

République Algérienne Démocratique et Populaire
Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen
Faculté des Sciences
Département de chimie
Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

Mémoire

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MASTER

Spécialité : chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

Thème

Élimination photolytique et photocatalytique de la diéthylènetriamine en solution aqueuse

Présenté par : M^{elle} BENOMARA Amina

Soutenu le 15 Juin 2015 devant le jury composé de :

Président : Mr BOUKLI HACENE Sidi Mohammed

MCA Université de Tlemcen

Examineur : Mr GUENFOUD Fouad

MAA Université de Tlemcen

Rapporteur : Mme MOKHTARI Malika

Pr Université de Tlemcen

Année universitaire: 2014-2015

Remerciements

Ce mémoire de master a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "LCIE" de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

*Je tiens tout particulièrement à exprimer mes sincères remerciements à Madame **MOKHTARI Malika**, Professeur à l'université de Tlemcen et directrice du laboratoire de chimie inorganique et environnement "LCIE" d'avoir accepté à m'accueillir au sein de son laboratoire ainsi que pour m'avoir encadré tout au long de mon mémoire. Je suis très reconnaissante pour son aide, son soutien, sa compréhension et sa modestie.*

*Je tiens à dire un grand merci à Monsieur **GUENFOUD Fouad**, Maitre assistant à l'université de Tlemcen pour ces précieux conseils et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail et ainsi que pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur **BOUKLI HACENE Sidi Mohammed** Maitre de conférences à l'université de Tlemcen pour nous avoir honoré de sa présence en tant que président de jury.*

Je tiens à remercier également toutes l'équipe de formation du master "LCIE" pour le savoir qu'ils nous ont transmis.

*Je tiens à remercier également, Mme **GUETTAIA Djallila** pour son aide, ses conseils et sa disponibilité tout au long de ce travail, Monsieur **BOUZIANI Mohammed** pour sa disponibilité ainsi que toute l'équipe de chercheurs du laboratoire LCIE pour leur gentillesse et leur soutien moral.*

Liste des abréviations

A : Absorbance.

A₀ : Absorbance à l'instant $t = 0$.

C : Concentration du DETA à l'instant t .

C₀ : Concentration initiale du DETA.

DETA : diéthylènetriamine

K : Kelvin.

mn : Minute.

P : Puissance des ultrasons

pH : Potentiel d'hydrogène.

R : Rapport $[H_2O_2]/ [DETA]$.

T : Température.

t : Temps de dégradation exprimé en mn.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

UV-Vis : Ultraviolet- Visible.

US: Ultrasons.

V : Volume de la solution.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).

h^+ : Trou positif.

ν : Fréquence des ultrasons.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : synthèse Bibliographique.....	2
I- Les procédés d'oxydation avancée.....	3
I-1- Introduction.....	4
I-2 : Le radical hydroxyl (OH [•])	4
I-3 : Procédés photochimique	4
I-3-1 : La photolyse directe	4
I-3-2 : Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂)	5
I-3-3 : La photocatalyse hétérogène.....	5
I-4 : Réaction de fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	7
I-5 Le procédé ultrasonore	8
I-5-1 Procédé US/H ₂ O ₂	9
I-5-2 : Procédé US/UV/H ₂ O ₂	9
II-Les amines	
II-1 Généralité.....	10
II-2 : Propriétés physico-chimique des amines.....	10
II-3 La basicité des amines	10
II-4: Application de la spectroscopie UV-visible sur les amines.....	11
II-5 : Comportement des amines aliphatiques en présence des radicaux HO [•] ..	11
III-La diéthylènetriamine	12
III-1-Propriété	12
III-2 Réactivité	13
III-3 Utilisation du DETA	13
III-4Toxicité envers l'homme	14
Chapitre II : Partie Expérimentale	
I-Dispositifs expérimentaux	17
I-1-Montage utilisé pour les procédés photolytiques	17
a- Réacteur.....	17
b- Lampe.....	17
I-2-Montage utilisé pour les procédés sonolytique	18
II-Techniques d'analyses.....	18

II-1-Spectrophotométrie UV/Visible.....	18
II-2-Dosage des nitrates et nitrites	19
II-3-Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).....	20
III-matériels et produits utilisés	21
III-1- produits utilisés.....	21
III-2-Matériels utilisés.....	21
a- Le pH mètre.....	21
b-La centrifugeuse.....	22
c- Le conductimètre.....	22
Chapitre III : Résultats et Discussion	
III-1 Introduction	24
III-2. Dégradation du DETA par la photolyse.....	25
a-Eude de l'effet de la concentration du polluant sur la dégradation.....	25
b-Effet du pH.....	26
c-Abattement de la DCO durant la dégradation de DETA par la photolyse.....	27
d- Evolution de la conductivité et du pH.....	27
e- Evolution des concentrations des Nitrates et Nitrites.....	28
f-Effet du rapport $R = [H_2O_2]/ [DETA]$	29
g-Effet du pH sur la dégradation du DETA par le procédé UV/H ₂ O ₂	30
III-3 Dégradation photocatalytique du DETA.....	31
a -Evolution de la conductivité et du pH.....	33
b-Evolution des concentrations des Nitrates et Nitrites.....	33
III-4-Dégradation de DETA par le procédé sonolytique (US).....	34
a-Effet du rapport $R = [H_2O_2]/ [DETA]$	34
b-Evolution de la conductivité et du pH	36
c-Evolution des concentrations des Nitrates et Nitrites.....	36
III-5 Dégradation de DETA par le procède sonophotolytique (UV/US).....	37
a-Evolution de la conductivité et du pH.....	39
b-Evolution des concentrations des Nitrates et Nitrites.....	39
III-5 Dégradation du DETA par le procédé US/UV/H ₂ O ₂	40
a-Evolution de la conductivité et du pH	42
b-Evolution des concentrations des Nitrates et Nitrites.....	42
III-6-Comparaison entre les différents procédés.....	43

Conclusion générale.....	46
Référence bibliographique.....	48
Annexes	

Introduction générale

Introduction générale

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau douce devient ainsi de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie que du développement accéléré des techniques industrielles modernes. Par conséquent, les causes de pollution se sont étendues; celle-ci est devenue plus massive, plus variée, ce qui a fait que «le temps des rivières est fini, celui des égouts commence ».

La dépollution des eaux usées réalisée par voie biologique montre souvent des inconvénients majeurs, parfois incontournable face à certains polluants récalcitrants.

En effet, les effluents d'origine industrielle et agricole sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste.

Pour toutes ces raisons (faible minéralisation, possibilité de formation de sous-produits toxiques), les chercheurs ont concentré leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants, appelés « procédés d'oxydation avancée (POA) ». Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et/ou biorécalcitrants, ce qui est le cas de notre polluant.

Organisé en trois chapitres, ce mémoire s'intéresse à la dégradation de la diéthylènetriamine (DETA) qui est un polluant à plusieurs utilisations industrielles notamment l'industrie pétrolière et l'industrie textile. Dans ce travail, nous avons tenté de dégrader ce polluant par les POA à savoir : la photolyse directe, la photolyse de peroxyde d'hydrogène, photocatalyse hétérogène et les ultrasons.

- ❖ **Le chapitre I** : Le premier chapitre décrit une revue générale sur les amines, les procédés d'oxydation avancés (POA), et la diéthylènetriamine ainsi que son impact sur l'environnement et la santé.
- ❖ **Le chapitre II** : traite la partie expérimentale, et décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques ainsi que le matériel utilisé dans cette étude.
- ❖ **Le chapitre III** : Cette partie du mémoire est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenues lors de la dégradation de ce polluant par les différents procédés d'oxydation avancée.

Chapitre I

Synthèse

Bibliographique

Chapitre I : synthèse Bibliographique

I- Les procédés d'oxydation avancés

I-1- Introduction

Les procédés classiques de traitement des eaux usées issues de l'agriculture ou de l'industrie trouvent très souvent des limites liées à leur toxicité, à leur biodisponibilité, ou à leur faible réactivité chimique ou physique, d'où une forte persistance de cette pollution dans l'eau.

Pour remédier à la non efficacité des procédés classiques (biodégradabilité réduite des effluents industriels à cause de leurs fortes concentrations en polluants toxiques, coût de traitement élevé et délais d'attente importants pour l'incinération et une toxicité de plus en plus accrue de nouveaux produits), et dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

Les Procédés d'Oxydation Avancée sont définis comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques par une minéralisation totale.

En effet, ces POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyl ($\text{HO}\cdot$).

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être séparés en 4 catégories [1] :

- ❖ Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).
- ❖ Procédés photocatalytique en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV).
- ❖ Procédés d'oxydation sonochimique
- ❖ les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés à partir de réactif formés par électrochimie

Ils présentent plusieurs avantages :

- ❖ Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.
- ❖ Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO_2 et H_2O .
- ❖ Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.
- ❖ Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé

Chapitre I : synthèse Bibliographique

I-2 - Le radical hydroxyl (HO·)

Le radical hydroxyl HO· est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquent, c'est un oxydant très fort et très peu sélectif, il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,70 V (tableau 1), ce qui le rend capable d'oxyder les composés organiques à une vitesse de $10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ d'une façon non sélective.

Oxydant	Pouvoir oxydant, E°(NHE), V
$2\text{OF}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
$\text{HO}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,70
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	1,23

[2]Tableau 1 : Le potentiel d'oxydo-réduction d'agents oxydants

I-3 - Procédés photochimique

Les procédés photochimiques d'oxydation avancée permettent la production des radicaux hydroxyles par la photolyse directe, ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou par l'excitation d'un semi-conducteur.

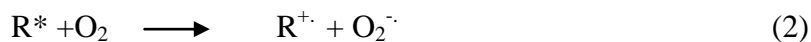
I-3-1 - La photolyse directe

La photolyse simple consiste en l'irradiation par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse selon la réaction (1) [3].

Chapitre I : synthèse Bibliographique

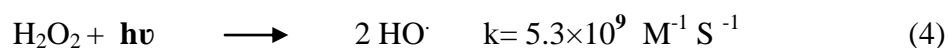


Le composé oxydé par la photo-excitation initiale réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits selon les réactions [3]:

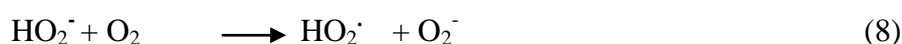
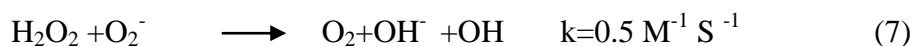
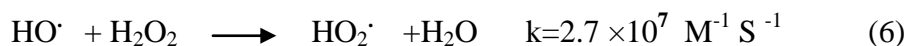


I-3-2 - Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

Le procédé UV/H₂O₂ se base sur l'absorption des photons par le peroxyde d'hydrogène provoquant son excitation électronique et la coupure homolytique de la liaison O-O formant deux radicaux hydroxyles selon la réaction (4) [4].



