 10^{-4}mol.L^{-1} (EBS,OBS,DBS)

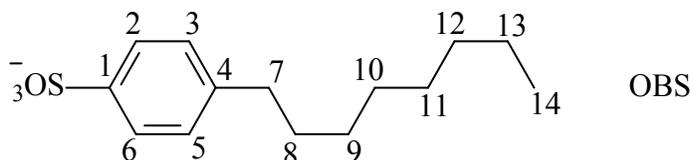
Caractérisation par RMN :

DBS :

le DBS se présente sous forme d'un mélange d'isomères et d'homologues qui rend sa caractérisation par RMN, difficile.

OBS :

Sa structure chimique a été contrôlée par RMN du proton dans D_2O . la chaîne carbonée est linéaire (sans ramification) et liée au cycle benzénique par le premier carbone.



^1H NMR spectrum (D_2O), δ (ppm): 7.69 (2H, d ($J_{2-3} = 8.2$ Hz), H_2 et H_6), 7.37 (2H, d ($J_{3-2} = 8.2$ Hz), H_3 et H_5), 2.67 (2H, t ($J_{7-8} = 7.5$ Hz), H_7), 1.61 (2H, s, H_8), 1.24 (10H, s, H_9 to H_{13}), 0.83 (3H, t ($J_{14-13} = 6.6$ Hz), H_{14}).

Caractérisation par chromatographie liquide

Nous avons utilisé les mêmes conditions d'élution pour les trois LAS afin de pouvoir les comparer. Cependant, lors des différentes analyses, que ce soit en thermique ou en

photochimique, nous avons adapté pour chaque molécule les conditions (proportion des éluants) qui permettent d'optimiser sa quantification.

L'éluant utilisé est un mélange eau/acétonitrile (60/40). La phase aqueuse contient du perchlorate 0.1M utilisé comme contre ions.

Sur le premier chromatogramme (figure2), le EBS sort sous forme d'un seul pic à 2,45 minutes, alors que le OBS apparaît sur le chromatogramme2 (figure3) à un temps de rétention plus long (10 minutes).

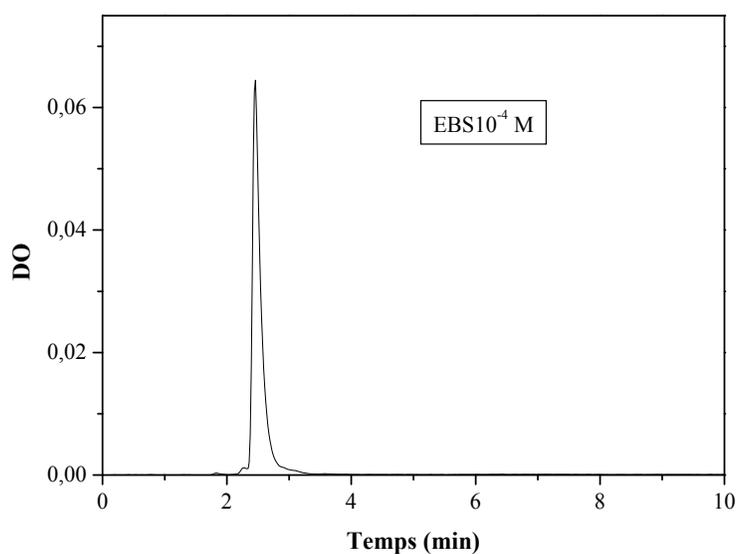


Figure2 :Chromatogramme d'une solution EBS, 10^{-4} mol.L⁻¹

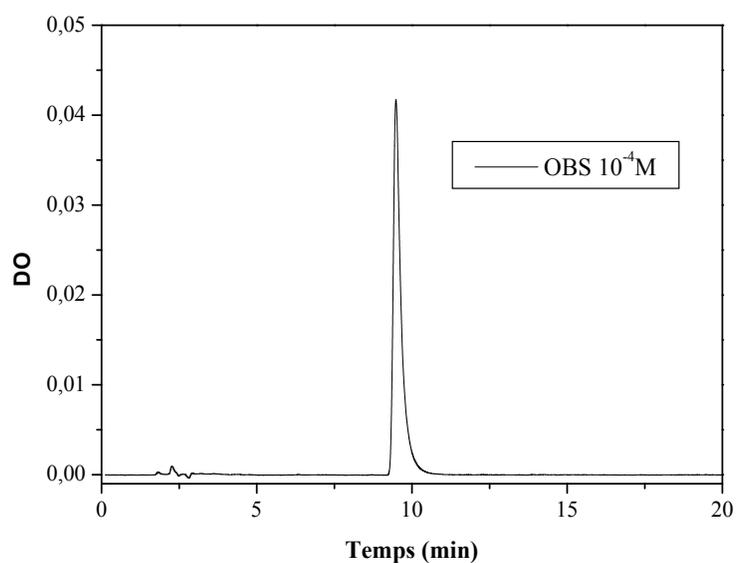


Figure3 :Chromatogramme d'une solution OBS, 10^{-4} mol.L⁻¹

Ceci est lié à la différence de polarité entre les deux molécules. Le DBS est élué sous forme d'un ensemble de pics qui forme plusieurs massifs. Cette particularité montre la difficulté rencontrée lors de sa quantification. Le DBS contient des homologues (C_{10} - C_{14}) avec des longueurs de chaîne différentes et des isomères de fixation du groupement benzène sulfonique sur la chaîne alkyle qui sont élués sous forme de massifs. Sur le chromatogramme de la figure 4, le massif majoritaire auquel nous avons porté le plus grand intérêt, sort à des temps de rétention compris entre 26 et 40 min.

Les deux autres massifs d'intensité moindre et comportant un plus grand nombre de pics sont difficilement quantifiables et n'ont pu de ce fait être exploités dans notre étude. Le premier, sortant à des temps courts, représente la famille de conformères de plus petite masse.

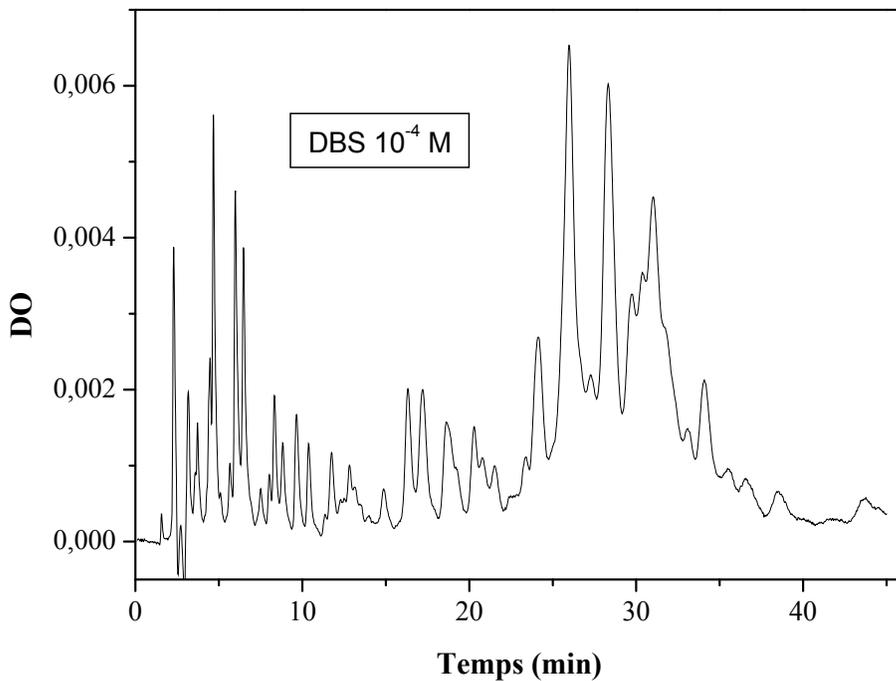


Figure3 :Chromatogramme d'une solution DBS contenant 10^{-4} mol.L⁻¹

IV .D.2 Etude photochimique du mélange OBS-Fer(III)

Dans cette partie, nous exposons en détail la dégradation de l'OBS photo induite par les sels de Fer(III) en solution aqueuse dans le but de mieux comprendre le comportement du système Fer(III)-OBS sous irradiation. Dans un premier temps, nous exposerons l'ensemble des résultats obtenus sous irradiation à 365nm : cette longueur d'onde est présente dans le spectre solaire (**figure 11**) et est assez énergétique pour provoquer les réactions redox conduisant à la dégradation du polluant. Nous présenterons ensuite les résultats concernant les irradiations solaires pour montrer l'efficacité du système étudié.

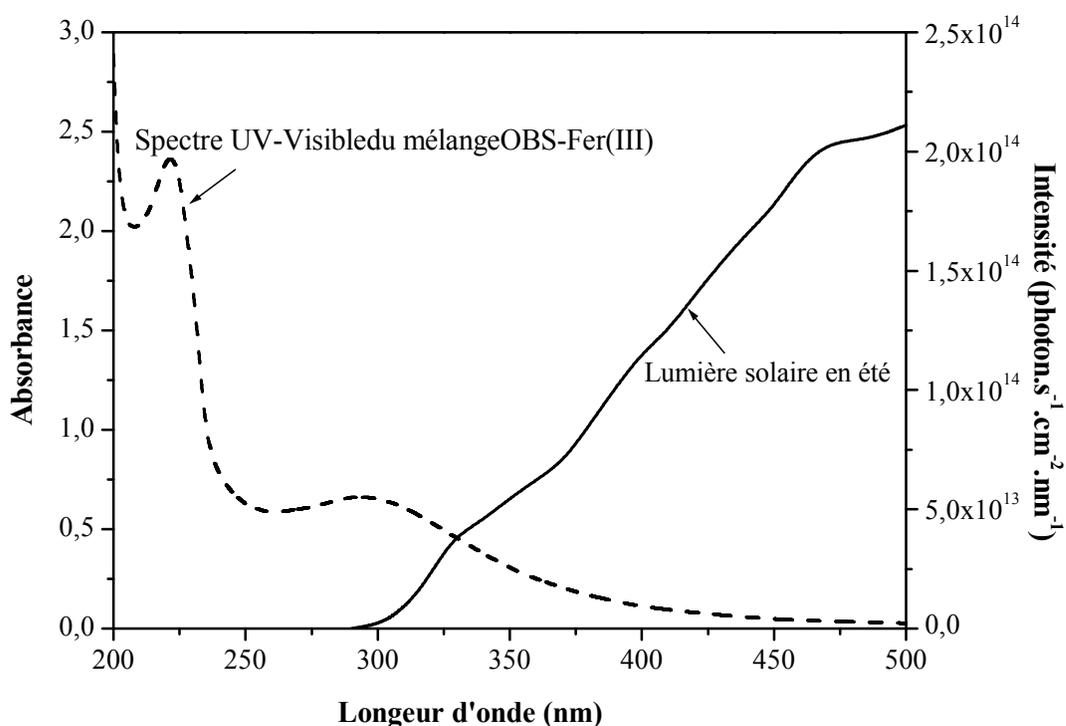


Figure11: Spectre d'émission solaire en été et spectre d'absorption du mélange OBS-Fe(III) concentration ?

Photo transformation de OBS sous excitation directe

Pour faire apparaître l'efficacité du processus photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du tensioactif dans nos conditions expérimentales (pH =5,4 ; température ambiante).

La photo transformation de l'OBS a été réalisée par excitation directe à 313, 334 et 365 nm en lumière monochromatique. Comme on le voit sur la **figure12**, le tensioactif ne montre aucune

disparition sous irradiation directe pour les 3 longueurs d'onde. On peut donc conclure que l'apport de la photolyse directe est insignifiant en raison du recouvrement quasi nul du spectre d'absorption de l'OBS et du spectre d'émission de la lampe étudiée.

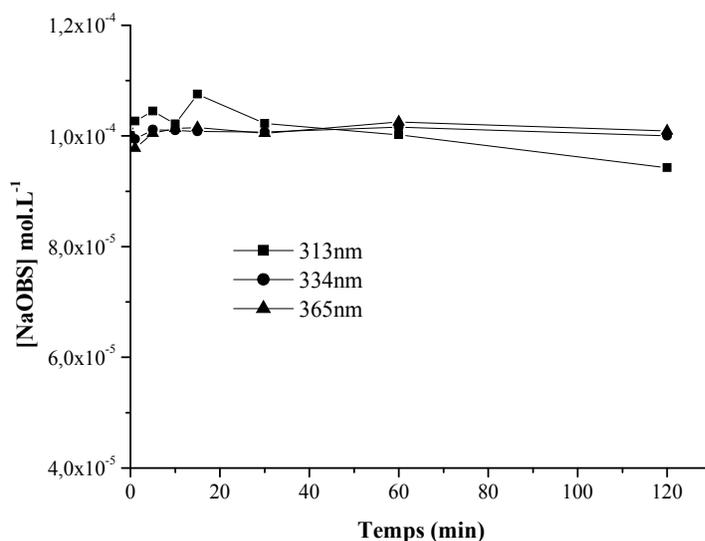


Figure12 : Disparition de OBS dans une solution à 10^{-4} mol.L⁻¹ sous irradiation monochromatique

Dégradation de OBS photoinduite par les complexes aqueux de Fer(III) ($\lambda = 365$ nm)

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, une réaction thermique a eu lieu lors de l'addition de sels ferriques à une solution contenant du l'OBS. Celle-ci est caractérisée par un changement d'aspect de la solution, suivie par la formation du précipité. Pour mener les expériences photochimiques, on s'est placé dans les conditions où la contribution du processus thermique est la plus faible possible. Ainsi ces irradiations ont été réalisées juste après mélange des réactifs.

-Influence du pH

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie concernant le phénomène en absence de lumière, le pH influe directement sur la spéciation des complexes aqueux de Fe(III) et donc sur son comportement en présence du tensioactif. Nous avons donc également entrepris une étude sur l'influence de ce paramètre sur le déroulement de la réaction photochimique.

Les mélanges OBS - Fe(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 6×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères) à pH = 2 ; 3,2 ; 4 ont été irradiés à 365nm. Les cinétiques de disparition de OBS, représentées sur la figure 13, montrent que les courbes de disparition de OBS à pH 2 ou 3,2 ont une allure similaire même si la réaction à pH=2 évolue plus lentement que celle observée à 3.2 (pH

libre du mélange). Par contre la disparition de OBS dans le mélange à pH 4 montre une évolution différente: un plateau correspondant à environ 70% de disparition ($\approx 7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) est très rapidement atteint. Ceci est attribué à l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ connue par sa grande activité photochimique et qui est l'espèce prédominante à pH=3. La réaction de précipitation observée à pH=4 a entraîné Fe(III) et OBS dans le précipité. En conséquence, c'est une élimination presque exclusivement physique et le processus photochimique est insignifiant dans ce cas.

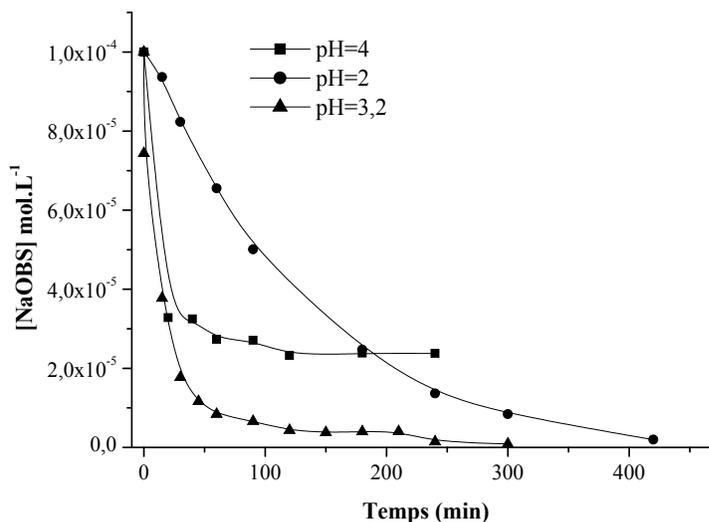


Figure13 : Evolution photochimique du mélange OBS-Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomère) à différents pH

De la même façon et comme le montre la **figure14**, la formation de Fe(II), est beaucoup plus importante à pH 3.2 qu'à pH = 2 ou 4. Par contre, la formation de Fe(II) n'augmente que très lentement à pH 2 tandis qu'à pH 4 on observe dès le début de l'irradiation, une valeur constante et très faible égale à $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ environ.

Sur la base de ces résultats, nous déduisons que le pH joue un rôle important sur le cours de la réaction, dès lors qu'il influence la spéciation du Fer(III) et par conséquent le processus photochimique.