Les radicaux hydroxyles ainsi formés, participent également par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène, mais avec une concentration élevée de ce dernier il y a formation de HO₂[·]. Ce radical est moins réactif que les HO[·] et peut inhiber la dégradation selon les réactions suivantes [5].



I-3-3 - La photocatalyse hétérogène

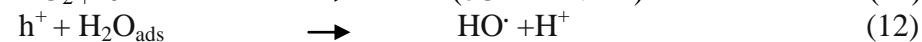
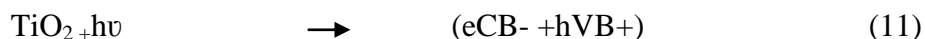
La photocatalyse hétérogène emploie des matériaux semi-conducteurs pour convertir l'énergie des photons en énergie chimique capable de dégrader les polluants.

Les Photocatalyseurs les plus utilisés sont : TiO₂, ZnO, WO₃, CdS, PbS, Fe₂O₃, SnO₂, BiVO₄ [6-11]. Parmi ces semi-conducteur le matériau, le plus étudié et utilisé est le TiO₂ dû à sa photoconductivité élevée, stabilité chimique, basse toxicité, coûts bas et disponibilité commerciale large.

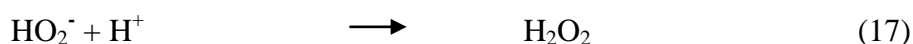
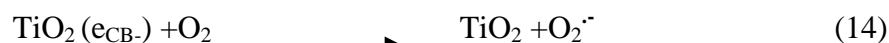
En effet les particules du semi-conducteur (TiO₂) absorbent le photon d'énergie égal ou plus grand que sa bande et les électrons deviennent excités et passe de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant de ce fait des défauts électroniques ou des trous dans la bande de valence, ceci conduit à la génération des paires trous positif-électron,

Chapitre I : synthèse Bibliographique

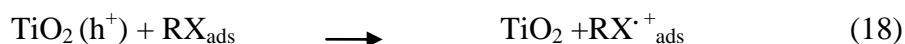
déclenchant une série de réaction d'oxydation-réduction et la génération des radicaux hydroxyles en présence des OH⁻ ou de H₂O suivant les réaction suivantes [12].



En milieu aqueux, l'oxygène dissous peut consommer les électrons en excès pour produire l'ion superoxyde (O₂⁻) ou des radicaux hydroperoxydes (HO₂⁻). Ce dernier peut mener à la formation de H₂O₂ et de HO⁻. De cela la recombinaison trou-électron va être inhibée et la durée de vie des trous positifs est prolongée, comme il est montré dans les réactions suivantes [13].



Il peut aussi y avoir une oxydation directe du substrat adsorbé à la surface du semi-conducteur selon la réaction (18) [13].



La figure 1 : représente le principe de la photocatalyse.

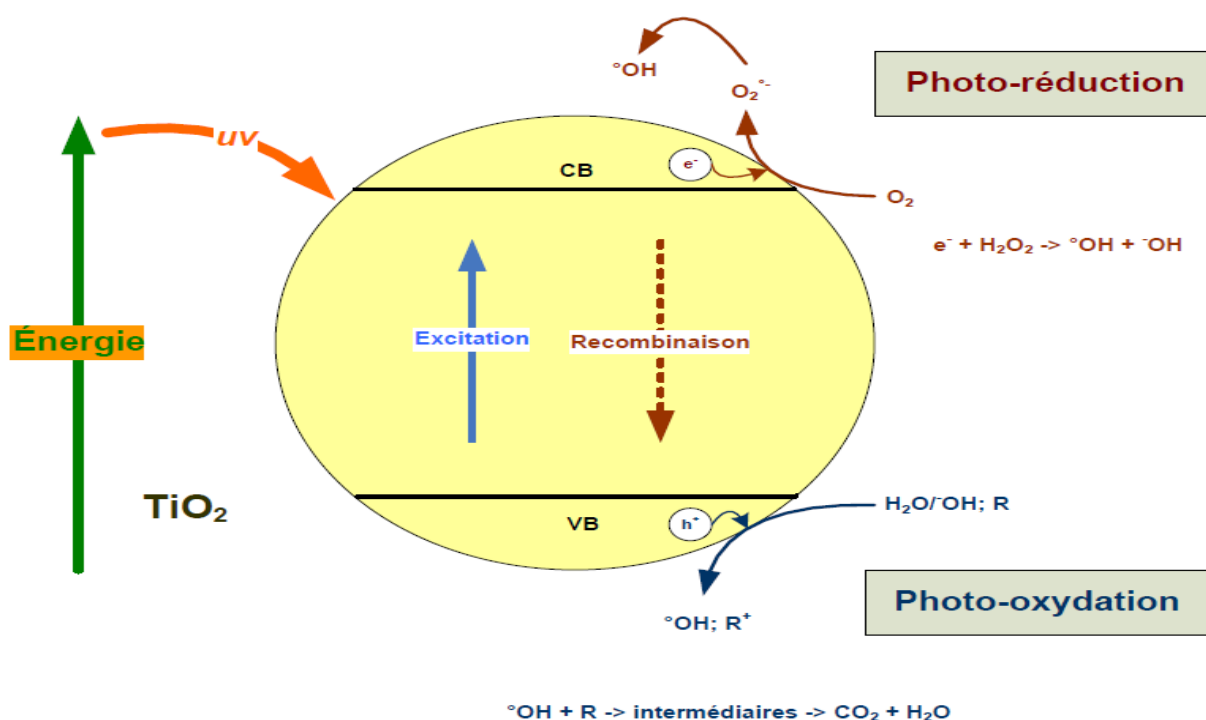
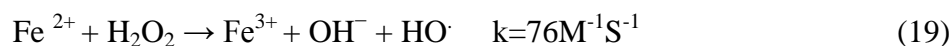


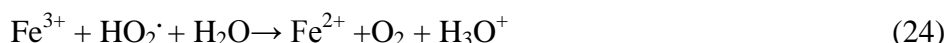
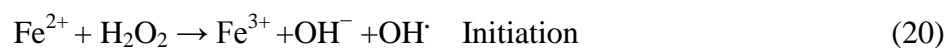
Figure 1 : Principe de la photocatalyse [1]

I-4 - Réaction de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ($\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques selon la célèbre réaction de Fenton [14] :



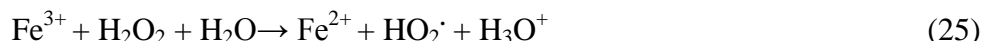
La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux est une réaction de type radicalaire selon les réactions suivantes [1].



Pour de faibles rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et en milieu suffisamment acide ($2 < \text{pH} < 4$), les réactions d'initiation et de terminaison sont prédominantes. L'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ favorise, par contre, la réaction de propagation et la formation de radical

Chapitre I : synthèse Bibliographique

hydroperoxyl $\text{HO}_2\cdot$ Capable de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} . La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisé par les ions ferriques suivant la réaction (25) .

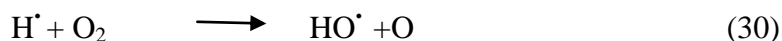
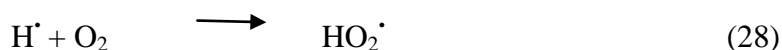


1-5- Le procédé ultrasonore

Les ultrasons sont des ondes inaudibles pour l'être humain, de fréquence comprise entre 16 kHz, limite supérieure de sensibilité de l'oreille humaine, et 10 MHz, Ils peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leur fréquence et de leur puissance. Ainsi, les ultrasons de basse fréquence se situent entre 20 et 100 kHz, les ultrasons de haute fréquence entre 100 kHz et 1 MHz et les ultrasons de très haute fréquence entre 1 et 10 MHz [15].

Les réactions chimiques qui suivent l'irradiation ultrasonore d'une solution sont produites par le phénomène de cavitation. La cavitation acoustique se rapporte à la formation, la croissance rapide et à l'effondrement implosif des bulles dans un liquide ayant pour résultat un environnement peu commun dans et à proximité des bulles.

L'effondrement des bulles de cavitation est près d'adiabatique, les températures peuvent atteindre 5000 K , et la pression peut atteindre 500 atm (figure 4) à l'intérieur de la bulle et à proximité de la bulle peut arriver jusqu'à 1900K. Dans ces conditions extrêmes, il ya formation du radical hydroxyle par clivage de la molécule d'eau selon les réactions suivantes [16].



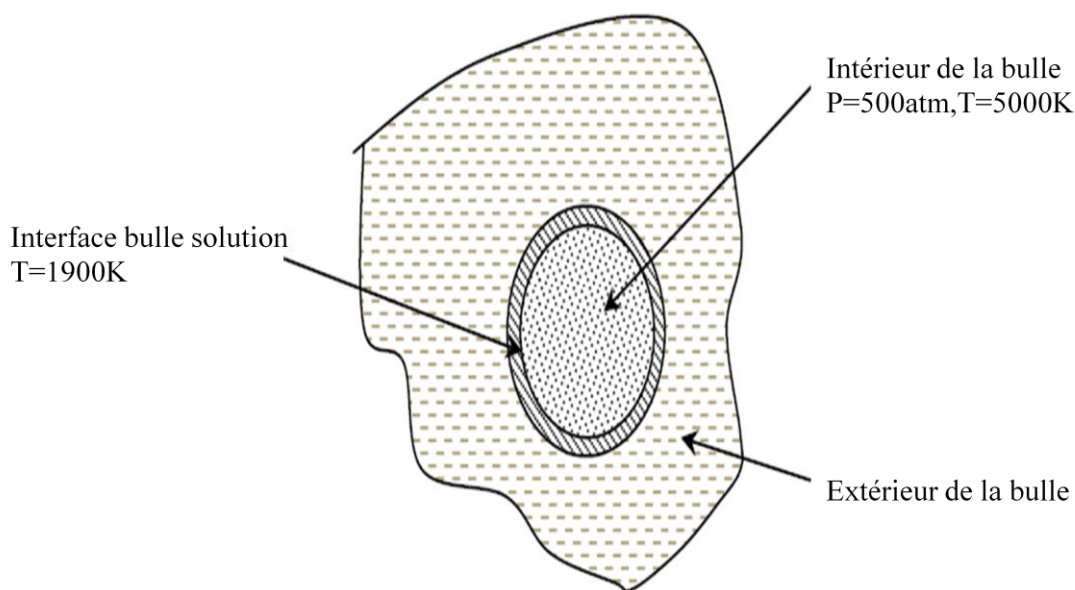


Figure 2 : Schéma représentatif de la bulle de cavitation [7]

I-5-1 -Procédé US/H₂O₂

Le peroxyde d'hydrogène se dissocie en présence des ondes ultrasonores et peut servir de source supplémentaire pour les radicaux hydroxyles ce qui augmente le rendement de la réaction de dégradation.