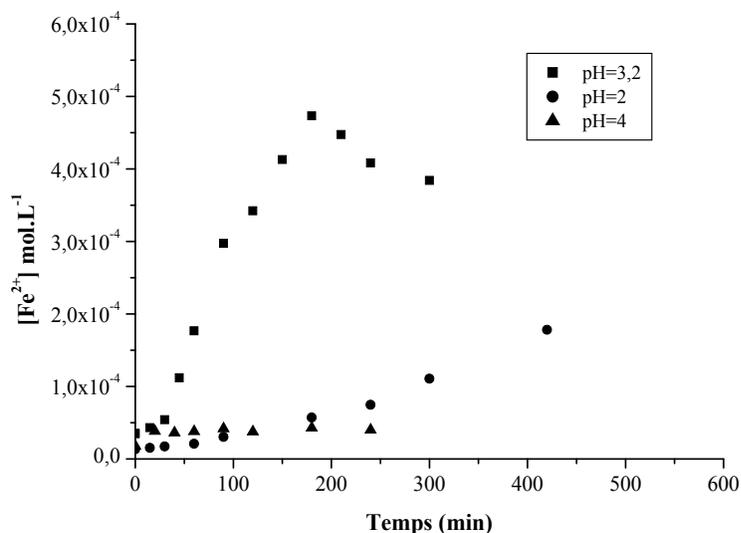


Figure14 : Formation du Fer(II) lors de l'irradiation d'une solution OBS-Fe(III) 10^{-4} mol.L⁻¹, $6 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, 90% de monomère

L'ensemble de ces résultats montrant que $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est de nouveau l'espèce la plus efficace les expériences de dégradation photoinduites seront donc toutes dorénavant conduites à pH naturel où cette espèce est largement majoritaire.

Etude par spectroscopie d'absorption UV-Visible

Sur la **figure 15** nous reportons le spectre d'absorption d'un mélange OBS-Fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, $3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, 90% de monomères) à différents temps d'irradiation et à 365nm. Au cours de l'irradiation nous avons noté une diminution du maximum d'absorption du OBS situé à 222 nm et une augmentation de l'absorbance de part et d'autre du maximum de la bande localisé à 297nm. La présence du point isobestique à 232nm reflète une transformation des constituants du mélange en solution.

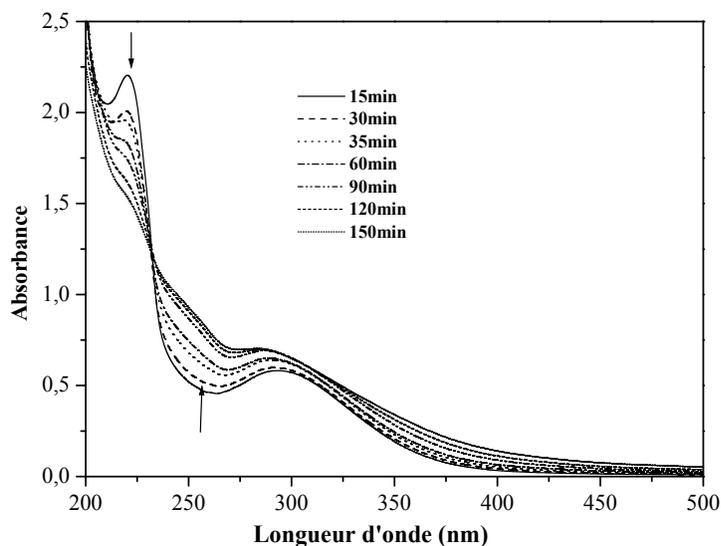


Figure15:Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Fe(III) lors de l'irradiation à 365nm

a) Disparition de OBS

Au préalable, nous avons vérifié que le OBS irradié seul en solution aqueuse à 365nm n'a pas subi de phototransformation directe sur une échelle de temps de l'ordre de plusieurs heures.

Lors de l'irradiation du mélange OBS-Fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères) à 365 nm, nous avons suivi l'évolution de la concentration de notre polluant, à différents temps par HPLC (figure 16) .

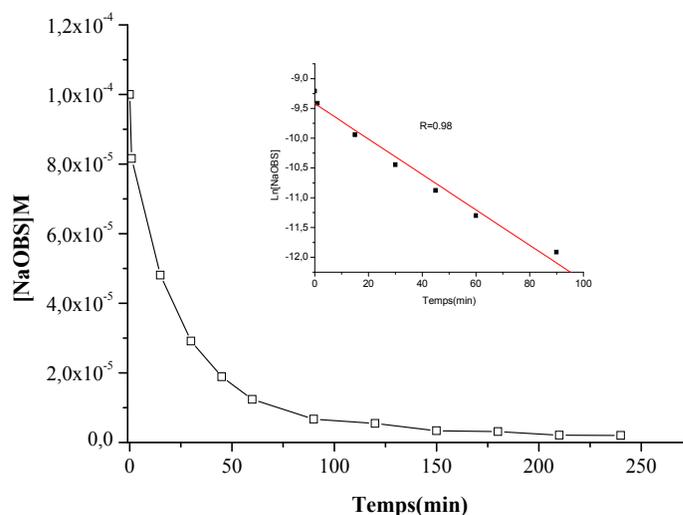


Figure16 :Disparition de l'OBS dans le mélange OBS-Fe(III) 10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹

90% de monomère lors de l'irradiation à 365nm

Dans ces conditions, sa photodégradation peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1. Etant vérifiée expérimentalement, elle nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse apparente (0.029 min^{-1}) et du temps de demi réaction (15min). Il faut signaler que la vitesse de disparition de OBS photoinduite par Fe(III) est bien supérieure à celle observée en absence de lumière: ainsi pour le mélange M(1/3), il faut environ deux heures pour faire disparaître 50% de OBS tandis que 15 minutes sont suffisantes pour obtenir ce même résultat sous irradiation. D'autre part, la réaction photochimique contrairement à la réaction thermique provoque la disparition complète de OBS et de ses produits de dégradation (cf. minéralisation)

Influence de la concentration initiale de Fer(III)

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale de Fer(III) sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier la concentration en Fer (III), en gardant le même pourcentage de monomères. Il ressort des cinétiques obtenues, que la vitesse de disparition augmente nettement en passant de 10^{-4} à $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Cependant elle n'est que légèrement accélérée à pour une concentration en Fe(III) supérieure. Bien que la vitesse initiale soit supérieure dans le cas du mélange M(1/6), nous pouvons conclure qu'une concentration de $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est suffisante pour faire disparaître totalement notre polluant (figure 17).

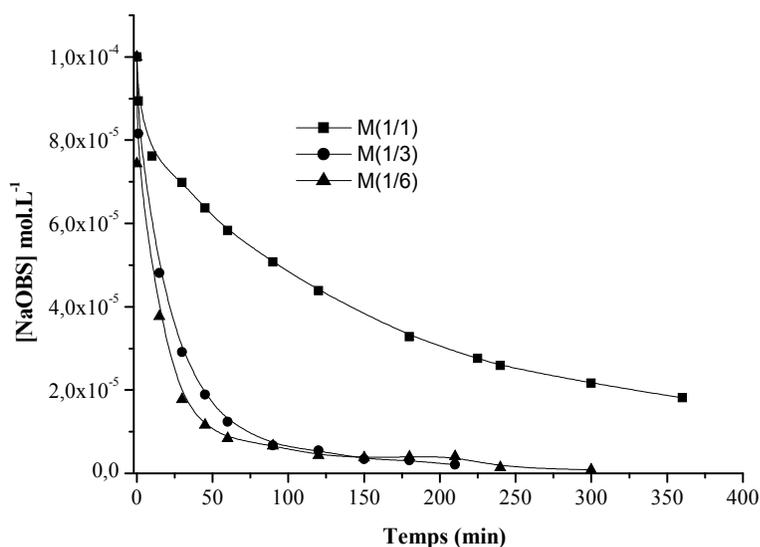


Figure17 : Disparition de OBS lors l'irradiation d'une solution contenant OBS-Fe(III)($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères OBS-Fe(III)1($0^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères

OBS-Fer(III)1(0⁻⁴ mol.L⁻¹, 6x10⁻⁴ mol.L⁻¹, 90% de monomères

Influence du pourcentage de monomères

Pour mettre en évidence la participation du monomère Fe(OH)²⁺ dans la réaction d'élimination du polluant en présence du Fer(III), l'effet du pourcentage d'espèces Fe(OH)²⁺ a été alors étudié. Pour ce faire, des mélanges de Fer(III)-OBS (3x10⁻⁴, 10⁻⁴ M) contenant différents pourcentages initiaux de complexes monomères ont été irradiés à 365nm. La quantification de ces espèces monomères a été obtenue par dosage avec le HQSA. **La figure (18)** montre les cinétiques de disparition de OBS pour différents pourcentages de monomères .

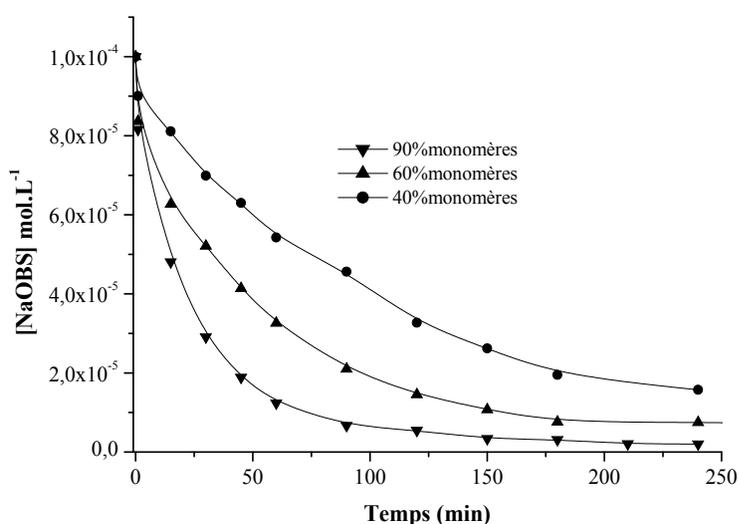


Figure18 : Evolution lors de l'irradiation à 365nm du mélange OBS-Fer(III)(10⁻⁴ mol.L⁻¹, 3x10⁻⁴ mol.L⁻¹) avec différents pourcentages de monomères.

Nous constatons que ces courbes ont toutes la même allure. La vitesse de disparition de l'OBS augmente sensiblement lorsque le pourcentage en monomère augmente. Ce fait pourrait être attribué à une faible production de radicaux OH[°], générés à partir d'autres espèces qui sont majoritaires en solution, mais qui présentent un faible rendement quantique de formation de OH[°]. Les vitesses initiales dépendent également du pourcentage de monomère comme l'indique le tableau ci-dessous

Tableau 6 : vitesse initiale et pourcentage de disparition de OBS déduits des courbes de la figure 19

% de monomères	40	60	90

$V_i \times 10^8 \text{ MS}^{-1}$	1.7	2,7	6.9
% de OBS (240 min)	84	92	98

Formation du Fer(II)

L'irradiation à 365nm d'un mélange OBS -Fer(III) ($10^{-4} \text{M mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères) conduit à la formation de Fer(II), généré par photolyse des complexes aqueux de Fer(III). L'évolution de sa concentration en fonction du temps d'irradiation, est suivie par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline (1-10 phénanthroline) .

Les courbes représentant la formation du Fer(II) ont toujours la même allure et se composent en général de 2 phases (**figure 19**):

- Une première phase indiquant au départ une formation lente du Fer(II) qui peut correspondre soit à une période nécessaire pour la formation d'un éventuel complexe entre le Fer(II) formé par photoréduction du Fer(III) et l'OBS soit entre le Fer(III) et OBS oxydé (cf.discussion) .
- Une seconde phase montrant la formation plus rapide de Fer(II) jusqu'à atteindre une concentration maximale de $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

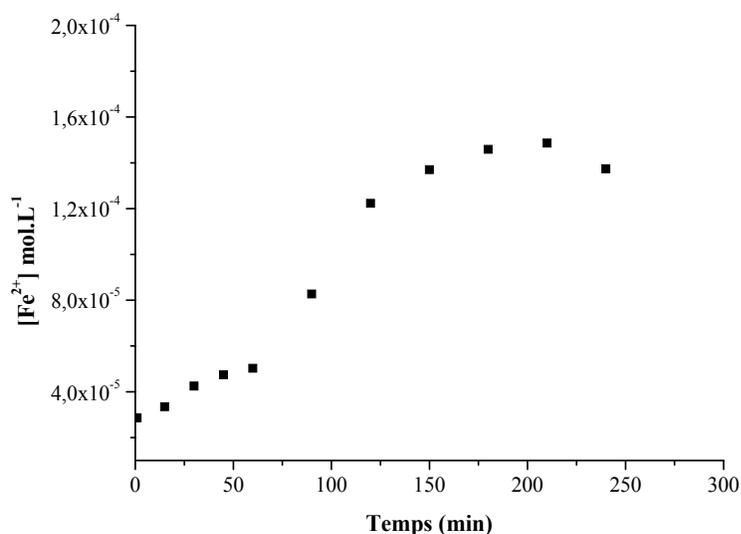


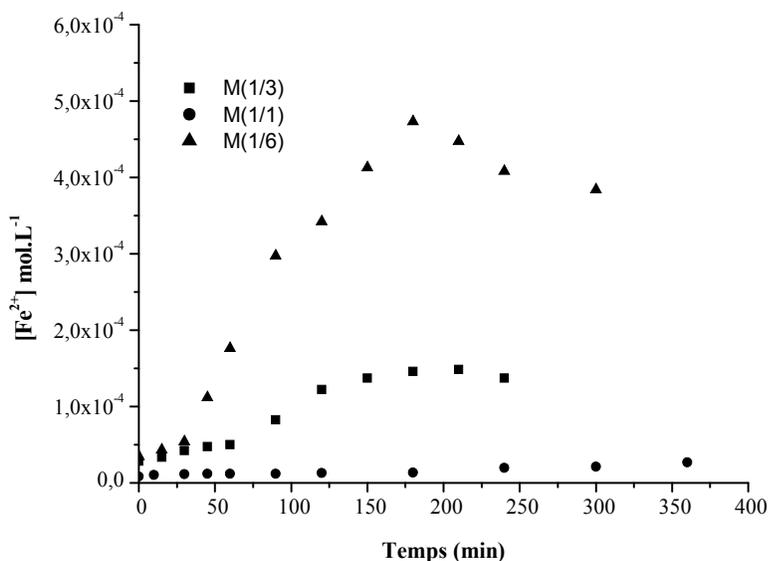
Figure 19 : Formation du Fer(II) lors de l'irradiation à 365nm du mélange OBS-Fe(III)($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères)

Par ailleurs nous avons observé que la concentration maximale du Fer(II) obtenue ($1.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), est inférieure de moitié à la concentration initiale en Fer(III). Ceci peut être expliqué par la réoxydation du Fer(II) en Fer(III), probablement, par le biais des différentes espèces

présentes dans la solution. L'intervention de l'oxygène moléculaire est confirmé par l'étude en milieu désoxygéné où nous avons enregistré non seulement une valeur supérieure en Fe(II) soit $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ mais également la disparition de l'étape lente initiale (cf. figure).

Influence de la concentration initiale en Fe(III)

La formation de Fer (II) a été également suivie en fonction du temps et a atteint, une valeur supérieure pour des concentrations plus élevée en Fer(III). Il convient de mentionner, que pour les concentrations de Fer(III) étudiées, les cinétiques de formation de Fer(II) sont similaires. Cependant, nous avons noté que la première phase(phase d'induction) s'écourte de 50% quand la concentration en Fer(III) passe de $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce fait peut être attribué à une plus grande concentration de radicaux hydroxyles en solution (figure20).



**Figure 20 :Formation du Fe(II) lors de l'irradiation à 365nm du mélange OBS-Fe(III)($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$,90% de monomères)
OBS-Fe(III)($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$,90% de monomères)
OBS-Fe(III)($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$,90% de monomères)**

Influence du pourcentage de monomère

La cinétique de formation de Fe(II) en fonction du pourcentage de monomère est caractérisée par 2 phases distinctes (figure 21). La première phase correspond à une période d'induction, qui est à peu près similaire pour tous les pourcentages étudiés. Au contraire, la seconde phase en dépend fortement. En effet la quantité de Fe(II) formé est d'autant plus

élevée que le pourcentage en espèce monomère est plus fort. Cependant, il n'apparaît pas de corrélation évidente entre la formation de Fer(II) et la concentration en espèce $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$

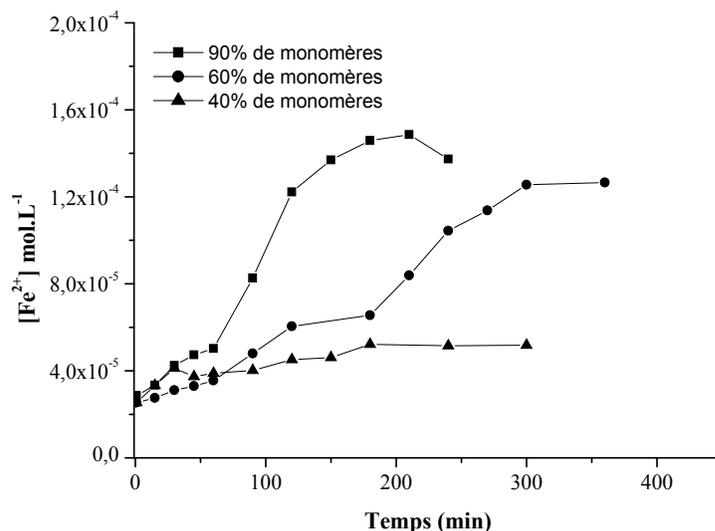


Figure 21: Formation du Fer(II) lors de l'irradiation à 365nm du mélange OBS-Fer(III)($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) avec différents pourcentages de monomères

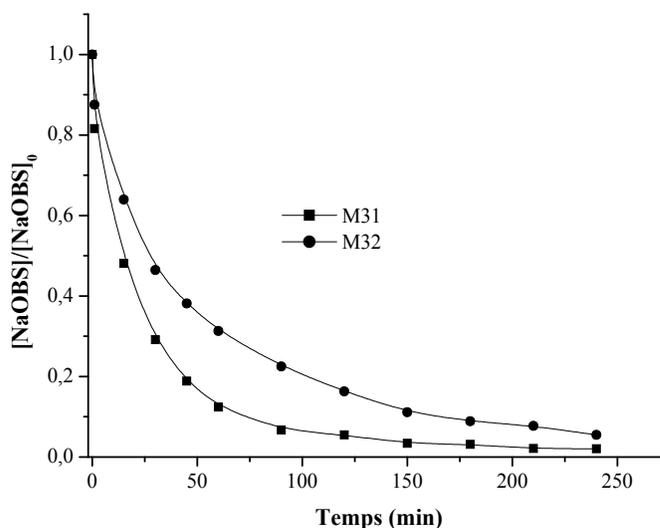
J'ai supprimé l'influence du flux lumineux, vous comparez des résultats qui ne sont pas comparables!

Influence de la concentration de OBS

Nous avons également suivi la cinétique de disparition photochimique de OBS ($\lambda=365 \text{ nm}$) pour les mélanges OBS- Fe(III) suivants :

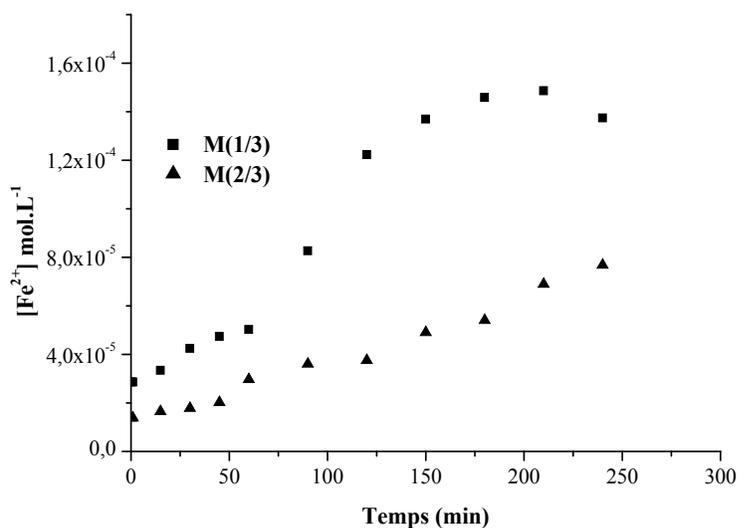
($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères) et ($2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères).

Les courbes représentant les cinétiques de disparition révèlent que l'élimination du polluant est plus lente quand sa concentration initiale augmente figures(23). C'est faux si vous faites le calcul il en disparaît plus pour le 2/3 que pour la 1/3. L'élimination n'est pas plus lente! Pour 40 minutes environ, on a 50% pour le 2/3 soit 10^{-4} et 70% pour la 1/3 soit $0,7 \times 10^{-4}$ ceci avec le même nombre de photons absorbés puisque la concentration du fer reste constante; Attention aux courbes en C/C_0



**Figure 22 : Disparition de OBS lors de l'irradiation du mélange
OBS-Fe(III)(10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères)
OBS-Fe(III)(2×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères)**

Cependant, pour ces mêmes conditions, la formation de Fer(II) diminue(**figure23**).



**Figure 23: Formation du Fer(II) lors de l'irradiation à 365nm des mélanges
OBS-Fe(III)(10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères)
OBS-Fe(III)(2×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères)**

L'ensemble de ces réactions est de nouveau en faveur d'une interaction entre Fe(II) et OBS ou OBS oxydé

Effet de l'oxygène

L'oxygène représente généralement un paramètre important dans le processus de dégradation photochimique d'un composé organique. Son effet a donc été étudié lors de l'irradiation à 365nm du mélange de OBS -Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères) en milieu aéré, désoxygéné et saturé en oxygène.

En se reportant à la **figure (24)**, il apparaît que la disparition de OBS est légèrement accélérée en milieu saturé en oxygène dissous alors qu'en son absence la réaction est uniquement partiellement inhibée.

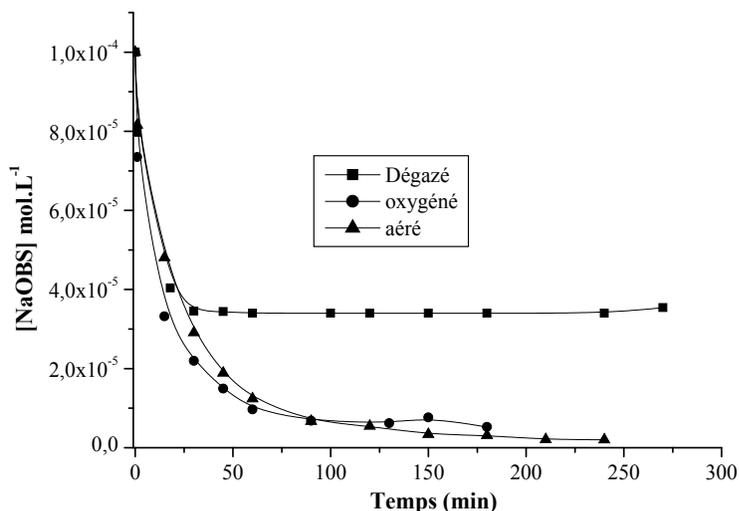


Figure 24 : Disparition de OBS lors de l'irradiation du mélange OBS-Fe(III)(10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères)

Pour faire apparaître l'importance de cet élément sur le déroulement de la réaction, une estimation du rendement quantique de disparition de OBS et de formation de fer (II) en absence d'oxygène a été effectuée. Ces résultats montrent qu'effectivement le rendement quantique de disparition de OBS est réduit de moitié ($\Phi_{\text{OBS}}=0.043$) alors que celui se rapportant à la formation de Fer(II) a doublé ($\Phi_{\text{Fer(II)}}= 0.067$).

l'implication d'autres voies ne faisant pas intervenir l'oxygène dans le processus de dégradation doit être envisagée.

D'un autre côté nous avons constaté que la concentration de Fe(II) augmente quand la concentration en oxygène diminue (**figure25**). Ceci est lié à la participation de l'oxygène dans la réoxydation du Fer(II) formé. Notons également qu'en milieu dégazé, la courbe montrant l'évolution du Fer(II) se singularise par la disparition de la phase d'induction .

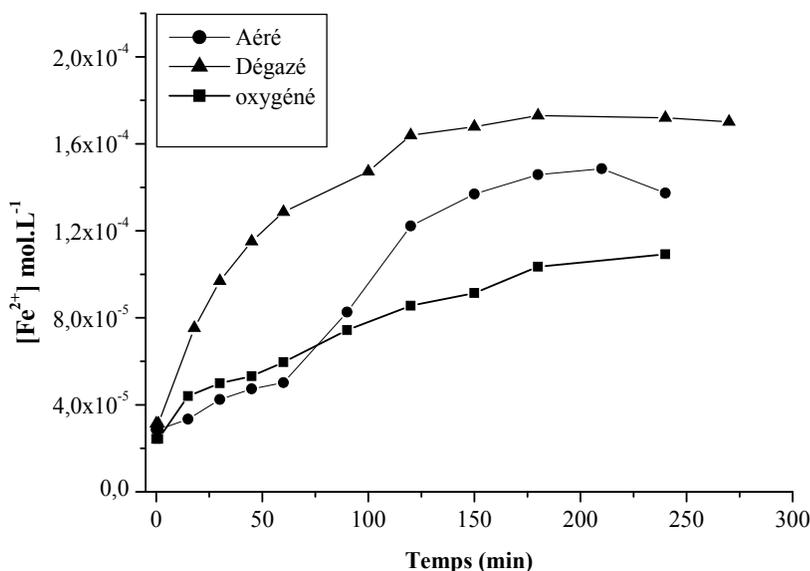


Figure25: Formation du Fer(II) dans le mélangeOBS-Fe(III) en présence et en absence de l'oxygène

L'oxygène joue donc un rôle important dans l'orientation de la réaction.

Effet de l'isopropanol

L'addition d'isopropanol (1% v/v), utilisé comme piège à radicaux hydroxyle lors de l'irradiation à 365nm d'un mélange de OBS-Fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères), inhibe la réaction photochimique à un taux de 80 - 90%(figure26).

Cette inhibition bien qu'elle ne soit pas totale permet de mettre en évidence l'implication majoritaire des radicaux hydroxyle. Par ailleurs après le processus initiale de floculation-précipitation, on observe une disparition relativement lente mais constante de OBS.

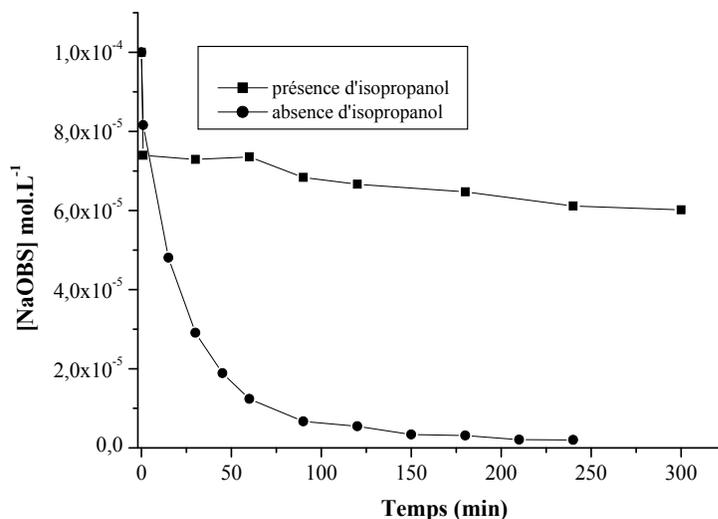


Figure26 : Evolution lors de l'irradiation à 365nm du mélange OBS-Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères) avec et sans isopropanol

La cinétique de formation de Fe(II) représentée sur la **figure(27)** est caractérisée par une allure similaire à celle obtenue **précédemment en absence d'oxygène**: rapide en début d'irradiation sans période d'induction, elle ralentit pour atteindre ensuite une concentration en Fe(II) au pseudo plateau plus élevée que celle obtenue en absence d'isopropanol.

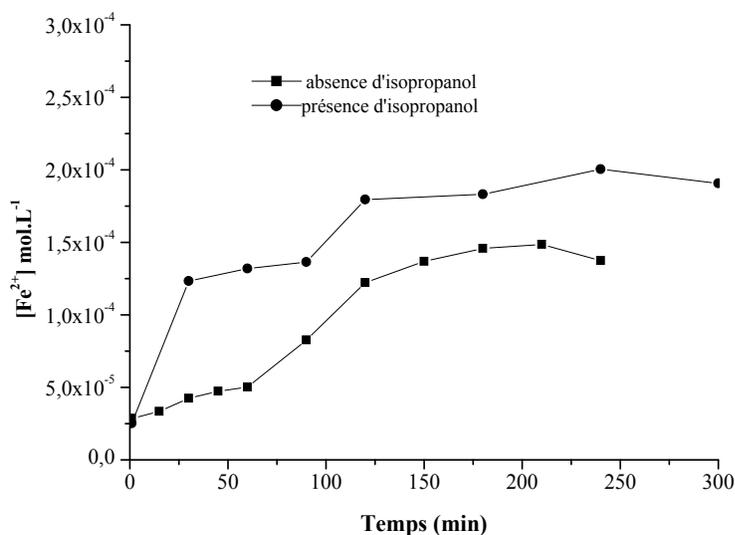


Figure27 : Formation du Fer(II) lors de l'irradiation à 365nm du mélange OBS-Fe(III) $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères) avec et sans isopropanol

Produits de dégradation

Sur le chromatogramme de la figure 28, nous constatons la formation de plusieurs photoproduits provenant de la dégradation du substrat et qui sont en majorité, plus polaires que le produit de départ. Pour suivre leur évolution dans le mélange, nous avons choisi de travailler dans les conditions d'éluant, qui permettent une meilleure séparation en utilisant un éluant contenant un mélange 90/10 d'eau et acétonitrile. Ajoutons que NaClO_4 est utilisé comme contre ion.

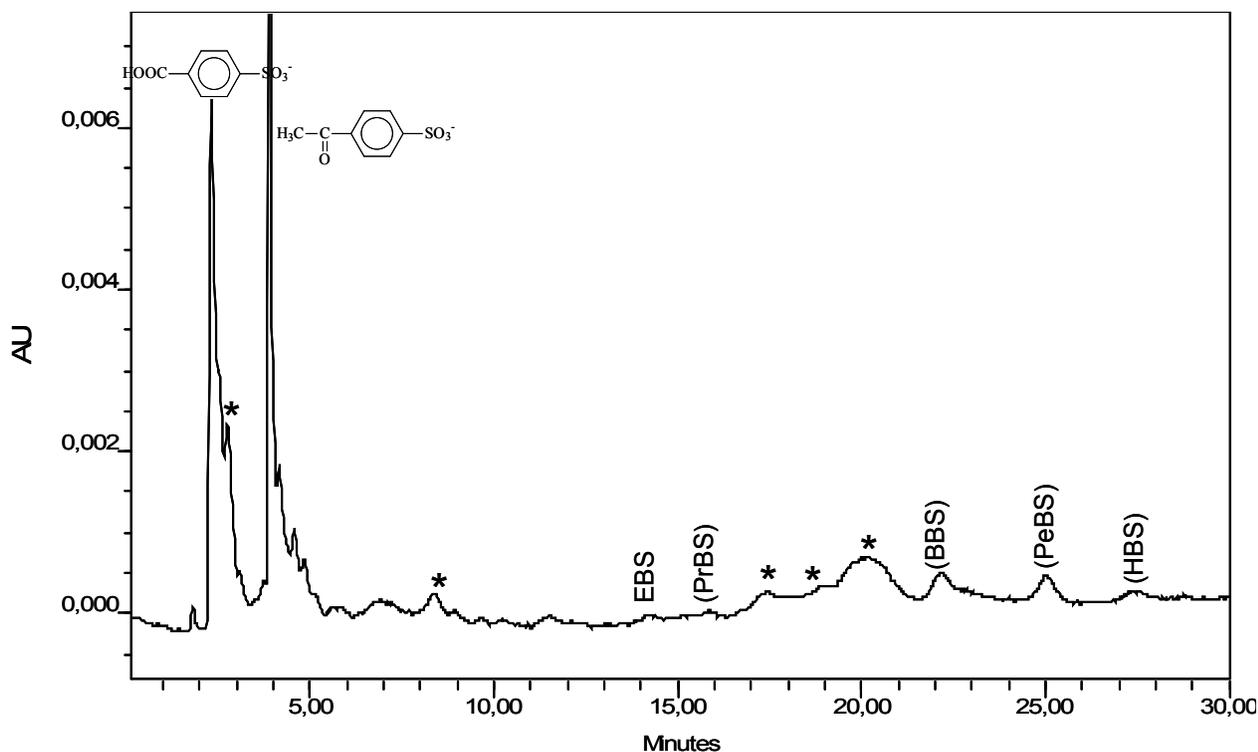


Figure28 : Chromatogramme CLHP d'une solution contenant un mélange OBS- Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères) après 90minutes d'irradiation à 365nm ,Conditions d'éluant : eau/acétonitrile 90/10

Nous nous sommes intéressés tout d'abord aux deux photoproduits majoritaires. Leurs cinétiques de formation sont représentées sur la **figure 30**. Il apparaît clairement que des deux photoproduit $\text{P}_{2,8}$ et $\text{P}_{3,9}$ sont décelables après 10minutes d'irradiation; $\text{P}_{2,8}$ est de loin le majoritaire et qui reste dans le mélange pour de très longs temps d'irradiation quant au second, il commence à disparaître à partir de 90minutes.