La réaction se produisant après addition de peroxyde d'hydrogène à la solution est la réaction (31) [18].



1-5-2 - Procédé US/UV/H₂O₂

Le couplage des ultrasons avec le H₂O₂ et les rayons UV augmente l'efficacité de la dégradation par l'augmentation de la quantité des radicaux hydroxyles produits.

Chapitre I : synthèse Bibliographique

II- Les amines

II-1 Généralité

Les amines dérivent de l'ammoniac NH_3 par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un ou plusieurs groupes alkyle ou aryle. On distingue 3 catégories des amines : les amines primaires, secondaires ou tertiaires (figure3)

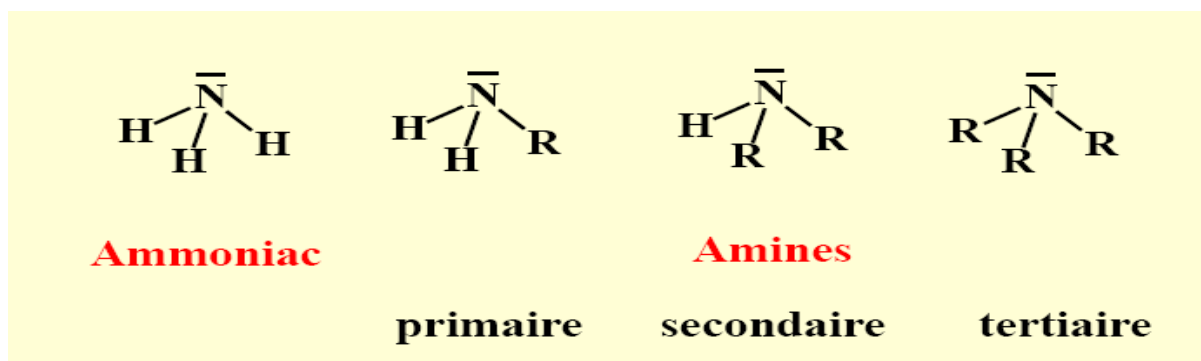


Figure 3: Structure des amines

On peut les classer aussi selon le type du substituant en amines aromatiques et amines aliphatiques.

II-2 - Propriétés physico-chimique des amines

L'azote possède un doublet libre, ce qui donne aux amines un caractère très basique ; l'azote aura donc un caractère basique mais aussi nucléophile, en revanche se sont des acides extrêmement faibles.

Les amines ayant moins de 5 carbones sont très soluble dans l'eau. Ce sont des gaz à température ambiante ou des liquides facilement vaporisables, mais avec l'augmentation du poids moléculaire, ils deviennent moins volatils. Les amines aliphatiques sont moins denses que l'eau alors que les amines aromatiques ont généralement une densité plus élevée.

Ils sont incolores ou faiblement colorés. Les amines aliphatiques absorbent dans l'UV lointain alors que les amines aromatiques montrent une forte absorption dans le proche UV..

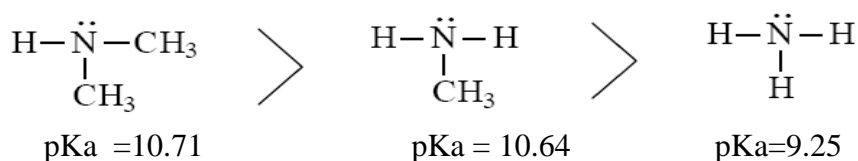
II-3- La basicité des amines

Chapitre I : synthèse Bibliographique

Une des propriétés les plus importantes des amines est leur basicité et leur habilité à se protoné à des pH inférieurs à leur pKa et à former des sels avec les acides organiques et minéraux

La basicité des amines est due à la présence du doublet libre et la faible électronégativité de ce dernier.

Le groupement alkyle attaché à l'azote augmente la basicité de l'amine (augmentation du pKa) et par conséquent augmente la stabilité de son acide conjugué.



II-4-Application de la spectroscopie UV-visible sur les amines

Les spectres électroniques des amines sont voisins de ceux de l'ammoniaque mais les substituants alkyles exercent un fort effet bathochrome. La bande située du côté des grandes longueurs d'onde disparaît par protonation ; elle est attribuée à une transition $n \rightarrow \sigma^*$. Le tableau suivant illustre l'absorption UV de l'ammoniaque, et de quelques amines aliphatiques [19].

Tableau 2 : Absorption UV de l'ammoniaque, des amines aliphatiques

structure	λ_{max} (nm)	ϵ
NH ₃	194.2	5600
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₂ NH	220	100
(CH ₃) ₃ N	227	900

II-5 - Comportement des amines aliphatiques en présence des radicaux HO·

Le procédé le plus appliqué pour la dégradation des amines est la photocatalyse hétérogène, Kim et Choi ont étudié la dégradation photocatalytique d'une série d'amines aliphatiques (CH₃)_nNH_{4-n}⁺ avec (0 ≤ n ≤ 4) [20], les auteurs ont trouvé que le pourcentage de dégradation

Chapitre I : synthèse Bibliographique

augmente dans le milieu alcalin avec une production des ions $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ et des ion ammonium avec des quantité qui varient selon la variation du pH. Pour la diméthylamine (n=2) à pH acide, 75% étaient transformés en ammonium contre 10% en nitrate.

Dans un autre travail, S. Helali et al. a étudié la dégradation photocatalytique de la méthylamine [21-22] en variant différents paramètres (pH, concentration...). Ils ont trouvé que le pourcentage de dégradation de la méthylamine sous sa forme neutre (dans le milieu alcalin) CH_3NH_2 et meilleur que la forme protoné (dans le milieu acide) CH_3NH_3^+ car les radicaux OH^\cdot Réagissent avec le doublet libre de l'azote et se phénomène est favorisé en milieu basique (pH=12) où il y a formation des nitrites et des ions ammonium plutôt qu'en milieu acide (pH≤4).

III-La diéthylènetriamine

Dans ce travail, nous avons étudié une amine aliphatique qui est la diéthylènetriamine, noté DETA; c'est une molécule qui appartient à la famille des éthylèneamines, c'est une polyamine avec deux amines primaire et une amine secondaire.

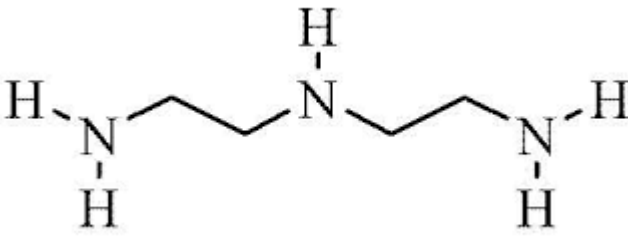
III-1-Propriété

La diéthylènetriamine est un liquide faiblement visqueux, incolore ou légèrement jaunâtre, hygroscopique, d'odeur ammoniacale marquée (seuil olfactif = 10 ppm). Elle est miscible à l'eau, à l'éthanol et à l'acétone et soluble dans de nombreux solvants organiques, Le tableau 3 dresse ses caractéristiques physico-chimiques.

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques du diéthylènetriamine

Caractéristiques		Références
Nom chimique	[N-(2-aminoethyle)-1,2 diaminoethane, HN(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂ , DETA]	[23]
Formule brute	C ₄ H ₁₃ N ₃	-
Masse molaire	103.17	-
Viscosité	7.0385 (kg .m ⁻¹ .s ⁻¹)	[24]
Masse volumique	0.951	[24]
Point de fusion	-39°C	[25]
Point d'ébullition	207°C	[25]

Chapitre I : synthèse Bibliographique

pKa	10.45	[26]
structure	 <chem>CCNCCNCCN</chem>	[23]

III-2 -Réactivité

La diéthylènetriamine réagit avec de nombreux composés organiques tels que les acides carboxyliques (formation d'une imidazoline), les aldéhydes (formation d'une imidazolidine), l'oxyde d'éthylène, l'acrylonitrile, etc... Exposée à l'air pendant une longue période, la diéthylènetriamine a tendance à s'oxyder en se colorant en jaune; la réaction est accélérée par la lumière, elle attaque rapidement le cuivre, le nickel et leurs alliages ainsi que le cobalt, [27].

III-3- Utilisation du DETA

En raison de ces propriétés, le DETA est utilisé dans divers domaines et possède plusieurs applications. Différentes études ont montré l'efficacité du DETA dans l'adsorption des gaz notamment le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène [28]. Utilisé aussi dans la séparation des gaz par les membranes, citons l'hydrogène et le dioxyde de carbone [29]. Il a aussi montré son efficacité en tant qu'agent chélatant pour certains métaux comme Cu, Co, Ni, Zn, et Cd [30].

Dans le carburant et les huiles à moteurs, on peut le trouver comme agent dispersant, additif antirouille ou pour améliorer l'indice de viscosité dans les huiles de graissage [31,32].

Dans l'industrie pétrolière et les raffineries, on l'utilise pour créer un film d'inhibiteur de corrosion sur les surfaces des structures métalliques dans le puits du pétrole, et même pour casser les émulsions dans ces derniers [33].

Le DETA est aussi utilisé dans l'industrie textile pour traiter plusieurs types de fibres naturels et synthétiques (amélioration de l'imperméabilité) [34,35], comme adoucissant de tissus dans les détergents [36].

Chapitre I : synthèse Bibliographique

Dans les résines, il est utilisé comme agent durcisseurs dans les résines époxy, il permet le passage des résines de leur forme linéaire à la forme tridimensionnelle (permette la formation de pont entre les chaînes linéaires) [37].

III-4-Toxicité envers l'homme

La diéthylènetriamine est une molécule avec une très faible biodégradabilité (2.7%) et une grande écotoxicité [38], elle n'est pas une molécule cancérogène [27], et en raison de sa faible volatilité, le risque d'inhalation de vapeurs à température ambiante est faible, cependant l'exposition répétée à de faibles concentrations de diéthylènetriamine peut avoir des conséquences graves, Le tableau 4 résume les principaux effets du DETA sur la santé [25].

Tableau 4 : les voies d'exposition possibles par la DETA et leurs conséquences sur la santé.

inhalation	irritation de la gorge à forte concentration, notamment si le produit est chauffé, les troubles sont plus marqués, avec irritation des yeux et des voies respiratoires supérieures, accompagnée de toux, parfois de nausées et de vomissements. L'inhalation répétée de vapeurs ou d'aérosols est susceptible d'entraîner des manifestations respiratoires allergiques se traduisant par un asthme.
Contact avec la peau	Les projections sur la peau du liquide pur ou de ses solutions provoquent des brûlures dont la gravité dépend de la concentration des solutions, de l'importance et du temps de contact (brûlures du premier ou du second degré). L'exposition répétée à de faibles concentrations de diéthylènetriamine (liquide ou vapeurs) peut provoquer des réactions allergiques cutanées se traduisant par des

Chapitre I : synthèse Bibliographique

	dermatoses eczématiformes.
Contact avec les yeux	Les projections oculaires sont particulièrement redoutables car elles entraînent des lésions qui peuvent être irréversibles

Chapitre II

Partie

Expérimentale

Chapitre II : Partie Expérimentale

I-Dispositifs expérimentaux :

I-1-Montage utilisé pour les procédés photolytiques

a- Réacteur

Pour les différents procédés d'oxydation avancée photolytique, la dégradation du DETA a été effectuée dans le même réacteur, représenté sur la figure 1, avec un volume maximal de 500 ml. C'est un dispositif en verre borosilicaté, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système est fabriqué par SOMIVER. Le volume de traitement est de 300 ml.

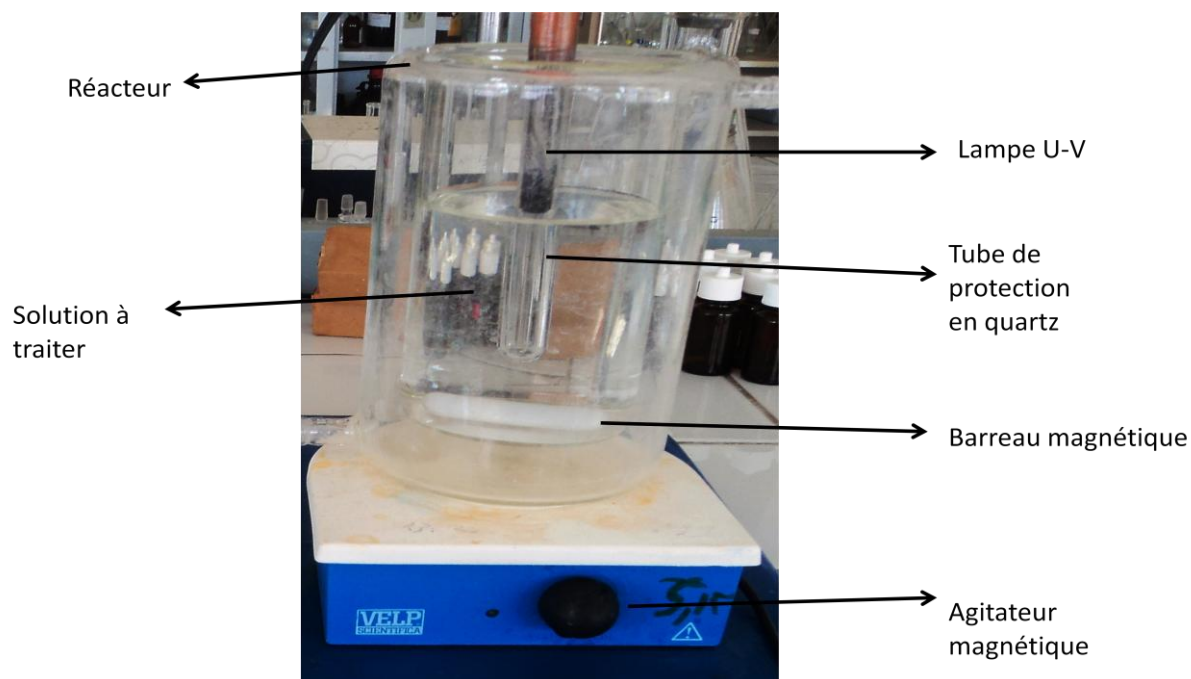


Figure 1 : Montage utilisé

b- Lampe

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray LAMPS GROUP, type (25W, 18mA). Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur principale d'émission est située à 254 nm. La lampe est contenue dans un tube en quartz SUPRACIL plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

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

Chapitre II : Partie Expérimentale

I-2-Montage utilisé pour les procédés sonolytiques

Les procédés sonolytiques ont été réalisés dans un réacteur en verre borosilicaté d'une capacité d'un litre, la production des ultrasons est assurée par un générateur ultrasonores de type ESIGEC ULTRASONS à une fréquence $\nu=500$ kHz, le système est refroidi par un cryothermostat de type FISHER SCIENTIFIQUE ISOTEMP, la température du système est suivie par un thermomètre de type TS400.

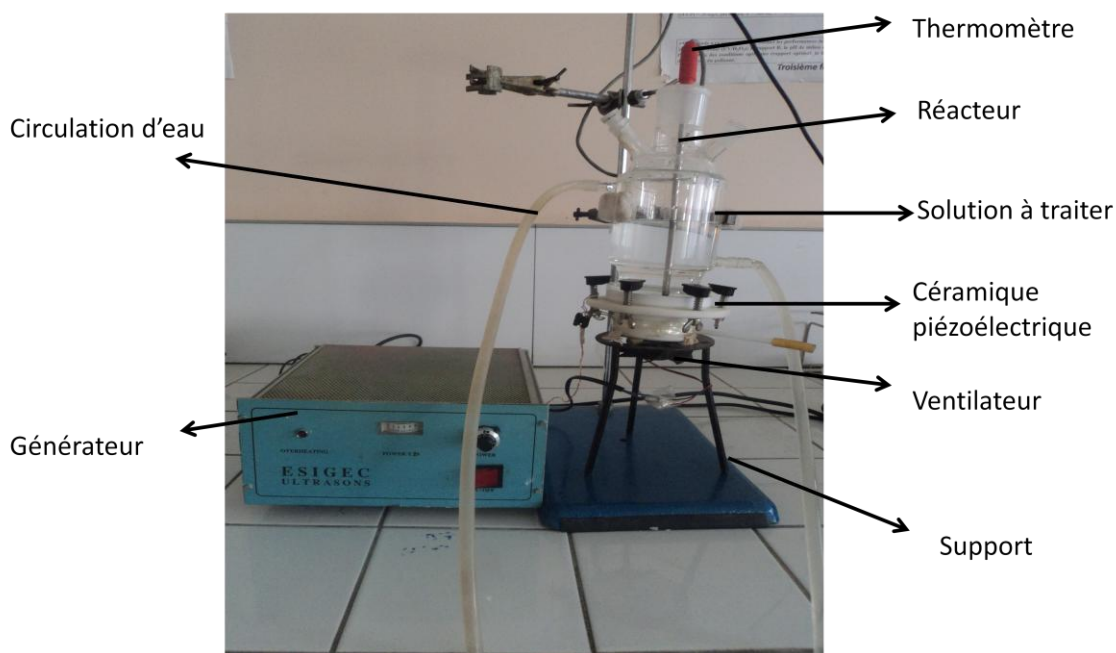


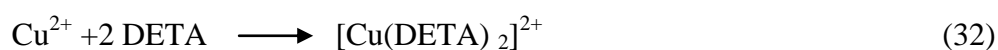
Figure 2: Dispositif pour le procédé ultrasonore.

II-Techniques d'analyses

II-1-Spectrophotométrie UV/Visible

Dans cette étude, les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre PERKINELMER LAMBDA 25. Comme le DETA absorbe dans l'UV lointain, tous les échantillons ont été complexés avec le cuivre avant d'être analysés avec les proportions de : 2ml d'échantillon et 1ml d'une solution de sulfate de cuivre de titre 10^{-3} M [24].

La réaction de complexation qui se produit est la suivante.



Chapitre II : Partie Expérimentale

Le complexe obtenue absorbe la lumière ultraviolette à 245nm, la dégradation a été suivie à cette longueur d'onde, le spectre du complexe $[\text{Cu}(\text{DETA})_2]^{2+}$ est représenté ci-dessous.

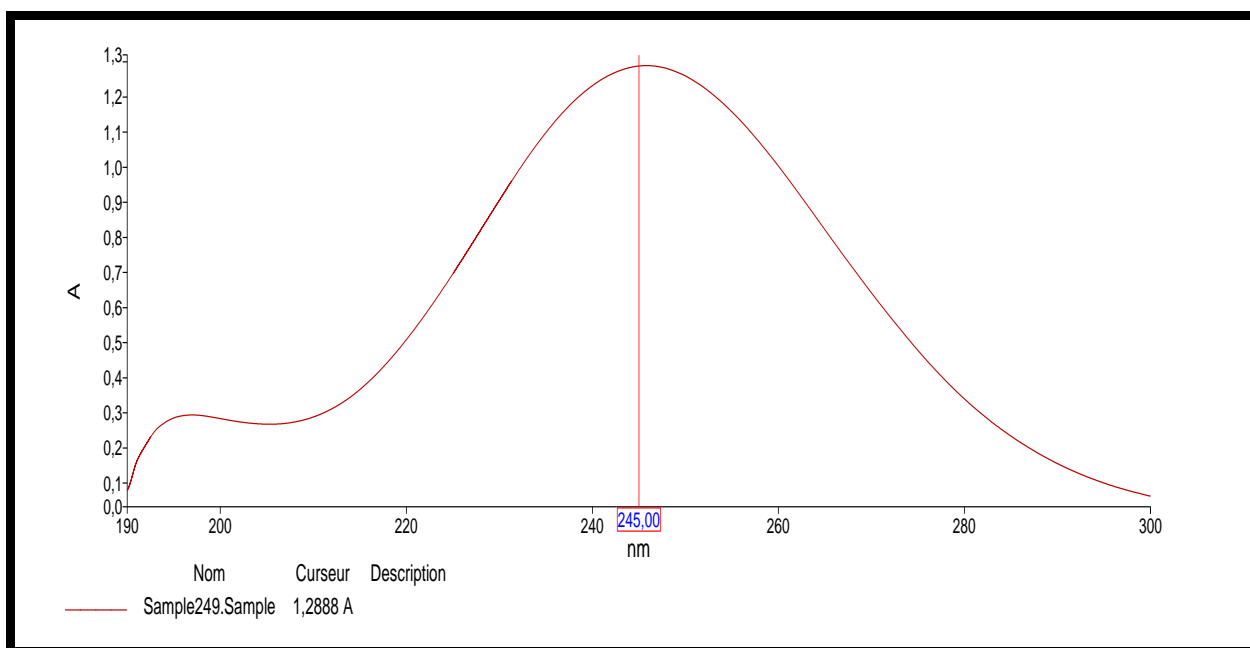


Figure 3: balayage spectrale du complexe $[\text{Cu}(\text{DETA})_2]^{2+}$.