Nous avons pu les identifier : il s'agit de l'acide sulfobenzénoïque l'acétylsulfonate

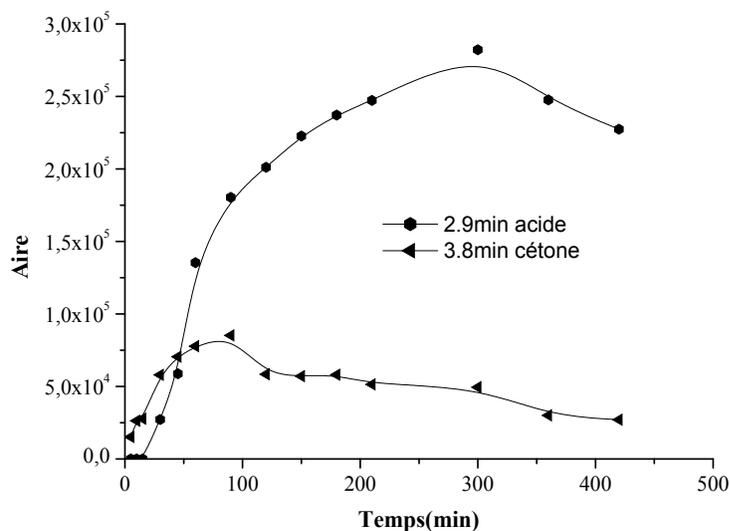


Figure (29) : Evolution des deux principaux photo produits formés lors de l'irradiation 365nm du mélange OBS- Fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères).
 Vous avez la publication, traduisez la pour les photoproduits!!! Rajoutez une phrase pour dire que vous les avez retrouvés avec EBS

Minéralisation

Nous avons suivi la minéralisation du OBS en analysant l'évolution du carbone organique total (C.O.T) (COT, C.O.T, TOC Il faut choisir!) lors de l'irradiation à 365nm du mélange de OBS - Fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères). En 90 heures d'irradiation, la totalité du carbone organique a disparu (**figure30**). La valeur 1mg/L correspond au seuil de détection de l'appareil.

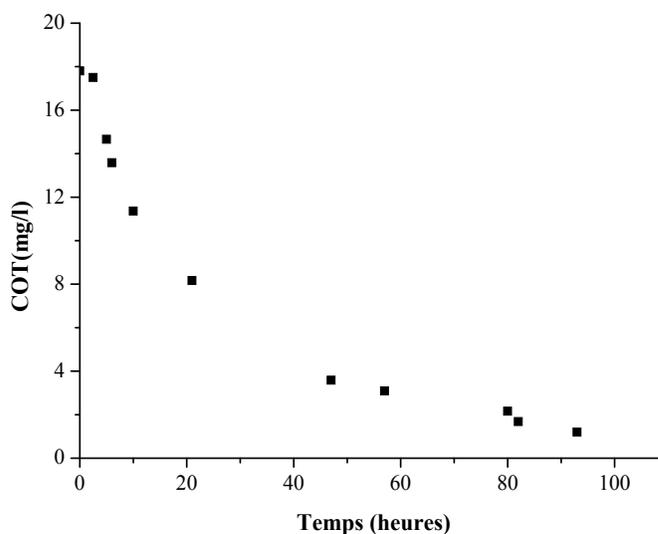


Figure30 : Evolution du carbone organique lors de l'irradiation à 365nm d'une solution OBS-Fe(III)(10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3.10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères)

Irradiation monochromatique du mélange OBS-Fer(III)

Dans le but de voir l'influence de la longueur d'onde sur l'efficacité du processus photochimique induit par les sels de Fer(III), nous avons réalisé les irradiations à l'aide d'un monochromateur à trois longueurs d'ondes 313, 334 et 365nm. 313 et 334 nm sont des longueurs d'ondes plus courtes donc plus énergétique et présentes dans le spectre solaire. Lors de cette étude, nous nous sommes placés dans les mêmes conditions de travail que celles menées en enceinte à 365nm.

La **figure 31** montre que l'effet de la longueur d'onde observé pour les complexes aqueux de Fer(III) se retrouve sur la vitesse de dégradation de OBS: la disparition est d'autant plus rapide que la longueur d'onde est courte. D'autre part les photo produits observés sont les mêmes que lors de l'irradiation en enceinte.

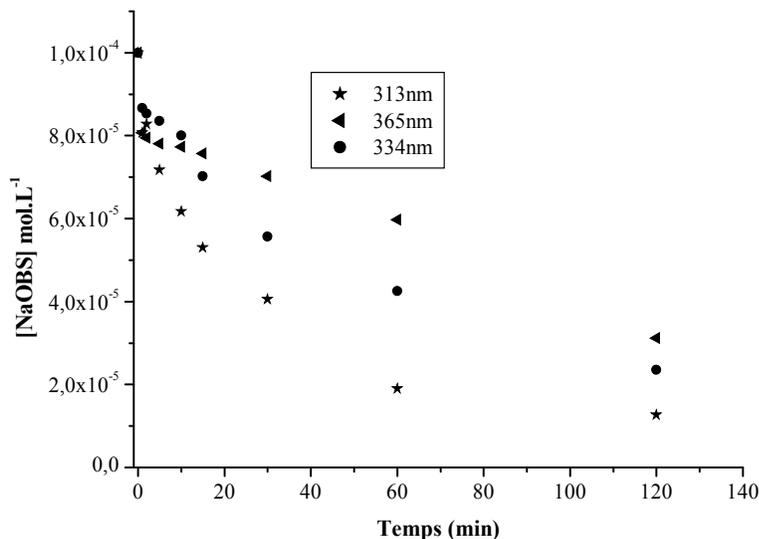


Figure 31 : Disparition de OBS lors de l' irradiation monochromatique du mélange OBS-Fe(III)(10^{-4} mol.L $^{-1}$, 310^{-4} mol.L $^{-1}$ avec 90% de monomères).

Formation du Fer(II)

La formation de Fer(II) à ces trois longueurs d'ondes ont des cinétiques grossièrement similaires pendant les 30 premières minutes d'irradiation. Les irradiations à 334 et 365nm

conduisent ensuite à une concentration maximale de l'ordre de $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Par contre à 313nm, nous observons une forte accélération de la formation de Fer(II) avec une concentration près de quatre fois supérieure ($2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) après deux heures d'irradiation. (Figure 32).

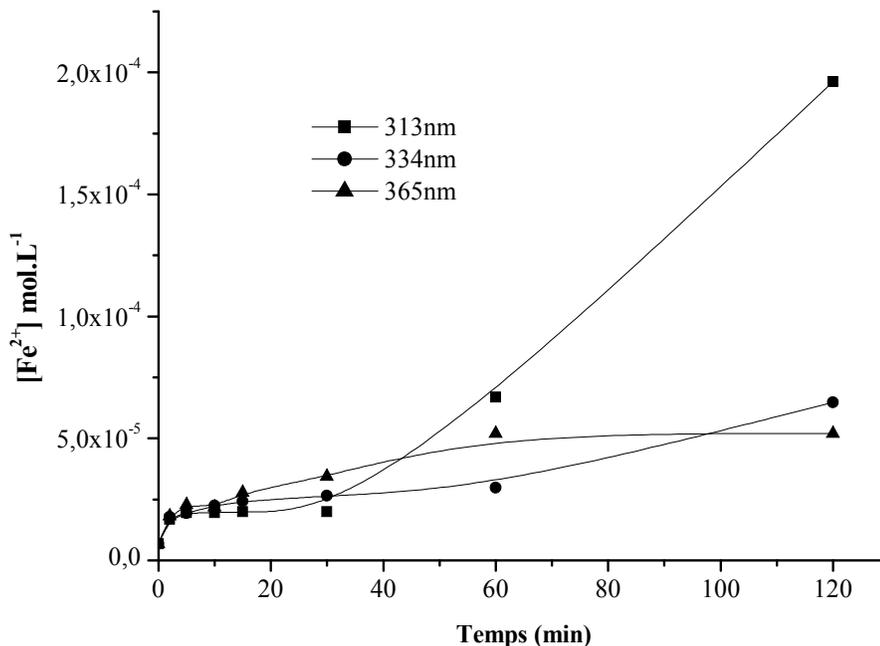


Figure 32 : Formation de Fe(II) lors de l'irradiation monochromatique du mélange OBS-Fe(III)($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 90% de monomères).

Il faut noter que les photoproduits majoritaires obtenus sont les mêmes pour les trois longueurs d'onde étudiées

Chapitre IV. D

Etude photochimique du système LAS-Fer(III)

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'étude de la dégradation des LAS photoinduite par les complexes aqueux de fer(III). Le comportement photochimique des mélanges LAS -Fe(II) va dépendre du système étudié. En effet comme on a pu le voir dans le chapitre précédent, les LAS ont montré des comportements thermiques vis à vis des sels de fer qui diffèrent en fonction la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Lors de cette étude aucune complexation n'a pu être mise en évidence par rapport à EBS alors que pour DBS et OBS une interaction immédiate a été observée et qui s'intensifie au cours du temps. Dans le premier cas le comportement photochimique fait intervenir uniquement les complexes aqueux de Fe(III) alors que dans le second cas d'autres processus vont contribuer également à la disparition du substrat. Nous allons suivre, la cinétique de disparition du substrat à 365nm, ainsi que la minéralisation complète de la solution. Au cours de ce travail nous avons étudié l'influence de divers paramètres (pH, longueur d'onde d'irradiation, concentration du tensioactif de l'oxygène ainsi que l'effet de l'isopropanol).

IV. D.1. Etude du comportement photochimique du mélange EBS-Fe(III)

Etude cinétique

Nous avons représenté les courbes de disparition de EBS et de formation de fer(II) dans le mélange irradié, lesquelles sont déterminées respectivement par chromatographie liquide et par dosage complexométrique à l'*ortho*-phénanthroline. L'irradiation d'une solution contenant un mélange EBS-fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères) dans les conditions naturelles de pH et de température conduit à une diminution progressive de la concentration de EBS avec une vitesse initiale de 6.3×10^{-8} Ms⁻¹ (**figure 1**).

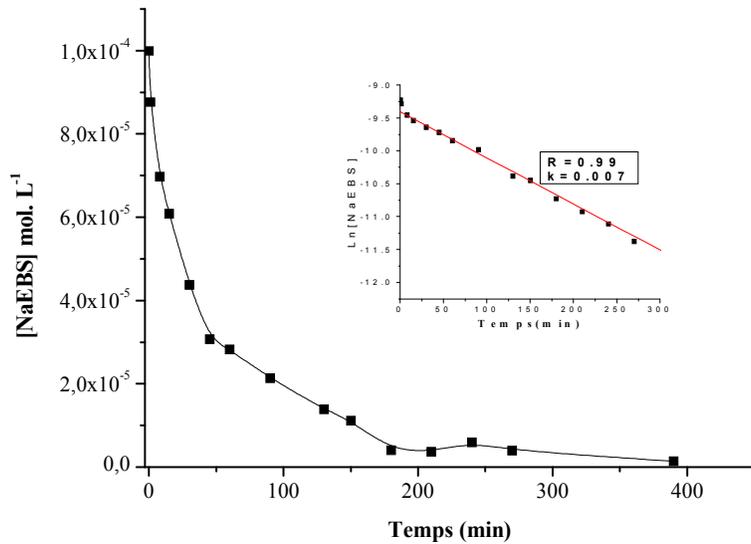


Figure 1 : Disparition de EBS lors de l'irradiation du mélange de EBS-Fer(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères)

Comme le montre l'insertion de la **figure 1**, la disparition de EBS suit une cinétique du premier ordre, étant donné que les variations de la concentration en fonction du temps vérifient l'équation $\ln(C_0 - C) = kt$, où k représente la constante apparente de réaction, sa valeur est de l'ordre 0.007 min^{-1} avec un temps de demi-vie de 27 minutes

Formation du Fer(II)

La disparition de EBS et la formation de fer(II) sont rapides pour des temps courts. Cependant pour des temps plus longs, la formation de fer(II) atteint un pseudo plateau alors que l'élimination de EBS se poursuit beaucoup plus lentement, et ce jusqu'à son épuisement.

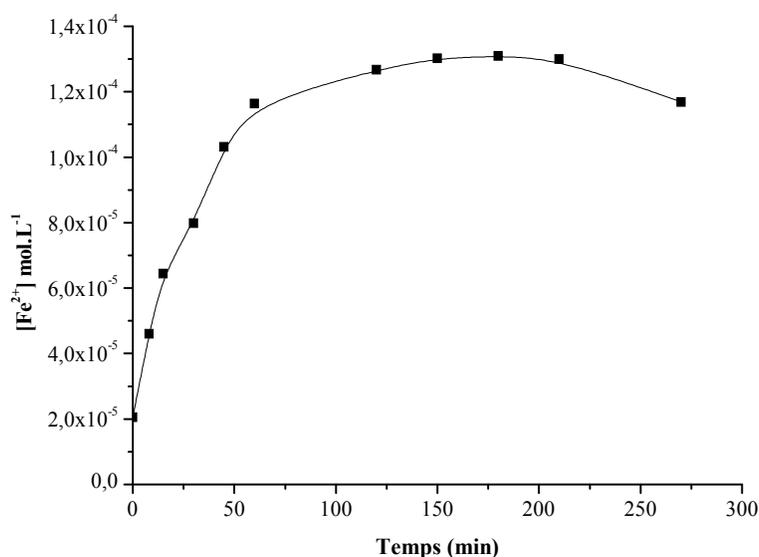


Figure 2: Formation de fer(II) lors de l'irradiation du mélange de EBS-fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères)

Il est à noter, que la quantité maximale de fer(II) formé est égale à la moitié de la concentration initiale en fer(III) et qu'au-delà de 150min cette dernière commence à diminuer. Pour interpréter ce résultat rappelons que deux sources principales sont à l'origine de cette diminution :

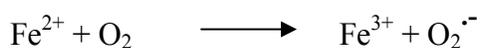
- Une éventuelle interaction entre le fer(II) et les photoproduits. Dans ce cas le fer(II) peut subir une réaction de complexation avec les produits intermédiaires (Carey et al 1973). Le complexe ainsi formé pourrait subir à son tour une dégradation à 365nm.
- Une réoxydation en fer(III) à 365nm. Ce processus pourrait alors résulter de différentes sources ; les radicaux OH°, l'excitation à 365nm du fer(II) et enfin l'oxygène.

Dans le cas des radicaux OH°, l'oxydation du fer (II) par cette entité se produit avec une constante de vitesse élevée



Par ailleurs, le fer(II) peut subir également une excitation à 365nm, comme il a été reporté par certains auteurs (43,44). Ces derniers ont proposé un cycle photocatalytique du fer(III)/fer(II) conduisant à la formation continue de radicaux hydroxyles.

Il convient de signaler que la réoxydation du Fe(II) peut se produire en présence de l'oxygène moléculaire pour donner du Fe(III) selon la réaction



Cependant, dans nos conditions de travail, la contribution de cette réaction dans le processus global, reste faible étant donné le pH acide du mélange.

Effet de la longueur d'onde

Les rendements quantiques initiaux de disparition de EBS sous irradiation à 313, 334 et 365nm sont reportés dans le tableau 1 :

Tableau 1 : rendements quantiques de disparition de EBS et de formation de fer(II) en fonction de la longueur d'onde d'irradiation.

Longueur d'onde	313nm	334nm	365nm
Φ_{EBS}	0.063 ± 0.005	0.060 ± 0.005	0.020 ± 0.002
$\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$	0.070 ± 0.002	0.080 ± 0.002	0.040 ± 0.002

Le rendement quantique de disparition de EBS augmente lorsque la longueur d'onde diminue, c'est à dire quand l'énergie des photons augmente. Cet apport énergétique permet l'éjection du radical formé de la cage du solvant engendrant ainsi une meilleure efficacité du processus d'oxydation.