II-2-Dosage des nitrates et nitrites

Le dosage des nitrates et des nitrites a été effectué par mesure de l'absorbance aux longueurs 201 et 210 nm respectivement, par le spectrophotomètre UV-VISIBLE cité dans le paragraphe précédent.

Toutes les concentrations ont été préparées à partir d'une solution standard à 1000 ppm de nitrate et nitrite, les figures suivantes illustrent les courbes d'étalonnages des nitrates et nitrites.

Chapitre II : Partie Expérimentale

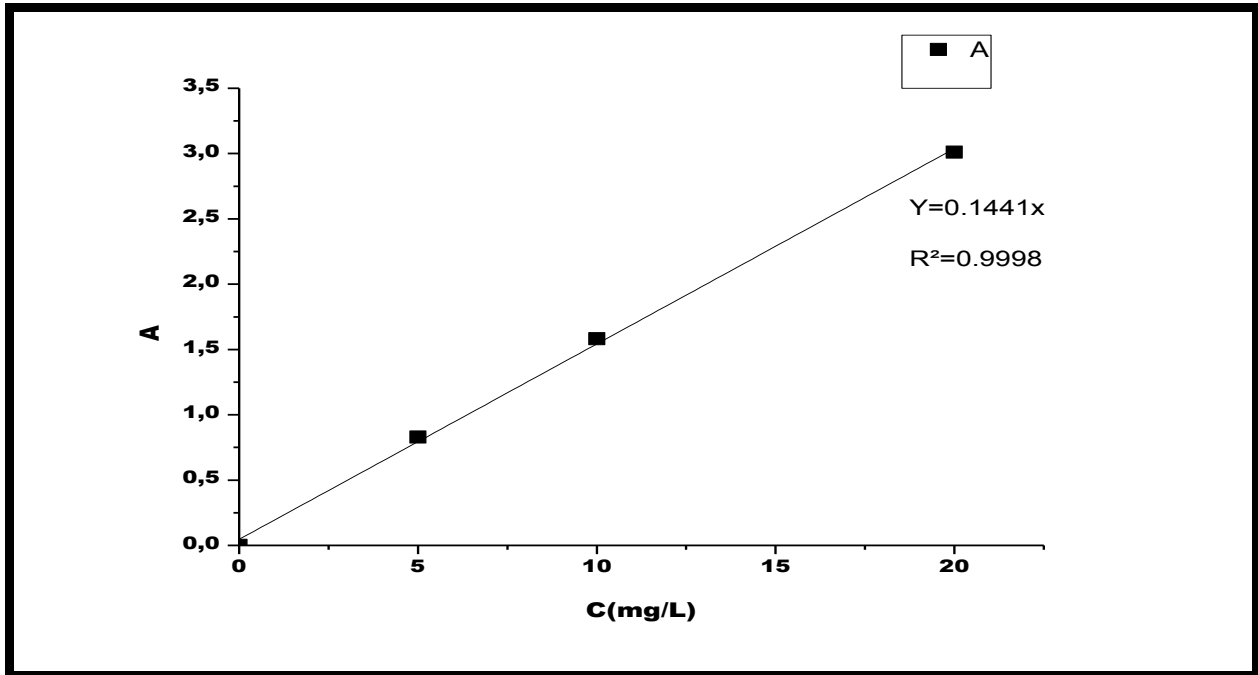


Figure3 : Courbe d'étalonnage des nitrates

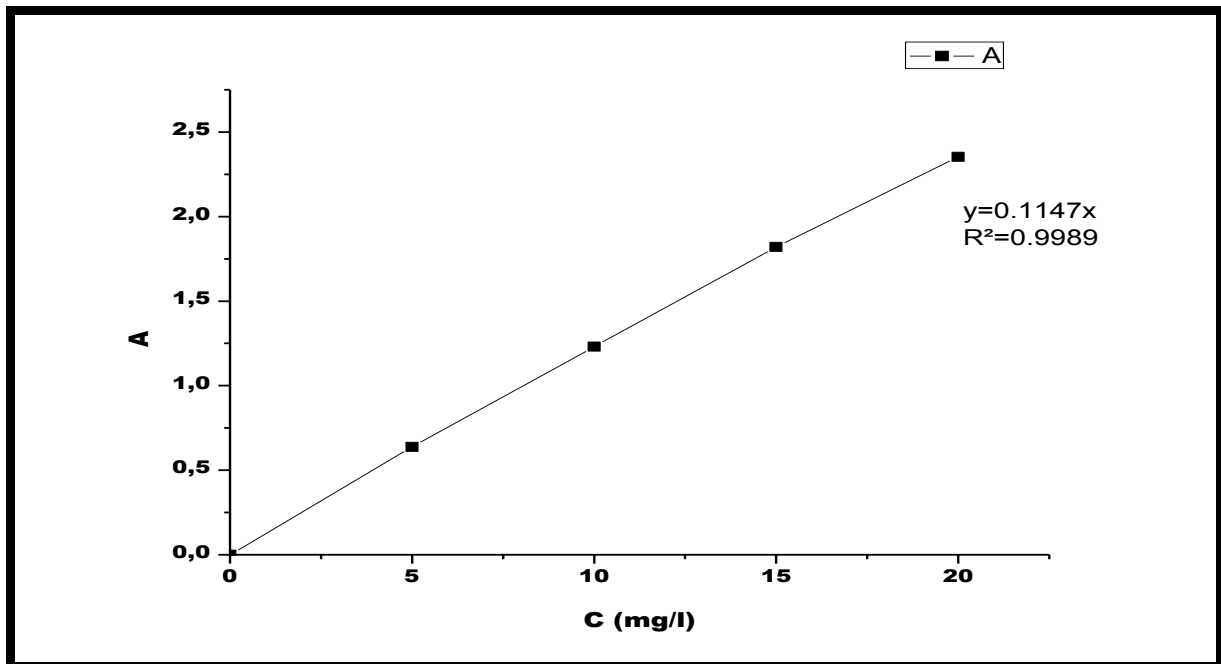


Figure 4 : Courbe d'étalonnage des nitrites

II-3-Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) se définit par la quantité d'oxydant spécifique qui réagit avec un échantillon dans des conditions définies. La quantité d'oxygène consommée est exprimée en termes de son équivalent en oxygène: mg/L d'O₂.

Chapitre II : Partie Expérimentale

la demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée selon la méthode, présentée par thomas et mazas [39], utilisant le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) comme oxydant dans un milieu fortement acide (H_2SO_4). L'opération a été effectuée en présence d'un catalyseur d'oxydation (Ag_2SO_4). Les échantillons (2 ml) prélevés au cours du traitement ont été transférés dans les flacons de DCO qui sont portés à 150 °C pendant deux heures dans un bloc chauffant de type WTW CR2200, et les valeurs de la DCO ont été prise selon deux différentes méthodes :

- a- les échantillons sont analysés par un photomètre de type LOVIBOND MD 200 COD VARIO et les valeurs sont prises directement en mg/L.
- b- l'excès de dichromate de potassium a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN POP UV/Vis à la longueur d'onde 445nm. la différence entre la quantité initiale de dichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique permet de déterminer la valeur de la DCO.

III-matériels et produits utilisés :

III-1- produits utilisés :

Produit	Qualité
Diéthylènetriamine	100%
Acide sulfurique (H_2SO_4)	95-97%
Hydroxyde de sodium (NaOH)	99%
Dioxyde de Titane (TiO_2)(anatase)	99%
Peroxyde d'hydrogène(H_2O_2)	35%
Sulfate de cuivre ($CuSO_4$).5 H_2O	97%

III-2-Matériels utilisés

a- Le pH mètre

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (ADWA AD1030]) muni d'une électrode combinée.

Pour ajuster le pH de la solution de DETA, nous avons utilise soit :

- ❖ Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 1M ou;

Chapitre II : Partie Expérimentale

- ❖ Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 1M.

b- La centrifugeuse

La centrifugation a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type SIGMA 1-6 P pour assurer la séparation de la solution hétérogène du DETA /TiO₂ avant de faire les analyses UV/Vis.

c- Le conductimètre

Le suivi de la conductivité durant le temps de traitement a été assuré par un conductimètre CONSORT MULTIPARAMETER ANALUSER C3030.

Chapitre III
Résultats et
Discussion

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-1 Introduction

Le chapitre III de ce travail est consacré à l'étude de la dégradation du DETA par des procédés d'oxydation avancée à savoir : UV seul, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, US seul, US/UV, et US /UV/H₂O₂. L'étude a été complétée par le suivi de l'évolution du pH, la conductivité et les concentrations des nitrates et nitrites pour les conditions optimales de dégradation.

La dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible en mesurant l'absorbance du complexe DETA /Cu²⁺ qui diminue en fonction du temps de traitement.

Pour vérifier la loi de BEER –LAMBERT, une courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance du complexe DETA/Cu²⁺ en fonction de la concentration du DETA a été tracé (figure 1).

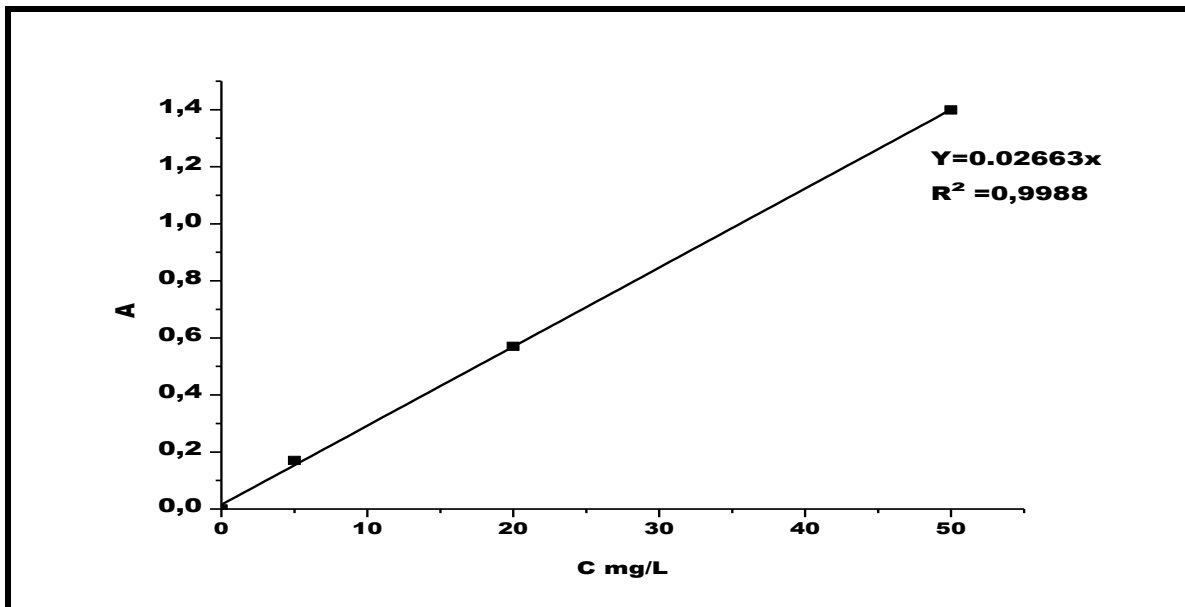


Figure1 : Courbe d'étalonnage De la formation du complexe $[\text{Cu}(\text{DETA})_2]^{2+}$ en fonction de la concentration du DETA.

L'obtention d'une droite avec une équation de type ($A=a.C$) et d'origine (0,0) nous a confirmé que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée pour des faibles concentrations du polluant étudié ; de ce fait on peut relier la concentration à l'absorbance par les relations suivantes :

$$\text{À } t=0, \text{ on a, } A_0=\epsilon l C_0 \quad (33)$$

$$\text{À un temps } t, \text{ on a } A=\epsilon l C \quad (34)$$

Chapitre III : Résultats et Discussion

En faisant le rapport (34)/(33) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0$$

Avec C/C_0 représentent La quantité de polluant restant en solution.

III-2- Dégradation du DETA par la photolyse

La dégradation du DETA par la photolyse à été réalisée en utilisant une lampe a 254nm. L'effet de la concentration du polluant, du pH, et du rapport $R = [H_2O_2] / [DETA]$ a été étudié .

a-Eude de l'effet de la concentration du polluant sur la dégradation

Dans ce paragraphe, l'influence de la concentration du DETA sur l'efficacité de la dégradation par la photolyse a été étudiée pour des concentrations de DETA allant de 10 à 50 mg/L. Les résultats sont rapportés dans la figure et le tableau qui suivent.

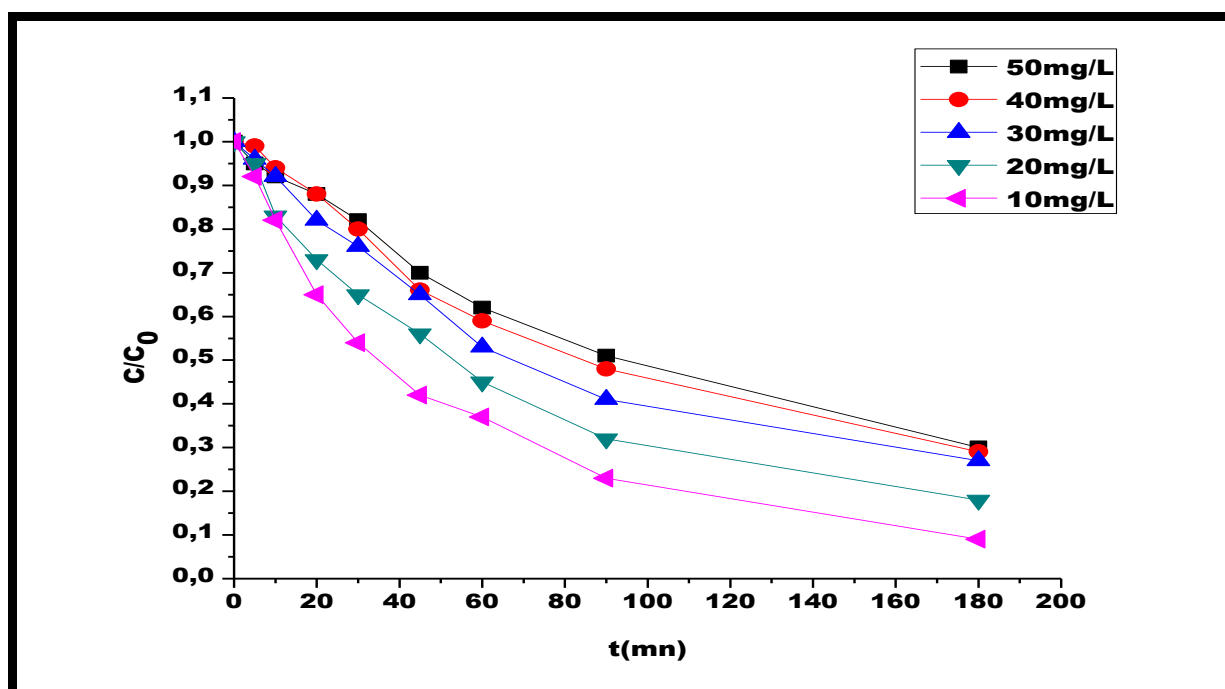


Figure 2 : Dégradation du DETA par la photolyse à différentes concentration du polluant
Conditions opératoires : pH=10; T=21°C ; V=300ml

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau 1: Rendement de la dégradation du DETA par la photolyse à différentes concentration du polluant .

[DETA] en mg/L	Rendement
10	91%
20	82%
30	73%
40	71%
50	70%

Les résultats de la dégradation photolytique du DETA montrent que la meilleure dégradation a été observée a 10mg/L de polluant et qu'en augmentant la concentration de ce dernier le rendement diminue.

b- Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres les plus importants qui influent sur la dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée, la figure 3 et le tableau 2 montrent l'effet du pH sur la photodégradation du DETA.

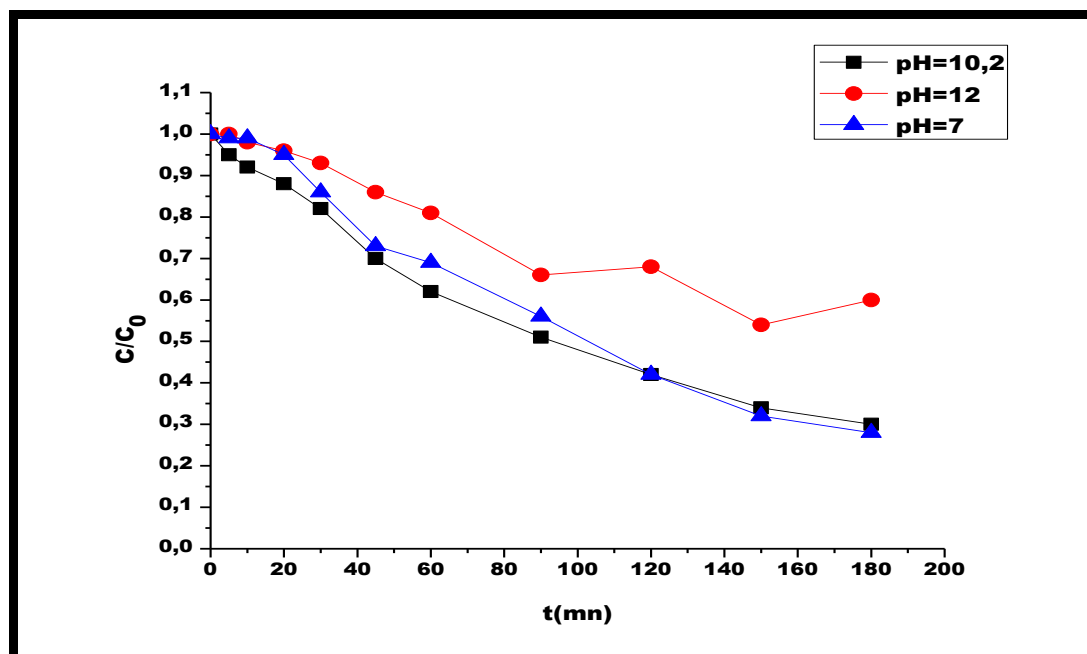


Figure 3 : Effet du pH sur la photodégradation du DETA, Conditions opératoires : [DETA]=50mg/L ; T=21°C ; V =300ml

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau 2 : Rendements de dégradation du DETA par la photolyse à différent pH

pH	Rendement
7	71%
10.2	70%
12	40%

La meilleure dégradation a été observée à pH du milieu avec un rendement de 70% et diminue à un pH plus basique (pH=12).