Influence du pourcentage de monomères :

Nous avons suivi la disparition de EBS dans des mélanges EBS-Fer(III) dans lesquels les concentrations en tensioactif et en fer(III) étaient maintenues constantes soient $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un pourcentage d'espèces monomères variable: 90%, 60% et 26%.

Disparition de EBS

L'examen de la **figure 3** révèle que les courbes de disparition ont des allures similaires montrant une disparition d'autant plus rapide que le pourcentage de l'espèce monomère est plus élevé.

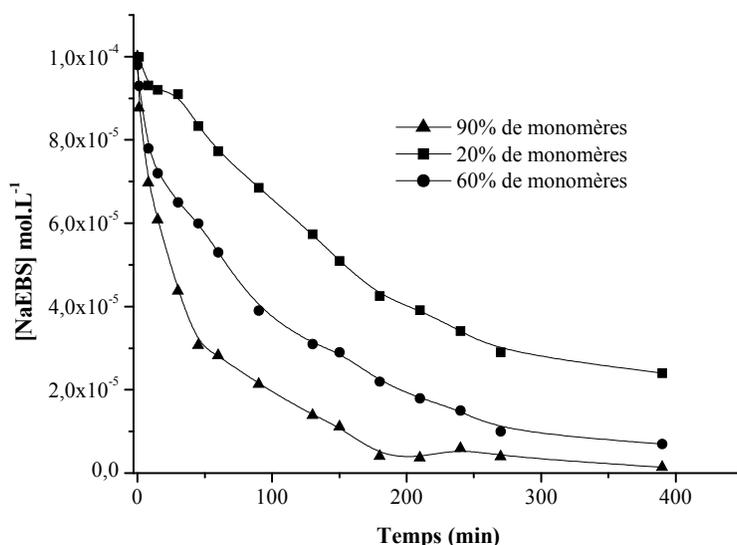


Figure 3: Disparition de EBS dans le mélange EBS-Fer(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) à différents pourcentages de monomères

De plus le taux d'élimination du EBS au pseudo plateau obtenu après 5 heures d'irradiation est nettement affecté au faible pourcentage de cette espèce.

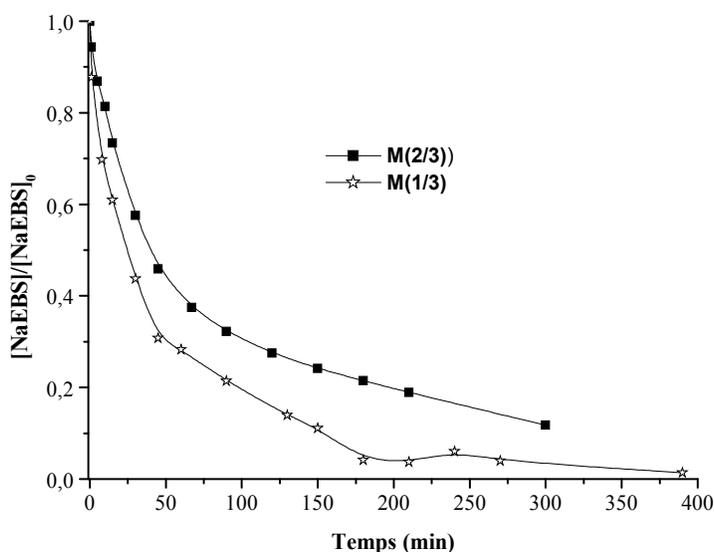
Tableau 2 : vitesses initiales de disparition de EBS et pourcentage de EBS disparu au plateau dans un mélange EBS-fer(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

% de monomère	Vitesse initiale $\times 10^{-8} \text{ Ms}^{-1}$	% de disparition de EBS après 5heures d'irradiation
90	6.3	≈ 100
60	3.4	≈ 90
20	1,1	≈ 70

Influence de la concentration initiale du substrat

Disparition de EBS :

Le EBS disparaît du milieu réactionnel plus rapidement lorsque sa concentration de départ est faible (**figure 4**). Le calcul des vitesses initiales permet de montrer que l'efficacité de la réaction est réduite de moitié quand la concentration du substrat a doublé. Ce fait, pourrait être expliqué, par une plus grande disponibilité des espèces réactives photo générées.



**Figure 4 : Disparition de EBS dans le mélange
EBS-Fer(III)(10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères)
EBS-Fer(III)(2×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères)**

Les vitesses initiales, les temps de demi-vie et les pourcentages de disparition du EBS déduits à partir des courbes de la **figure 4** sont regroupés le tableau 3. Ils montrent l'influence de la concentration initiale du substrat.

Tableau3 : vitesses initiales, temps de demi-vie et pourcentage de disparition de EBS après 150min d'irradiation

Mélange	V_0	$t_{1/2}$	% de disparition après 150min
M31	6.3	27	≈100
M32	3.2	37	≈70

Influence de l'Oxygène :

De nombreuses études ont montré le rôle important de l'oxygène dans le processus de dégradation photo induite des composés organiques. Pour faire apparaître l'effet de ce paramètre sur notre substrat, nous avons travaillé en milieu désoxygéné, en milieu

aéré et enfin en milieu saturé en oxygène.

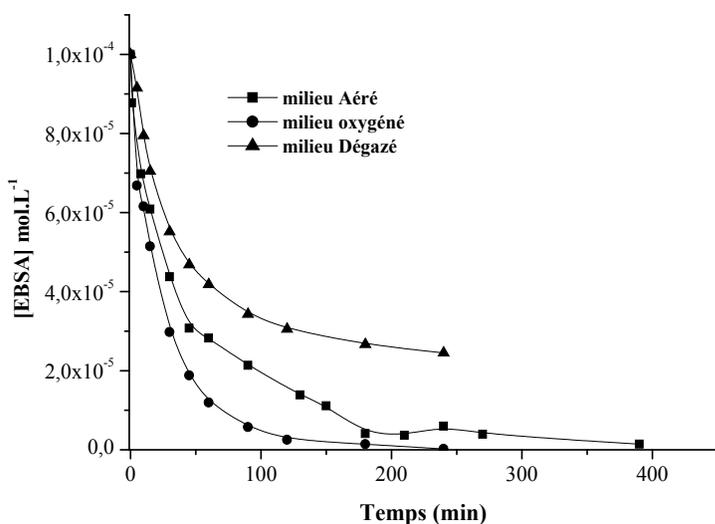


Figure5: Evolution photochimique du mélange EBS-Fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3.10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères) en absence et en présence d'oxygène

En se reportant à la **figure5**, on remarque que la dégradation du EBS est plus importante en présence de l'oxygène. En effet, l'élévation de la concentration de ce dernier, améliore l'efficacité de la réaction. Par contre son absence ne l'inhibe que partiellement. Nous pouvons donc déduire que d'autres processus ne faisant pas intervenir l'oxygène, sont impliquées dans sa dégradation.

Par ailleurs, il est important de noter, que l'effet accélérateur de l'oxygène sur la cinétique de dégradation du substrat est sensible, particulièrement dans la seconde phase. Ce qui peut être expliqué par la participation de cet élément dans les réactions secondaires, intervenant dans le cours de la dégradation du polluant.

Notons qu'en milieu saturé en oxygène, la vitesse initiale de disparition est plus rapide qu'en milieu aéré (**tableau 3**)

Tableau 3 : vitesses initiales de disparition de EBS et pourcentage de EBS disparu au bout de 4heures dans un mélange de EBS-fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, $3x10^{-4}$ mol.L⁻¹, 90% de monomères) solutions aérées et désaérées.

Conditions	O ₂	Vix10 ⁻⁸ Ms ⁻¹	% de EBS disparu (4h)
Désoxygéné	<10 ⁻⁵ M	3.1	≈75%
Aéré	6.2x10 ⁻⁴ M	6.3	≈97%
Saturé en oxygène	1.3x10 ⁻³ M	11.1	100%

Formation du Fer(II)

La formation du Fe(II) au cours de l'irradiation du mélange a été également suivie pour différentes concentrations d'oxygène. Les courbes présentées sur la figure 6 montrent, dans tous les cas, que la concentration du Fe(II) augmente rapidement au début de l'irradiation du mélange pour atteindre une valeur maximale, où la plus forte concentration a été relevée en milieu dégazé ($1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Pour des temps plus longs, des différences apparaissent, montrant ainsi l'implication de l'oxygène dans le processus de réoxydation du Fe(II). En effet, en milieu dégazé la cinétique de formation du Fe(II) se singularise par une augmentation sensible contrairement au milieu oxygéné où nous avons constaté une diminution notable après 150 minutes de la réaction.

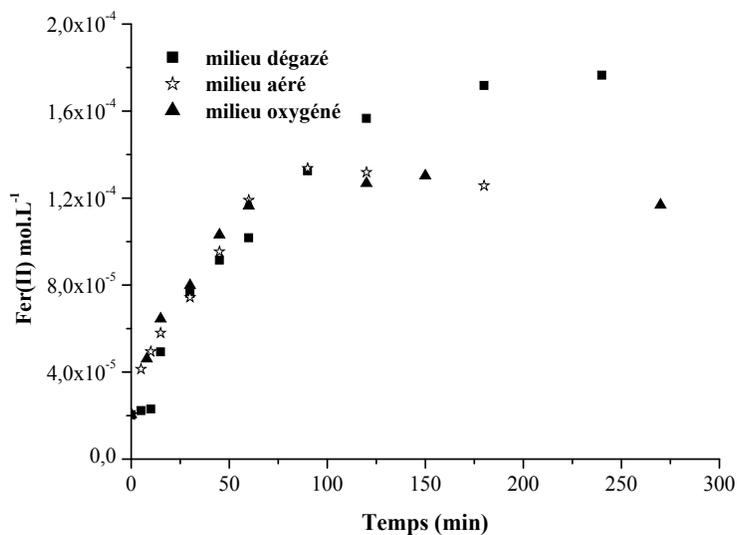


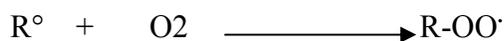
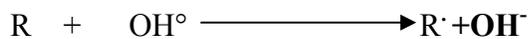
Figure6 : Formation du Fer(II) lors de l'irradiation du mélange EBS-Fer(III) $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères en milieu dégazé, aéré et saturé en oxygène

Ce résultat montre bien l'existence d'une relation entre l'oxygène et la formation de Fer(II).

En milieu oxygéné, cet élément peut réagir directement avec le fer (II) en donnant du fer(III) et l'ion super oxyde selon la réaction :



Il peut également intervenir indirectement dans le mécanisme pour régénérer le fer(III) selon la séquence des réactions suivantes.



Influence de l'isopropanol :

Il est généralement admis que la dégradation de polluant organique photoinduite par le fer(III) fait intervenir des réactions entre le radical photogénéré (OH°) et le substrat, quand une complexation n'a pas eu lieu.

Dans le but d'étudier la participation de cette espèce dans le processus de photo transformation, une solution contenant un mélange EBS-Fer(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères) a été irradiée en présence de petites quantités d'un piège à radicaux hydroxyles. A cet effet, l'isopropanol a été choisi, parce qu'il n'absorbe pas au delà de 260nm (il absorbe à 250??!) et réagit avec une constante de vitesse élevée avec les radicaux hydroxyles.

Comme on le constate sur **la figure7**, l'isopropanol ralentit considérablement la réaction de dégradation pour une concentration de l'ordre de 1%(v/v). ceci n'exclue pas l'existence d'une faible dégradation du substrat. En effet, les radicaux OH° générés par la photolyse des complexes aqueux de Fer(III) et qui n'ont pu être piégés par l'isopropanol, pourraient être à l'origine de cette dégradation.

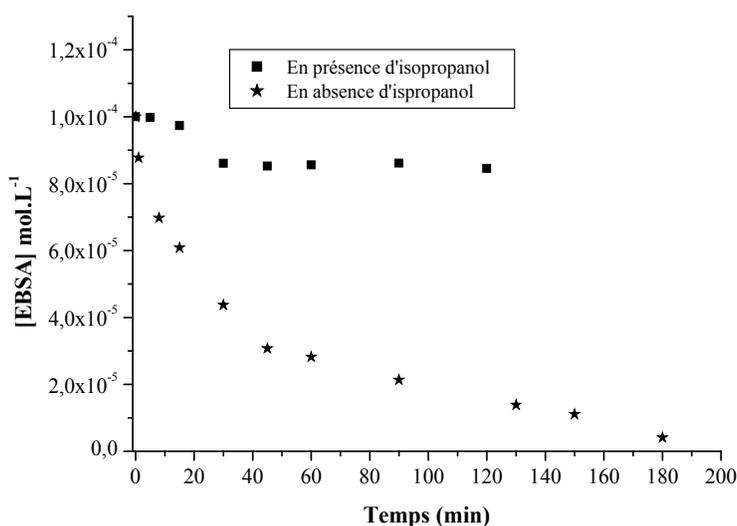


Figure7 : Disparition de EBS lors de l'irradiation à 365nm du mélange EBS-Fer(III)($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères) en présence et en absence d'isopropanol

Influence du pH:

La photo dégradation d'une solution de EBS induite par le fer(III) a été étudiée aux pH suivants : pH=2 , pH=3.3 (naturel) et pH= 4.

Les résultats expérimentaux reportés dans la **figure 8** permettent de comparer les courbes de disparition de EBS dans les trois milieux. Il apparaît donc, que la meilleure efficacité est obtenue au pH naturel du mélange (3.3). les vitesses initiales déduites des courbes de la figure8 montrent que la vitesse de disparition à pH=3,3 est environ 60 fois plus forte que celle obtenue à pH=2 .A l'origine de cette différence l'existence de l'espèce monomère qui est prédominante à pH=3 environ. Contrairement au résultat attendu à pH =4, la dégradation quasi nulle du substrat malgré la présence de ces espèces, peut être attribuée à une formation éventuelle de complexe n'absorbant pas à cette longueur d'onde. Ce résultat, met en exergue l'influence du pH sur le cours de la réaction en agissant la spéciation du fer(III).

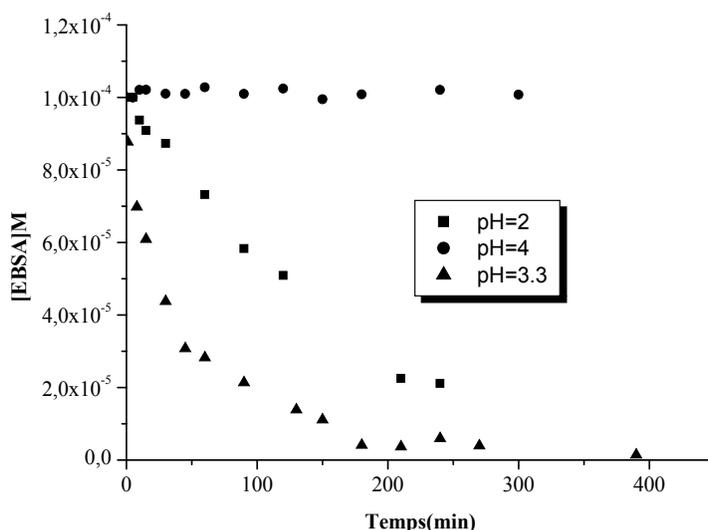


Figure8 :Evolution photochimique du mélange EBS-Fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3.10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères) à différents pH

Produits de dégradation de EBS

La disparition progressive du EBS dans le mélange EBS-Fer(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3.10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères) conduit à un mélange de photoproduits décelables au bout de 5minutes d'irradiation sous forme de nouveaux pics. Leur séparation a été

réalisée en utilisant un éluant contenant un mélange 90/10 d'eau et acétonitrile avec NaClO_4 utilisé comme contre ion.

La **figure 9** illustre la cinétique de formation des principaux produits intermédiaires caractérisés par leur temps de rétention.

Figure9: Cinétique de formation de produits intermédiaires lors de l'irradiation à 365nm du mélange EBS-Fer(III)($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères)

A partir de ces résultats, il ressort que tous les intermédiaires obtenus, sont des produits primaires. L'évolution de leur concentration révèle une stabilité dans le mélange pour des temps plus longs ce qui conduira par la suite à une minéralisation lente.

le carbone organique total :

L'oxydation de polluant organique induite par les sels de fer(III) conduit à la formation de sous produits qui peuvent être plus nocifs que les produits de départ. Il est donc important de suivre leur minéralisation au cours du temps, c'est à dire jusqu'à transformation totale du carbone organique en carbone inorganique(CO_2 , HCO_3^- ,.....).L'évolution du taux de carbone organique en fonction du temps d'irradiation a été suivie par la mesure du carbone organique total.