Abattement de la DCO durant la dégradation du DETA par la photolyse :

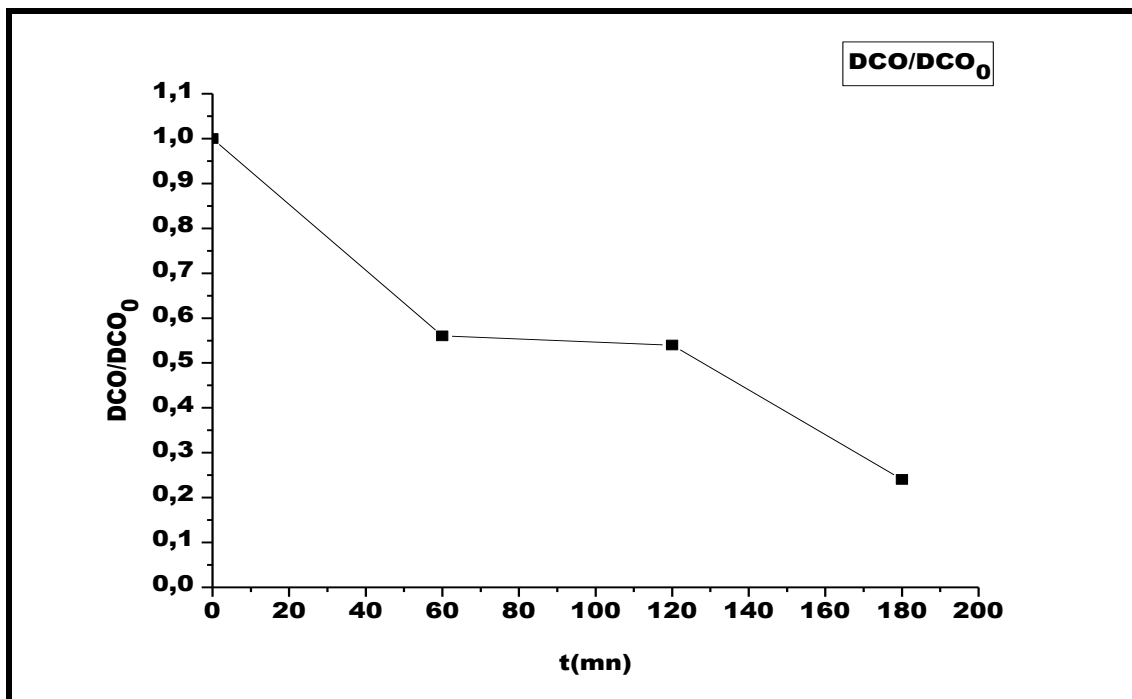


Figure 4 : Abattement de la DCO durant la dégradation de DETA par la photolyse à pH libre
Conditions opératoires : [DETA]=50mg/L ; T=21°C ; V =300ml

La figure 4 montre une augmentation du taux d'abattement de la DCO qui a atteint 70% après 180minutes d'irradiation, ce pourcentage indique une dégradation du polluant et des produits intermédiaires formés.

c- Evolution de la conductivité et du pH:

Chapitre III : Résultats et Discussion

La conductivité et le pH ont été suivis lors de la dégradation photolytique de DETA à pH du milieu. Les mesures ont été effectuées chaque demi-heure durant tout le temps de traitement et les résultats obtenus sont rapportés sur la figure 5.

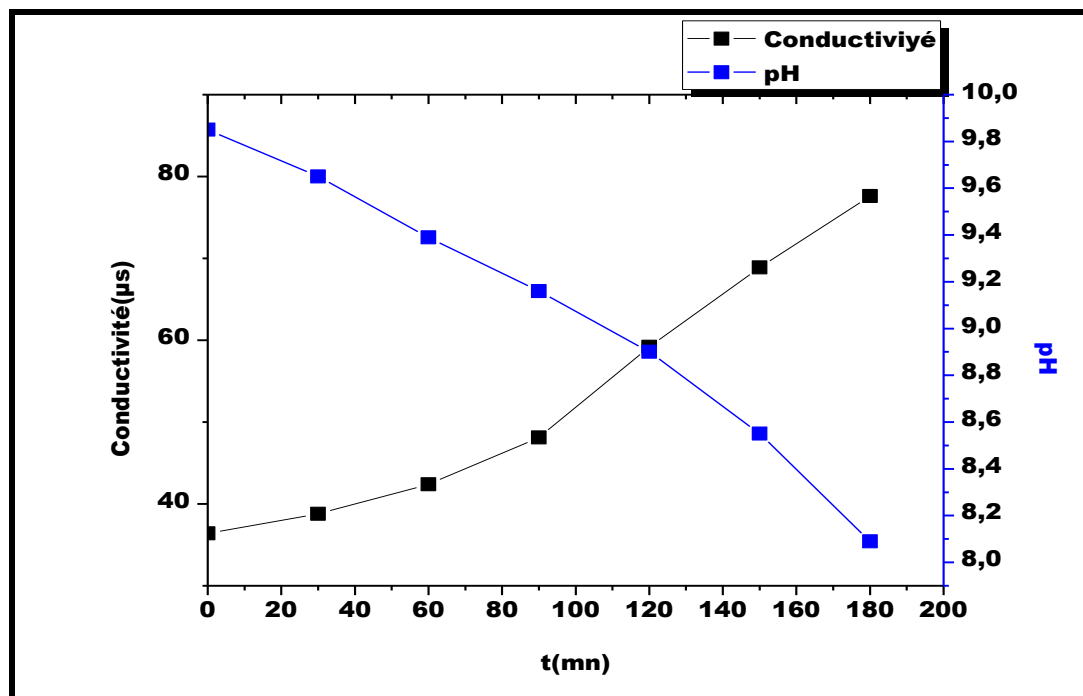


Figure 5 : Evolution de la conductivité et du pH durant la photodégradation du DETA
Conditions opératoires : $pH_i = pH$ du milieu ; $T=22^{\circ}C$; $[DETA]=50mg/L$; $V=300ml$

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la conductivité durant le temps de traitement qui peut être expliquée par la présence des ions nitrates, nitrites, ammoniums [21] et les produits intermédiaires qui résultent de la dégradation du DETA.

Une diminution du pH a également été observée due à la présence des ions ammoniums [21] et à la formation des acides faibles lors de la dégradation du polluant.

e- Evolution des concentrations des Nitrates et Nitrites

Pour compléter ce travail, un dosage des nitrates et nitrites a été effectué pour le même procédé et les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.

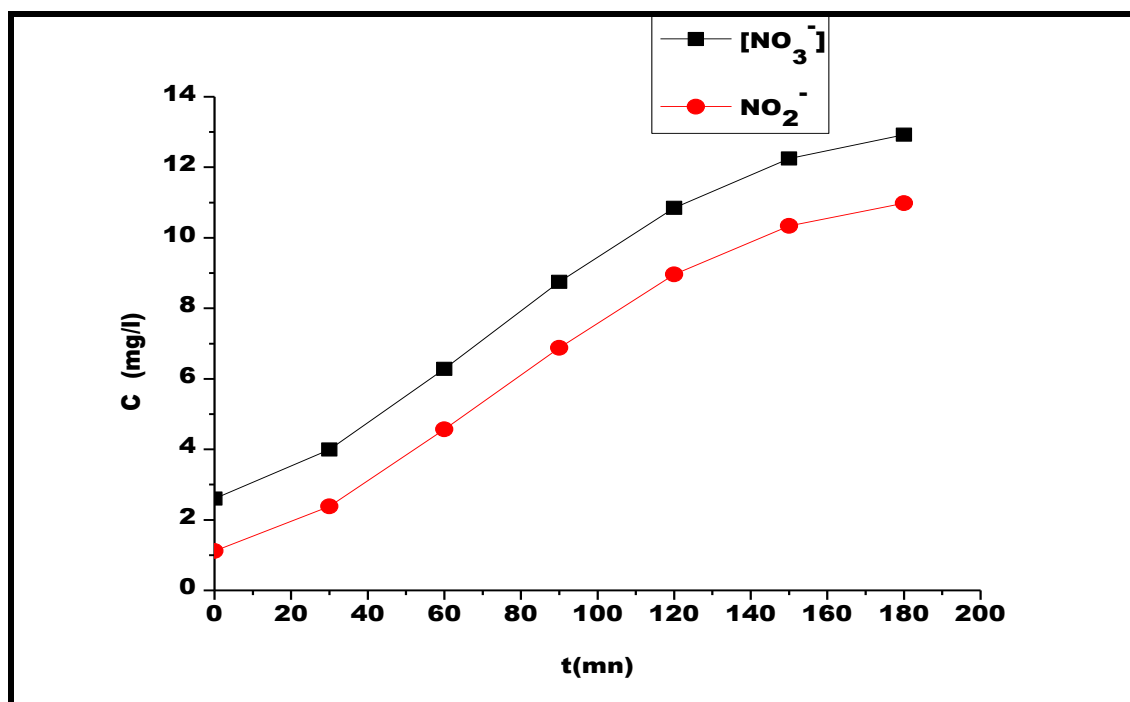


Figure 6 : Evolution de la concentration des Nitrates et nitrites durant la photodégradation du DETA. Conditions opératoires : $pH_i = pH$ du milieu ; $T=22^{\circ}C$; $[DETA]=50mg/L$; $V=300ml$

L'étude de l'évolution de la concentration des nitrates et nitrites durant la photodégradation rapporté sur la figure 4 montre une augmentation dans les concentrations de ces derniers qui peut être expliquée par l'addition des HO^{\cdot} sur le doublet libre de l'azote [20] suivant les réactions (35) et (36) [40]:



f-Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [DETA]$

Afin d'étudier l'influence de l'addition de H_2O_2 sur la dégradation photolytique du DETA, une série d'expériences a été effectuée au pH du milieu pour des rapports de H_2O_2 compris entre 4 et 8. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 7 et le tableau 3.