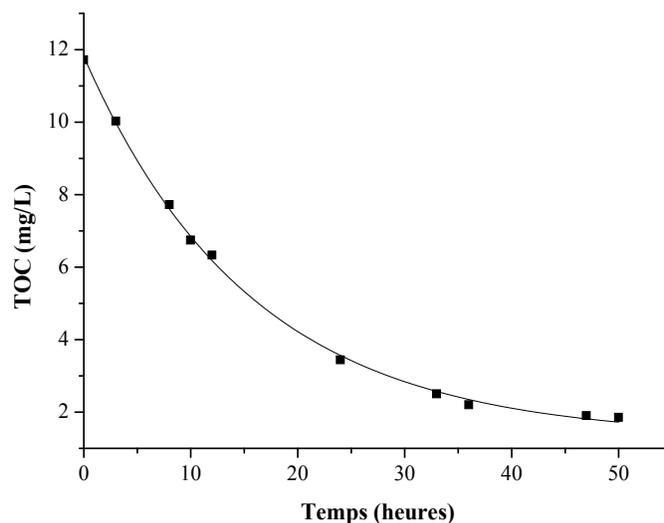


Figure 10 : Evolution du carbone organique total lors de l'irradiation à 365nm du mélange EBS-Fer(III)($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères)

La **figure 10** montre que le EBS peut être minéralisé en 45heures. Elle montre également que la consommation du carbone organique est forte dès le début de l'irradiation sans période d'induction et peut être attribuée à un phénomène de décarboxylation des fonctions -COOH créées sur le groupement éthyle. En effet, les photoproduits détectés et qui s'accumulent dans la solution, possèdent tous un noyau aromatique.

Rôle et comportement du tensioactif en présence de Fe(III)

J'ai changé l'ordre des paragraphes

L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude nous ont conduits à analyser l'influence des tensioactifs sur les différents processus observés en présence de fer.

Le fer et ses complexes en solution aqueuse

En solution aqueuse, les atomes de fer sont hydratés par 6 molécules d'eau formant un octaèdre régulier. Cet octaèdre constitue la sphère interne de coordination ou d'hydratation.

Le premier ligand à examiner en milieu aqueux est l'ion hydroxyde (OH^-) à l'origine de la formation d'hydroxy-complexes solubles $\text{M}_x^n(\text{OH})_y^{(xn-my)^+}$ et d'hydroxyde insolubles $[\text{M}(\text{OH})_n]$ (IV-1)

La vitesse de formation du complexe est reliée à la configuration électronique, l'état d'oxydation du métal et la charge du ligand entrant dans le procédé d'échange métal-molécule d'eau. La participation de la sphère externe du complexe comme intermédiaire dans la formation de la sphère interne du complexe a été quelquefois considérée. Il a été mentionné que $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ réagit plus rapidement que $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ avec Cl^- , Br^- et SCN^- mais de façon moins évidente avec les ligands qui se protonent en milieu faiblement acide (SO_4^{2-} , F^- , N_3^-) (IV-2). D'une façon générale, il semble que le remplacement d'une molécule d'eau par un substrat soit favorisée par la présence de groupements OH^- .

Le fer ferrique est susceptible de former un grand nombre de complexes avec les composés minéraux et organiques rencontrés dans les eaux naturelles et résiduaires. Dans ces différents systèmes, le fer peut être complexé par de nombreux types de ligands (carboxylates, phénolates, anion inorganique comme les chlorures). La formation d'un complexe stable s'accompagne de la perte d'une ou de plusieurs molécules d'eau de la sphère interne qui suit une simple adhésion du substrat dans la sphère externe.

La présence d'un ou de plusieurs agents complexants peut ainsi influencer de manière importante la spéciation du fer et peut entraîner soit une précipitation du ferrique soit une solubilisation du métal. Il a été aussi montré que certaines substances telles que les acides humiques et tanniques, les surfactants et les ions silicates pouvaient stabiliser 1ppm de fer ferrique sous une forme « dissoute » à pH neutre (IV-3)?

Effet de la longueur de la chaîne sur la complexation

Pour mettre en évidence une éventuelle formation d'un complexe entre le Fer(III) et le substrat organique, nous nous sommes basés sur deux points essentiels : la présence de points isobestiques lors de l'évolution spectrale pendant le vieillissement des mélanges. Pour cela, des molécules ayant des longueurs de chaîne différentes ont été étudiées (HBS, EBS, OBS,

DBS). HBS, l'acide benzène sulfonique ne possède pas de groupement substituant en position *para*.

L'absorbance à 365nm des différents mélanges étudiés, dans les mêmes conditions, montrent des comportements différents vis à vis du Fe(III) qui mettent en évidence la spécificité de chaque molécule, les évolutions ont été également comparées à celle de Fe(III) seul (**Figure1**). Il apparaît immédiatement que HBS présente un comportement totalement différent, perturbant dès le départ l'évolution de Fe(III) sans pour autant qu'un phénomène de coagulation visible intervienne (Nadra est ce exact?) En début de réaction, tous les autres systèmes étudiés sont gouvernés par l'évolution de Fe(III) seul: transformation de Fe(OH)^{2+} très majoritaire en agrégats solubles. Dans le cas de EBS, la superposition quasi parfaite de la courbe représentant l'évolution de l'absorbance du mélange avec celle de Fe(III) seul en solution, se poursuit tout au long de l'expérience montrant ainsi clairement l'absence d'interaction entre EBS et Fe(III). Par contre pour les autres systèmes et pour des temps plus longs, la différence avec l'évolution de Fe(III) seul illustre la présence d'autres espèces résultant de l'interaction entre les constituants du mélange.

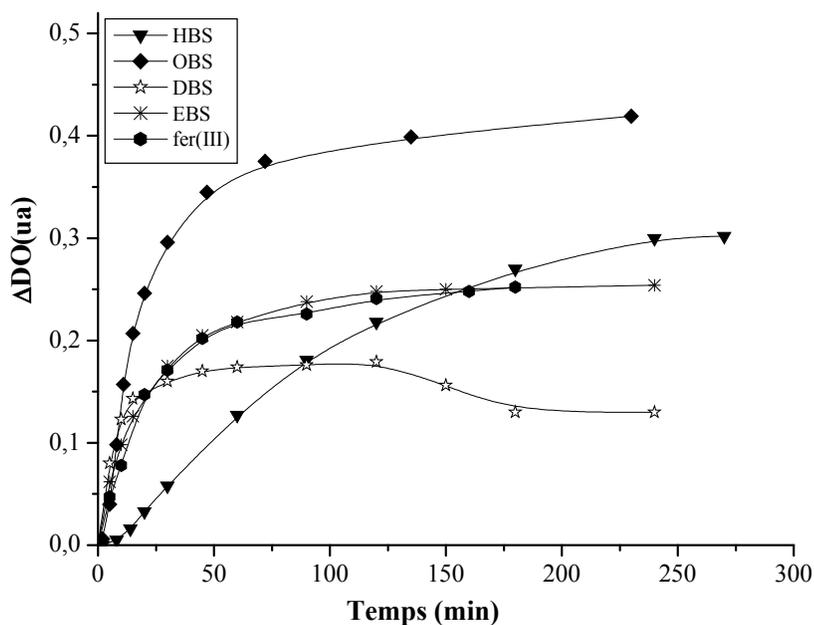


Figure1 : Evolution de la densité optique à 365nm lors du vieillissement des différents mélanges

Il faut noter que la présence de DBS provoque une augmentation d'absorbance plus faible qu'avec OBS voire même à celle du fer seul. L'origine de cette baisse d'absorbance peut être

attribué au phénomène de précipitation initialement observé mais nous ne pouvons pas pour autant exclure la formation concomitante d'un complexe.

-Effet du tensioactif sur la précipitation en présence de Fe(III)

Comme on a pu le voir dans le chapitre sur l'évolution thermique, aucune interaction entre le Fe(III) et EBS n'a été décelée dans le mélange EBS-Fe (III). Au cours du vieillissement de cette solution, aucun précipité n'a été observé.

Des interactions se sont manifestées lors du mélange OBS-Fer(III). En effet une solution colloïdale a été observée dès les premières minutes et qui s'est accentuée au cours du temps. Il apparaît alors une floculation beaucoup plus importante quand la solution vieillit. Dans ce cas, nous avons étudié l'effet de la concentration de Fe(III) sur la précipitation. Afin de mettre en évidence et de quantifier la présence de fer dans le précipité, des dosages du fer total dissous ont été réalisés. Les résultats obtenus (paragraphes suivants) montrent une diminution importante de la concentration du fer dans la solution et donc sa présence sous forme d'hydroxyde dans le précipité, entraînant par conséquent une adsorption importante du tensioactif sur le précipité formé (K.Dao et al,2002). En effet l'analyse du précipité a montré que ce dernier contient du tensioactif adsorbé sur le floc (cf paragrapheIVC2 du chapitre IV). L'effet du pourcentage de monomères a été également étudié. Il montre l'implication de cette espèce dans le phénomène de floculation: de même que l'espèce monomère est la plus active pour le processus thermique et le processus photochimique, cette espèce est également la plus active pour le phénomène de floculation c'est à dire pour l'élimination "physique" du tensioactif. Où cela a-t-il été montré(Nadra Gilles)

Dans les mêmes conditions, DBS entraîne une précipitation initiale importante causant une perte d'au moins 50 % du substrat.

Effet de la concentration en tensioactif sur sa disparition

Nous avons fait varier la concentration de OBS pour différents rapports de mélange [OBS]/[Fe(III)], soit 1/6 et 2/6 ainsi que 1/3 et 2/3. Le mélange 1/1 sert de référence, en effet la précipitation et la réactivité sont très faibles voire négligeable dans ce cas. Notons en premier lieu que l'aspect visuel de la solution pour ces différents mélanges n'est pas le même. En effet, l'augmentation de la concentration de Fe(III) et/ou de OBS accentue le phénomène de floculation, engendrant ainsi une précipitation beaucoup plus importante.

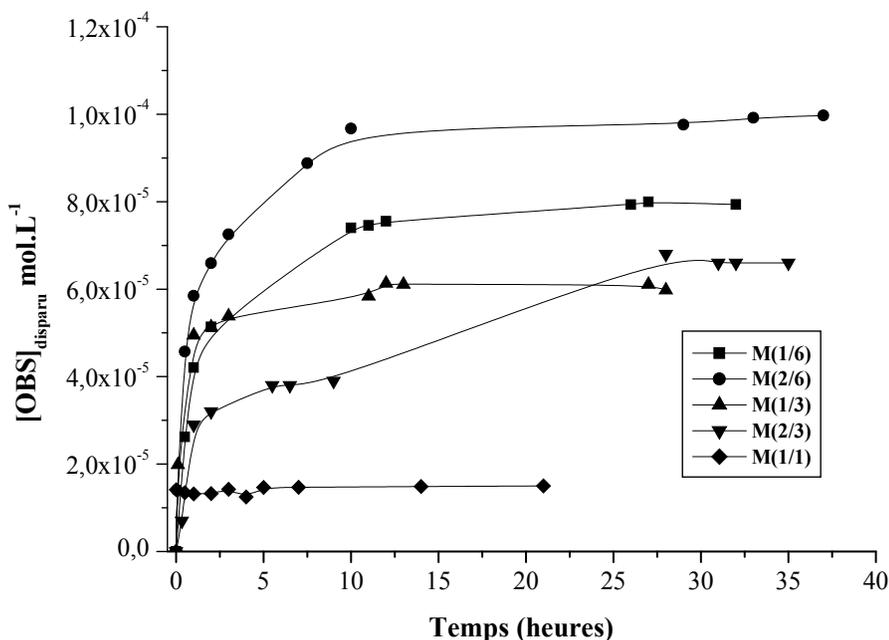


Figure2: Disparition de OBS dans le mélange OBS-Fer(III)
 OBS-Fe(III) : 10^{-4} mol.L⁻¹, 10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères
 OBS-Fe(III) : 10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères
 OBS-Fe(III) : 10^{-4} mol.L⁻¹, 6×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères
 OBS-Fe(III) : 2×10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères
 OBS-Fe(III) : 2×10^{-4} mol.L⁻¹, 6×10^{-4} mol.L⁻¹, 90% de monomères

Après la disparition immédiate d'environ $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, les cinétiques de disparition de OBS se déroulent en deux phases ; une phase rapide dans laquelle la diminution de OBS peut atteindre jusqu'à 50% et une phase lente, marquée par une diminution moins prononcée de OBS jusqu'à obtention d'une valeur plateau. Le pourcentage d'élimination du tensioactif dans la phase rapide dépend de la concentration initiale en Fe(III)

Pour les mélanges dans lesquels le rapport Fe(III) / OBS est ≥ 3 , on observe un phénomène analogue avec une augmentation rapide pour atteindre ensuite un palier. Cette évolution pourrait correspondre à la phase de complexation entre OBS et Fe(III), sa durée est en faveur de cette hypothèse. Par contre le mélange M(2/3) avec un rapport égal à 1,5 présente une évolution différente. En termes de disparition de OBS au palier, il apparaît que le doublement de la concentration en OBS avec concentration constante en Fe(III) n'entraîne qu'une relativement faible augmentation de la disparition de OBS. C'est en soi une preuve indirecte que la complexation est le principal facteur gouvernant la disparition de OBS.

Par contre, lorsque les deux concentrations sont doublées, mélange M(2/6), on observe comme dans le mélange M(1/3) une disparition d'environ 50% de OBS, soit 10^{-4} et 6×10^{-5} mol.L⁻¹ respectivement. La différence observée peut être attribuée à la disparition initiale.

Influence de la concentration en OBS sur le fer restant en solution

Etant donnée l'importance de Fe(III) sur le phénomène nous avons suivi l'évolution du fer total (Fe(III), Fe(II), complexes solubles) présent sous forme dissoute dans la solution des mélanges précédemment décrits. La méthode de dosage utilise la ferrocine (l'acide 3-(2-pyridyl)-5,6-diphényl-1,2,4-triazin-1,2,4-disulfonique) en présence d'hydroxylamine (cf. techniques expérimentales).

Les résultats présentés sur la **figure 3** montrent que la concentration du fer total dissous diminue au cours du temps pour tous les mélanges étudiés. La perte peut atteindre jusqu'à 70% de la concentration initiale au bout de 12 heures, comme on a pu le constater pour le mélange(2/3). La solution s'appauvrit donc en fer tandis que le précipité va contenir ses différentes formes ainsi que le tensioactif.

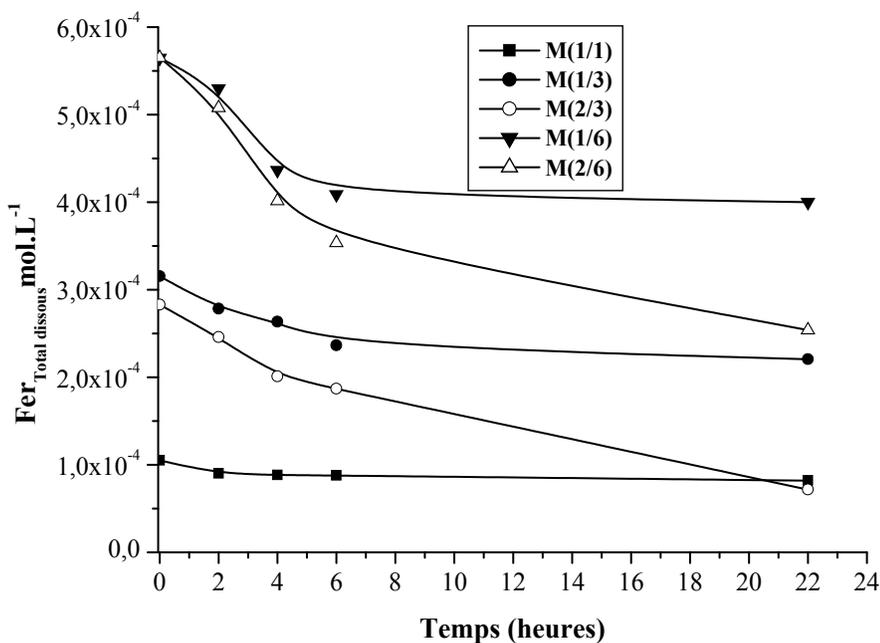


Figure 3: Evolution du fer total dissous dans les différents mélanges Fer(III)-OBS (1/3, 2/3, 1/6, 2/6 avec 90% de monomères)

Ce résultat met en évidence l'effet de la précipitation provenant de l'interaction entre ces deux molécules et qui augmente quand la concentration de OBS comme celle de Fe(III) augmente.

De plus, il s'avère que, au delà de la première phase ($t > 5$ heures), la différence entre les concentrations en fer total dans les mélanges M(1/3) et M(2/3) et celle entre les mélanges M(1/6) et M(2/6) sont grossièrement identiques. Quelle que soit la concentration initiale en Fe(III), le doublement de la concentration en tensioactif induit le même entraînement du fer dans le précipité.

Ce résultat montre que la perte en fer total dissous, dans la seconde phase, est due essentiellement à une élimination (physique) due au vieillissement du fer qui donne des espèces de haut poids moléculaire induisant sa précipitation sous forme d'hydroxydes. Il est cependant vraisemblable que le tensioactif entraîné dans le précipité joue un rôle dans ce phénomène.

On voit donc que globalement, le traitement au delà de 5 heures de la solution polluée par le tensioactif n'amène pas d'amélioration significative de la dépollution.

IV. D-3 irradiations en lumière naturelle

Pour se rapprocher des conditions naturelles d'irradiation, des mélanges de Fe(III) tensioactifs (3×10^{-4} M, 10^{-4} M, 90% de monomères) ont été exposés à la lumière solaire. Nous avons suivi la dégradation du substrat, la formation du fer(II), celle des photoproduits ainsi que la minéralisation du mélange de départ.

Les irradiations solaires ont été réalisées à Clermont-Ferrand (latitude 46° N, 420m au dessus du niveau de la mer), durant le mois juin et juillet 2002-2003. L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée la valeur moyenne avoisine 8×10^4 lux. Ce travail a été réalisé avec EBS et OBS.

Dans cette étude on s'est principalement intéressé à la disparition des composés de départ ainsi qu'aux produits d'oxydation qui apparaissent dans les conditions naturelles d'irradiation. Pour cela des mélanges de EBS-Fer(III) ou OBS-Fer(III) (10^{-4} M, $3 \cdot 10^{-4}$ M, 90% de monomères) ont été exposés à la lumière solaire.

Système EBS-Fe(III)

-Etude par spectrophotométrie UV-Visible

L'étude spectrale a permis de montrer une forte diminution de la bande caractéristique du groupement benzène sulfonique, suivie d'une formation d'un épaulement situé à 241-250nm qui traduit la formation de produits intermédiaires dans ce domaine.

D'autre part, la bande spécifique des espèces monomères du fer a subi une forte modification montrant ainsi que le fer(III) a été consommé. Au bout de 200minutes, toutes les bandes caractéristiques de dérivés aromatiques ont complètement disparu.

(figure1).

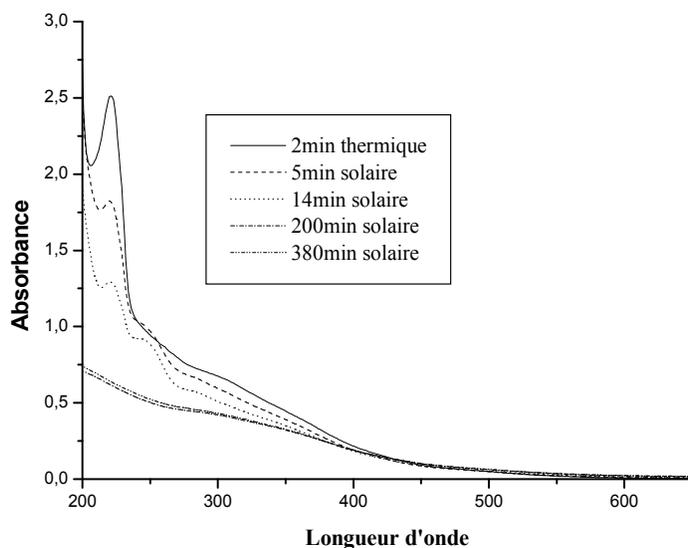


Figure1 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange EBS- Fer(III) ($10^{-4}M$, $3.10^{-4}M$, 90% de monomères) lors de l'irradiation naturelle.

Comme l'illustre la **figure 2**, en moins de 40 minutes le produit de départ a été complètement dégradé. La comparaison des vitesses initiales obtenues dans les cas naturel et artificiel montre bien l'efficacité de la lumière solaire (tableau 10).

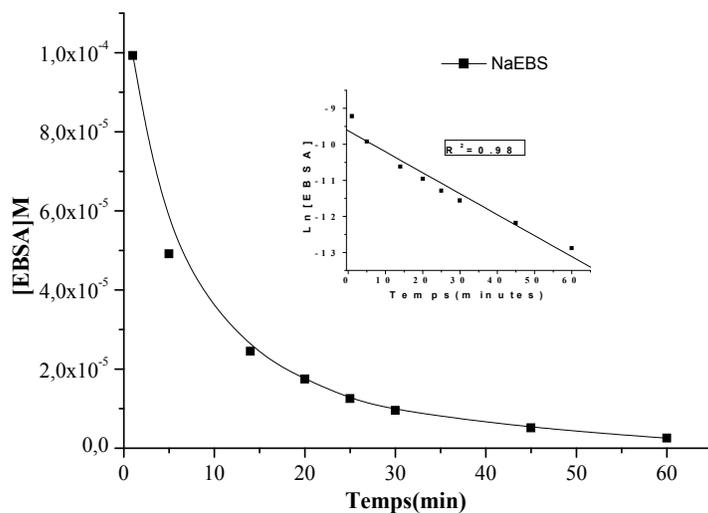


Figure 2: Disparition de EBS lors de l'irradiation naturelle du mélange EBS-Fer(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères)

Tableau 10 :temps de demi vie et vitesses initiales pour différentes sources d'irradiation

Source d'irradiation	$t_{1/2}$ (min)	$V_{0x}10^{-8}M^{-1}s^{-1}$
Solaire	6	14
Enceinte365nm	27	6.3

Formation du Fer(II) :

La formation du fer (II) résultant de la photoréduction des complexes aqueux de fer(III) a été également suivie pendant cette réaction. Dans ce cas, nous avons constaté que la vitesse de formation du fer(II) est plus rapide sous irradiation solaire (**figure 3**). Par ailleurs la concentration maximale de fer(II), pratiquement identique dans les deux cas ($1.2 \times 10^{-4} M$), est atteinte en moins de 45 minutes en irradiation naturelle et au bout de 180 minutes en lumière artificielle. De plus pour des temps plus longs sous irradiation solaire, cette valeur diminue progressivement jusqu'à une valeur limite de $6 \times 10^{-5} M$.

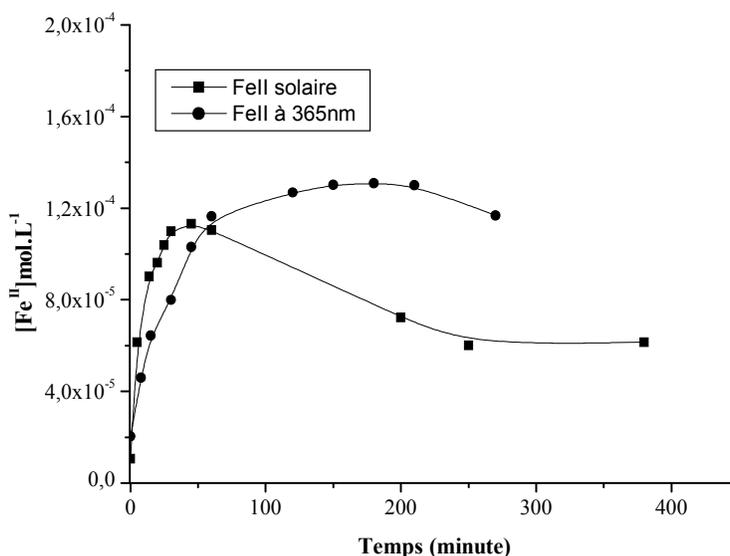


Figure 3 :Formation du fer(II) du mélange EBS-Fer(III) ($10^{-4} mol.L^{-1}$, $3.10^{-4} mol.L^{-1}$, 90% de monomères) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à 365nm

Produits de dégradation

Les principaux produits intermédiaires obtenus en irradiation artificielle se retrouvent lors de l'irradiation solaire, mais avec une vitesse de formation et de disparition plus rapide. En effet, en moins de 200 minutes ces produits disparaissent du mélange. Ce

phénomène peut être expliqué par l'effet des courtes longueurs d'onde présentes dans l'émission solaire (**figure4**).

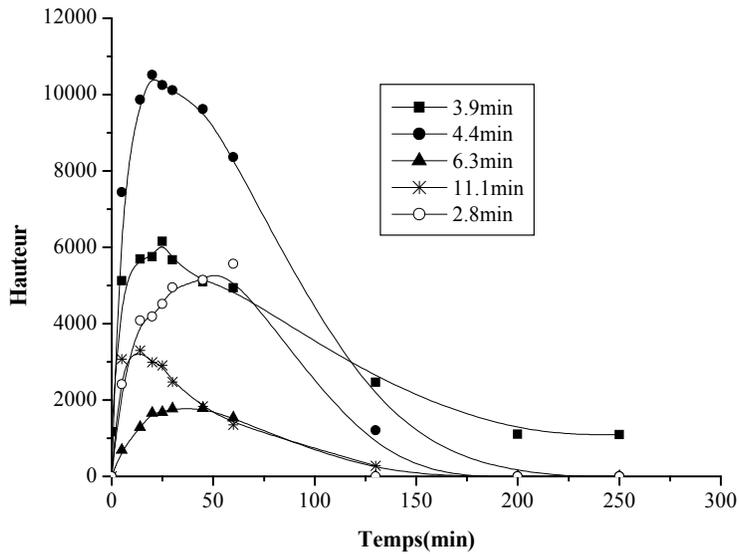


Figure4 : cinétique des intermédiaires lors de l'irradiation naturelle dans le mélange EBS-Fer(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères)

Il convient de mentionner que dans les mêmes conditions, nous avons observé l'apparition d'un photoproduit supplémentaire caractérisé par un $\tau = 11.1$ minutes

Evolution du carbone organique total :

Comme il a été vu précédemment, 45 minutes étaient suffisantes pour faire disparaître notre polluant. Pour mettre en évidence sa minéralisation, il convient alors de suivre la concentration en carbone organique total (COT) à différents temps d'exposition à la lumière solaire. La **figure 5** montre une diminution rapide du COT au début de la réaction puis ralentit pour atteindre enfin un pseudo palier après 200 minutes correspondant à une perte de 65% du COT initial soit environ 3,5 mg/L de carbone organique restant. Ce pseudo palier peut être dû à une forte baisse de l'intensité lumineuse observée après 2h de l'après midi lors de l'expérimentation.

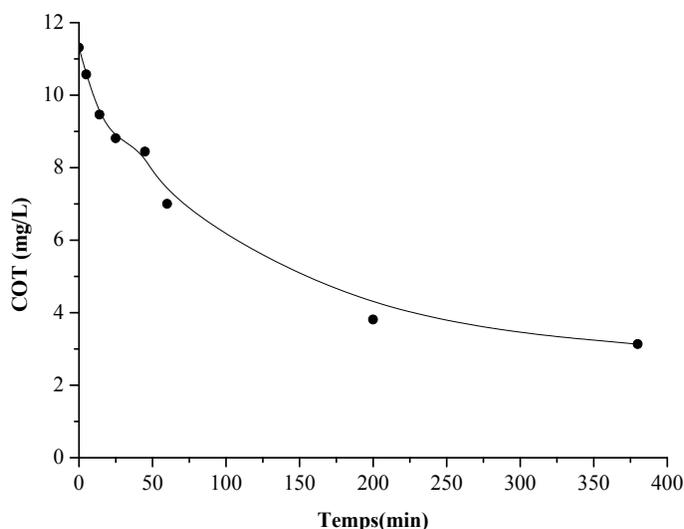


Figure 5 :Evolution du carbone organique total lors de l'irradiation naturelle du du mélange EBS-Fer(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3.10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères)

il est néanmoins intéressant de noter que le processus de photodégradation est fortement accéléré en lumière naturelle. En effet la consommation de 50% du carbone organique initial a nécessité un temps 7 fois plus court que celui nécessaire en irradiation artificielle. Cependant ce rapport reste bien évidemment dépendant des intensités lumineuses reçues dans les deux cas.

Système OBS-Fe(III)

Etude par spectroscopie UV-Visible

Les résultats obtenus lors de l'étude du système OBS -Fe(III), dans les mêmes conditions, montrent également une dégradation totale du substrat au cours de l'irradiation. Ainsi, l'évolution du spectre UV-Visible du mélange, confirme cela. L'absorbance au maximum d'absorption de la bande principale ($\lambda = 222\text{nm}$) diminue rapidement et la disparition totale de cette bande est observée au bout de 45minutes. De la même façon, la bande caractéristique du fer(III) située à 297nm disparaît et on observe après 200minutes d'irradiation un spectre ne présentant aucun maximum d'absorption analogue à celui obtenu avec EBS (**Figure6**).

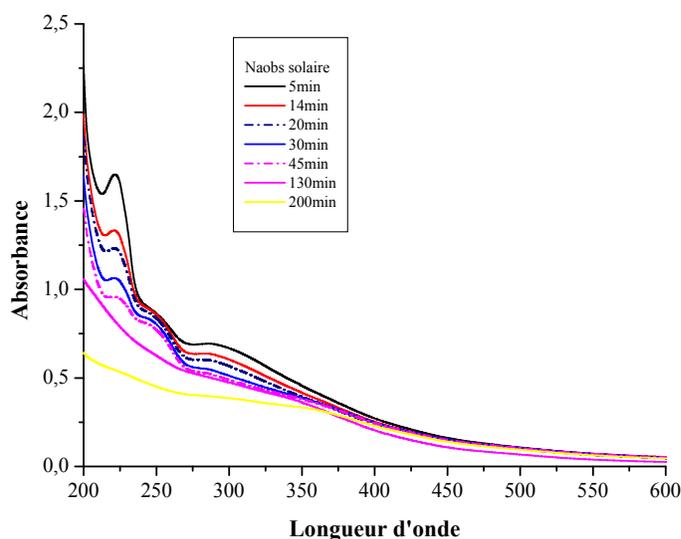


Figure 6: Spectre UV-Visible d'une solution contenant un mélange fer(III)-OBS exposé à la lumière naturelle du jour.

Cependant il est à noter que ce spectre se différencie de celui obtenu en irradiation artificielle à 365nm par :

- Il n'apparaît pas de point isobestique caractérisant la formation d'un complexe entre avec le fer(III). Cette différence de comportement peut de nouveau être attribuée à la présence des courtes longueurs qui en favorisant la formation des radicaux hydroxyle rendent inopérante la formation d'un complexe avec le fer(III).
- l'apparition d'un épaulement entre 230-260nm attribué à la formation de photo produits non observés par irradiation à 365nm peut résulter du même phénomène

Etude cinétique

L'examen de la (**figure7**) montre que la photo transformation directe du tensioactif par la lumière solaire est quasiment nulle: il n'y a pas de recouvrement entre le spectre d'absorption du tensioactif et de l'émission solaire. Cependant en présence de fer(III), la dégradation du substrat est efficace, celui-ci est complètement dégradé en moins de 20minutes .

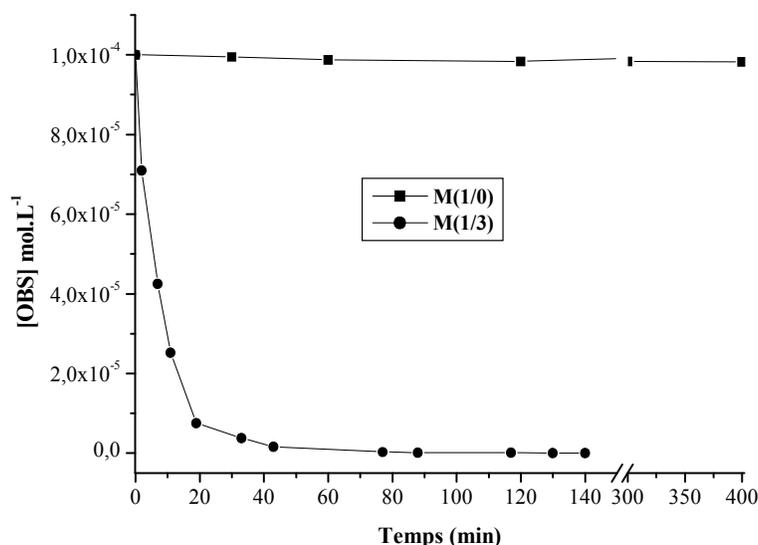


Figure7 Disparition de l'OBS dans le mélange fer(III)-OBS) ((10⁻⁴mol.L⁻¹ ,3.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ,90% de monomères) exposé à la lumière naturelle du jour.

Formation du Fer(II)

La figure 8 montre que la cinétique de formation du fer (II) est caractérisée par une vitesse initiale plus importante. Cependant la concentration maximale obtenue au bout de 50minutes et dont la valeur avoisine 1.5x10⁻⁴M est identique à celle observée en irradiation à 365nm.

Cependant il convient de signaler l'absence de la phase d'induction dans la cinétique de formation du fer (II).

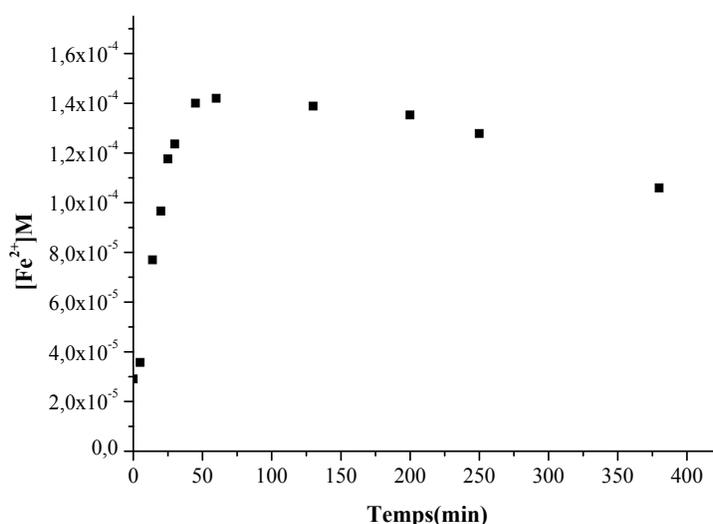


Figure 8: Formation du fer (II) lors de l'exposition du mélange fer(III)-OBS à la lumière naturelle du jour.

Comme précédemment cette différence peut être directement reliée à l'absence de formation du complexe entre le fer(III) et le produit d'oxydation de OBS.

Influence de l'intensité lumineuse naturelle

Pour voir l'influence de l'intensité lumineuse sur l'efficacité de la réaction de dégradation, nous avons exposé notre solution en temps ensoleillé et en temps nuageux. L'intensité lumineuse mesurée durant ces expériences montre que par temps nuageux une partie du flux lumineux passe à travers les nuages. Cependant celle-ci reste faible par rapport au temps ensoleillé figures(31). $8 \times 10^4 - 4 \times 10^4$ lux Il est à noter que les fortes valeurs relevées par temps nuageux correspondent à des éclaircies durant cette journée.

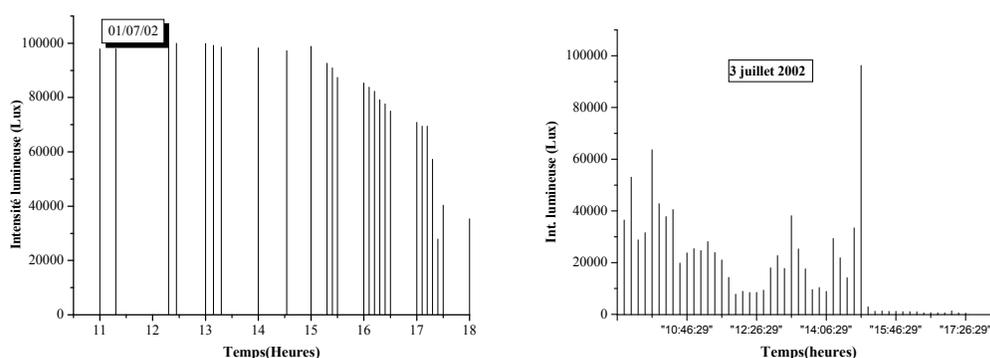


Figure9 :Intensités lumineuses naturelles émises a)temps ensoleillé b)temps nuageux

Sur la **figure (10)** nous avons constaté que la dégradation de notre polluant sous irradiation naturelle a lieu même par temps nuageux, cependant sa disparition est beaucoup plus lente. Ce fait est lié à la faible intensité lumineuse reçue dans ce cas qui se répercute sur la production des espèces réactives impliquées dans le processus photochimique. Donc l'efficacité de photodégradation va dépendre fortement de l'intensité lumineuse émise journallement.

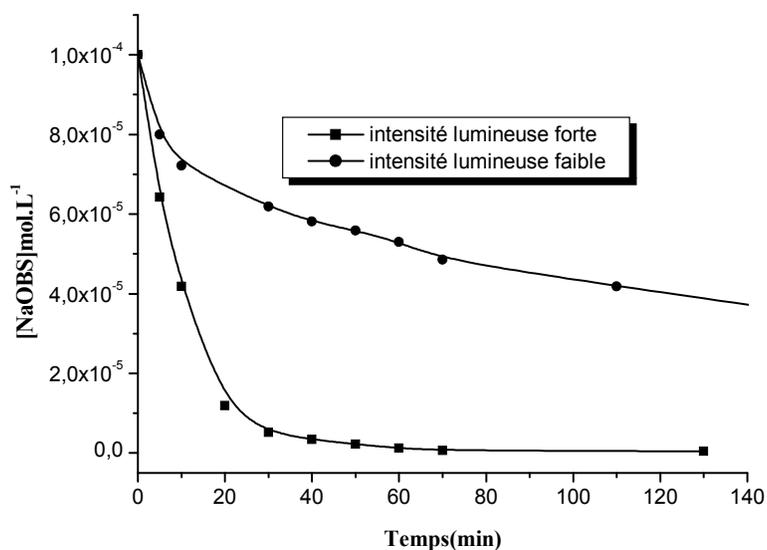


Figure10 : Cinétique de disparition de OBS dans le cas d'une intensité lumineuse faible et forte

Influence du pourcentage de monomère :

Pour vérifier l'implication de l'espèce monomère $Fe(OH)^{2+}$ dans le processus naturel de photo dégradation ,nous avons irradié un mélange de Fer(III)-OBS (3×10^{-4} M, 10^{-4} M) à différents pourcentage de monomères **figure(11)** .

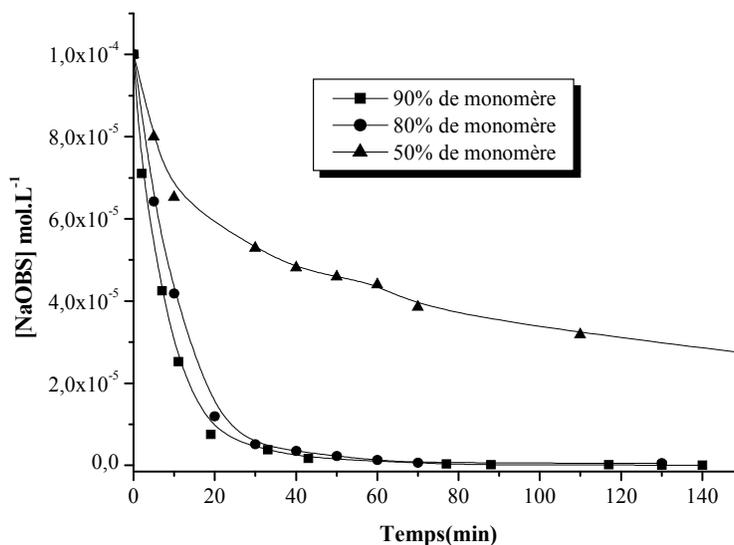


Figure11 : Cinétique de disparition de OBS à différents pourcentages de monomères

Les résultats montrent, de la même façon qu'en irradiation artificielle, que la dégradation est d'autant plus rapide que le pourcentage d'espèces monomères est élevé.

Produits de dégradation

L'évolution au cours du temps des principaux photoproduits formés lors de l'irradiation naturelle d'une solution contenant un mélange de Fer(III)-OBS (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3.10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères)) est représenté sur la figure 12.

Les photo produits observés sont comparables à ceux obtenus en irradiation à 365nm, cependant leurs cinétiques sont plus rapides

Le produit P_{2,8} est majoritaire que ce soit en irradiation artificielle ou solaire à

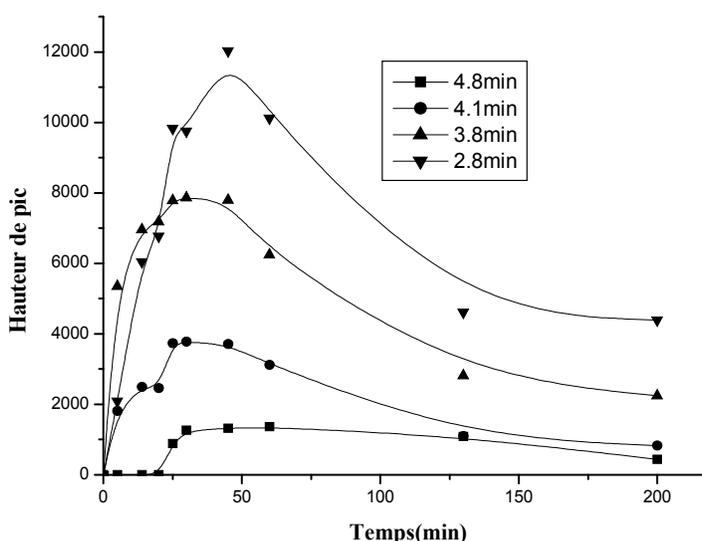


Figure 12: Evolution des photoproduits issus de la photo transformation d'une solution aqueuse contenant un mélange de Fer(III)-OBS (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3.10^{-4} mol.L $^{-1}$, 90% de monomères) soumise à une irradiation solaire.

Minéralisation :

La minéralisation du mélange de Fer(III)-OBS (3×10^{-4} M, 10^{-4} M, 90% de monomères) a été étudiée. Les analyses en COT pour différents temps d'irradiation en lumière naturelle ont montré que son évolution est rapide en début de réaction (50 première minutes), lente entre 50 et 200 min avec un abattement de l'ordre de 60% et finalement constante entre 200 et 400 minutes **figure(13)**.

Cette constance relevée dans la dernière étape est liée à l'intensité lumineuse du jour qui diminue après 14h de l'après midi.

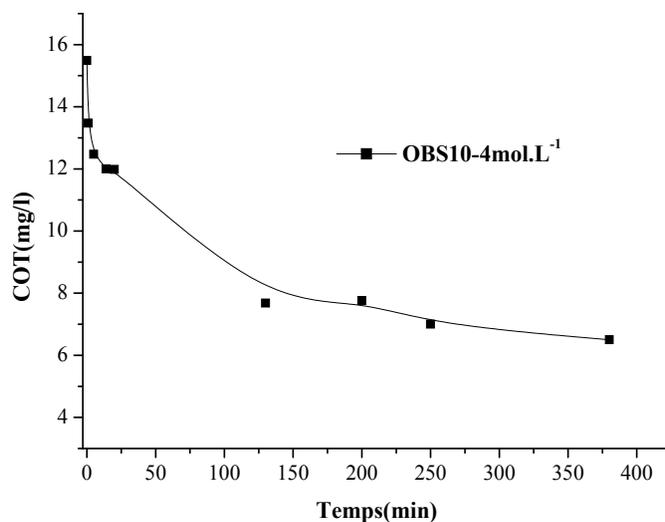


Figure 13 : Evolution du carbone organique total lors de l'irradiation naturelle du mélange Fer(III)-OBS ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 90% de monomères)

Ceci engendrera la formation de CO_2 et de H_2O et HSO_4^- . Ainsi la minéralisation du OBS est représentée par la réaction suivante :



Conclusion

Des essais en irradiation naturelle ont montré une dégradation rapide de ce genre de polluant quand le fer(III) est utilisé comme photoinducteur. Ils disparaissent au bout de quelque minute ce qui confirme l'efficacité du système utilisé. Cette méthode paraît donc être une méthode efficace dans l'élimination de ce polluant gênant pour l'environnement.

Conclusion

Cette étude, réalisée sur les LAS, a permis de mettre en évidence d'une part, des comportements thermiques (à l'obscurité et à température ambiante), en présence du Fer(III) quand la longueur de la chaîne hydrophobe varie et d'autre part un comportement particulièrement sous irradiation lumineuse.

Dans nos conditions expérimentales, deux comportements distincts ont été observés en fonction du LAS étudié. En effet, lors du mélange EBS- Fer(III) aucune interaction n'a été observée alors qu'une réaction particulière, en présence de sels ferrique, a été mise en évidence avec le OBS et le DBS. Cette interaction a pour conséquence une perte significative du substrat qui est entraîné dans le précipité.

La disparition du LAS est attribuée à une combinaison de processus physico-chimiques et chimiques concomitants et la séparation des différents phénomènes rencontrés s'est avérée difficile. Cependant, l'étude de ce système extrêmement complexe aura permis, (i) d'élucider la quasi-totalité des mécanismes de disparition du tensioactif (ii) de montrer l'efficacité du système Fe(III)/UV pour l'élimination de ce type de polluants.

L'interaction entre Fe(III) et le tensioactif, sous irradiation ou non, a pu être appréhendée grâce à la mise en oeuvre de différentes techniques analytiques, spectroscopie UV-visible avec le suivi de l'évolution spectrale, complexométrie pour la formation de Fe(II), chromatographie liquide pour le suivi du tensioactif. Enfin la spectrophotométrie IRFT ainsi que la conductivité ionique nous ont permis de conforter les résultats. L'ensemble du processus peut être résumé de la façon suivante:

SCHEMA Gilles

La complexation semble représenter le processus essentiel auquel viennent s'ajouter la floculation, la précipitation et enfin l'adsorption des molécules tensioactives sur le précipité formé.

L'influence sur le cours de la réaction de paramètres importants tels que le pH, la concentration en tensioactif, la concentration en Fe(III), le rapport entre ces deux concentrations et le pourcentage en monomères a été abordée.

Elle montre que la concentration en fer(III) est un paramètre important dans le processus thermique et plus spécifiquement que l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ contrôle la très grande majorité des réactions mises en jeu

La réactivité thermique des espèces monomères de Fer(III) vis à vis des LAS, résulte probablement de la prédisposition de la fonction sulfonate à intervenir dans des réactions de

complexation . Il est à noter que des résultats similaires ont été obtenus, sans qu'ils aient été totalement élucidés avec les mélanges Fe(III)-DSD (acide-4,4'diaminostilbène-2,2'disulfonique). Cette recherche pourra être étendue dans le cadre d'une étude sur l'interaction des cations métalliques avec les dérivés sulfoniques aromatiques. La réactivité photochimique de ces mêmes monomères de Fe(III) a été utilisée avec succès pour la dégradation des LAS.

Sur le plan pratique, ce travail nous a permis de mettre en évidence, à deux degrés différents, l'importance des sels de Fer (III) dans un système de dépollution des tensioactifs. En premier lieu, à l'obscurité et à température ambiante, la réaction observée permet effectivement d'envisager un processus physique d'élimination des tensioactifs des eaux usées par un procédé simple de précipitation-filtration en présence de sels ferriques. Cette étude nous a permis d'optimiser les conditions de mise en œuvre du système et donc de réduire le coût de sa mise en œuvre.

En second lieu, ces tensioactifs peuvent être dégradés en présence de lumière de façon efficace par les radicaux OH° , résultant du transfert de charge dans le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Le rôle photoinducteur de Fe (III) a pu être vérifié grâce au suivi de la dégradation du substrat. Dans le cas précis de ces composés qui présentent un pouvoir chélatant vis à vis du fer ferrique on observe de plus la dégradation par l'intermédiaire du complexe de fer formé.

Des essais en irradiation naturelle ont montré la dégradation rapide de ce polluant sous excitation de Fe(III) suivie de la disparition de photoproduits au bout de quelques heures. Le suivi de la minéralisation du mélange tensioactif-Fe(III), que ce soit sous irradiation artificielle ou naturelle a permis de montrer l'efficacité du système Fe(III)/UV, ceci sans autre ajout que celui du fer ferrique à des concentrations faibles compatibles avec l'environnement. Cette méthode apparaît donc comme efficace dans le traitement des eaux usées et en général dans le processus de dépollution concernant les tensioactifs de la famille des alkylbenzène sulfonates.