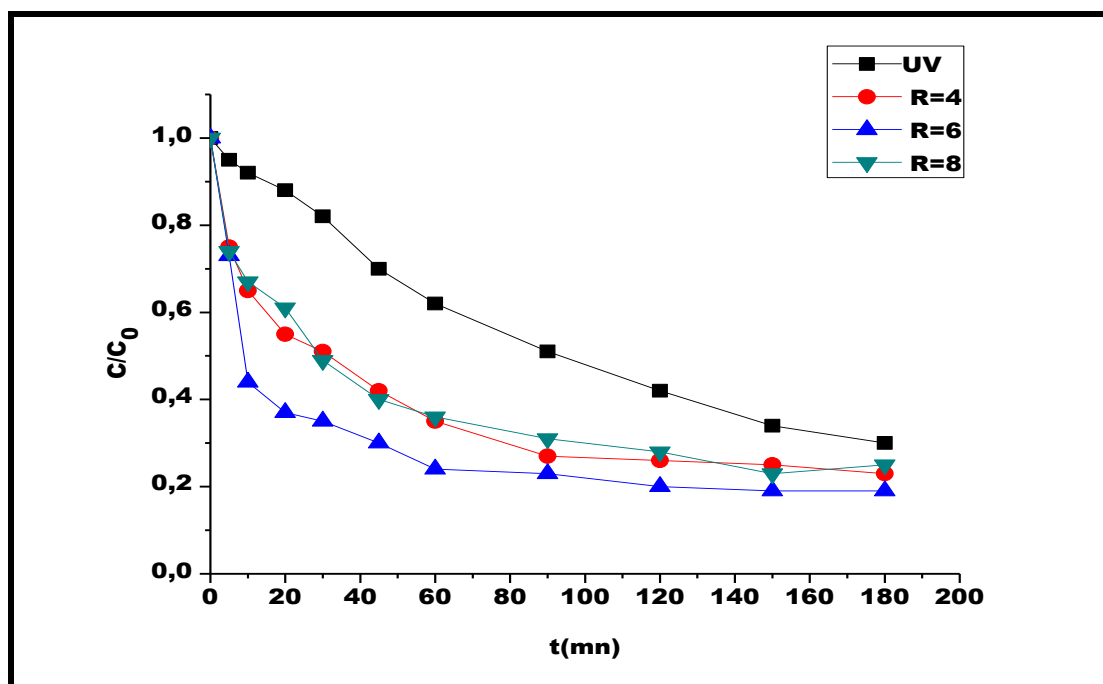
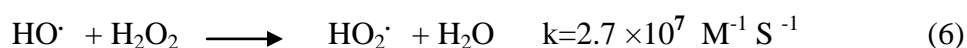


Figure 7 : Courbe de dégradation de DETA par le procédé UV/H₂O₂ à différent rapport de H₂O₂. Conditions opératoires : pH =10 ; T=20°C ; [DETA]=50mg/L; V=300ml

Tableau 3 : Rendements de dégradation de DETA par le procédé UV/H₂O₂ à différents rapports de H₂O₂

R= [H ₂ O ₂]/ [DETA]	Rendement
0 (UV SEUL)	70%
4	77%
6	81%
8	75%

L'addition de H₂O₂ au milieu réactionnel favorise la dégradation du DETA en donnant un meilleur pourcentage de dégradation pour le rapport 6 avec 81% de dégradation. En augmentant la concentration de H₂O₂ (R=8) le rendement diminue, cela est due au piégeage des radicaux HO[•] générés par H₂O₂ en excès dans la solution selon la réaction (6) [4].



g-Effet du pH sur la dégradation du DETA par le procédé UV/H₂O₂

Le pH joue un rôle important dans la dégradation des composés organiques par les procédés d'oxydation avancée. Afin de déterminer son influence sur la dégradation du DETA

Chapitre III : Résultats et Discussion

par le procédé UV/H₂O₂, nous avons effectué une série d'expériences à différents pH et les résultats sont représentés dans la figure et le tableau ci dessous.

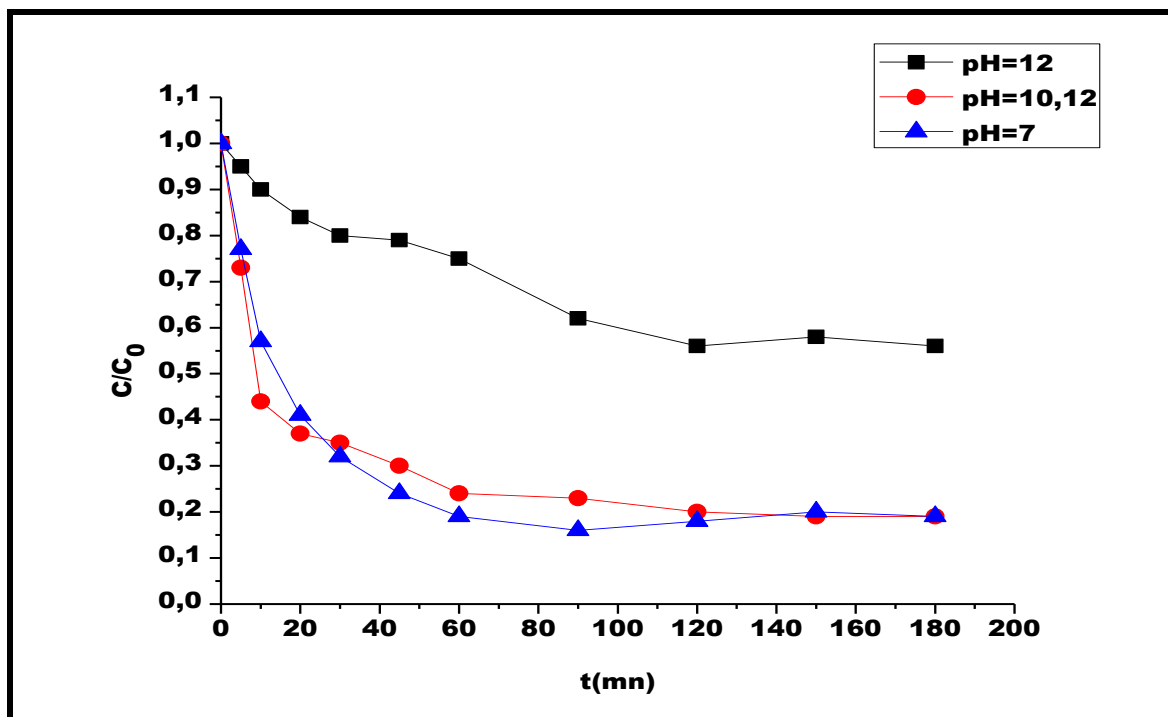


Figure 8 : Effet du pH sur la dégradation du DETA par le procédé UV/H₂O₂ avec R=6
Conditions opératoires : T=20.2°C ; [DETA]=50mg/L ; V=300mL ; R=6

Tableau4 : Rendements de dégradation du DETA par le procédé UV/ H₂O₂ à différents pH

pH	Rendement
12	44%
10.2	81%
7	81%

Le meilleur rendement a été observé aux pH=7 et pH du milieu avec 81% de dégradation, à un pH plus basique (pH=12) le rendement de la dégradation diminue qui peut être expliqué par la décomposition du peroxyde d'hydrogène sous irradiation ultraviolette à cette valeur de pH.

III-3- Dégradation photocatalytique du DETA

La photocatalyse hétérogène est le procédé d'oxydation avancée le plus utilisé pour la dégradation des amines aliphatiques, plusieurs études ont été réalisées en utilisant le TiO₂ comme photocatalyseur [20-22].

Chapitre III : Résultats et Discussion

Dans notre étude une dégradation photocatalytique du DETA a été réalisée à des concentrations de TiO_2 allant de 0.05 à 1g/L. La figure 9 et le tableau 5 illustrent les résultats obtenus .

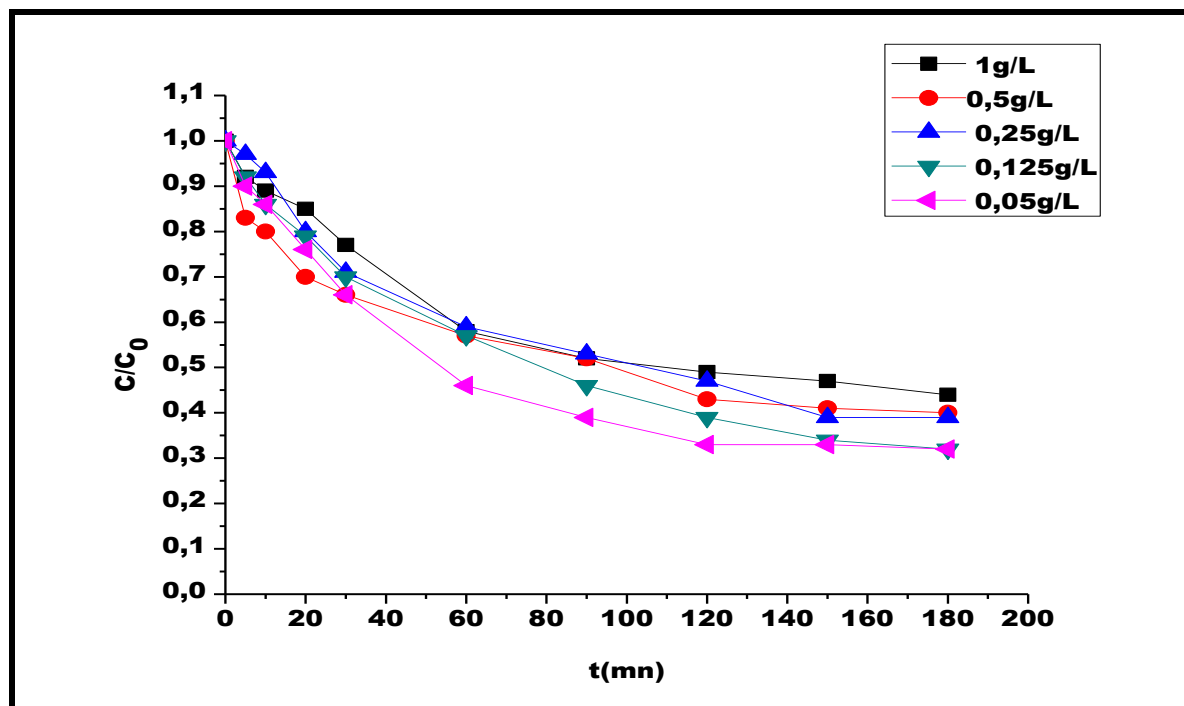


Figure 9 : Courbe de la dégradation photocatalytique du DETA à différentes concentrations de TiO_2 . Conditions opératoires : pH =10.2 ; T=21.9°C ; [DETA]=50mg/L ; V=300ml

Tableau 5:Rendement de la dégradation photocatalytique du DETA à différentes concentrations de TiO_2 .

[TiO_2] en g/L	Rendement
1	56%
0.5	60%
0.25	61%
0.1	68%
0.05	68%

Les résultats montrent qu'une augmentation de la masse du photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié, en masquant une partie de la surface photosensible, diminuant donc l'activité photocatalytique. De plus une augmentation de la concentration de TiO_2 au-delà de 0,05g/L favorise l'agglomération des particules, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique[32].

a -Evolution de la conductivité et du pH

Pour mieux suivre la dégradation, nous avons suivi l'évolution de la conductivité et du pH pour les conditions optimales de la dégradation du DETA par le procédé photocatalytique. Les résultats sont représentés sur la figure 10.

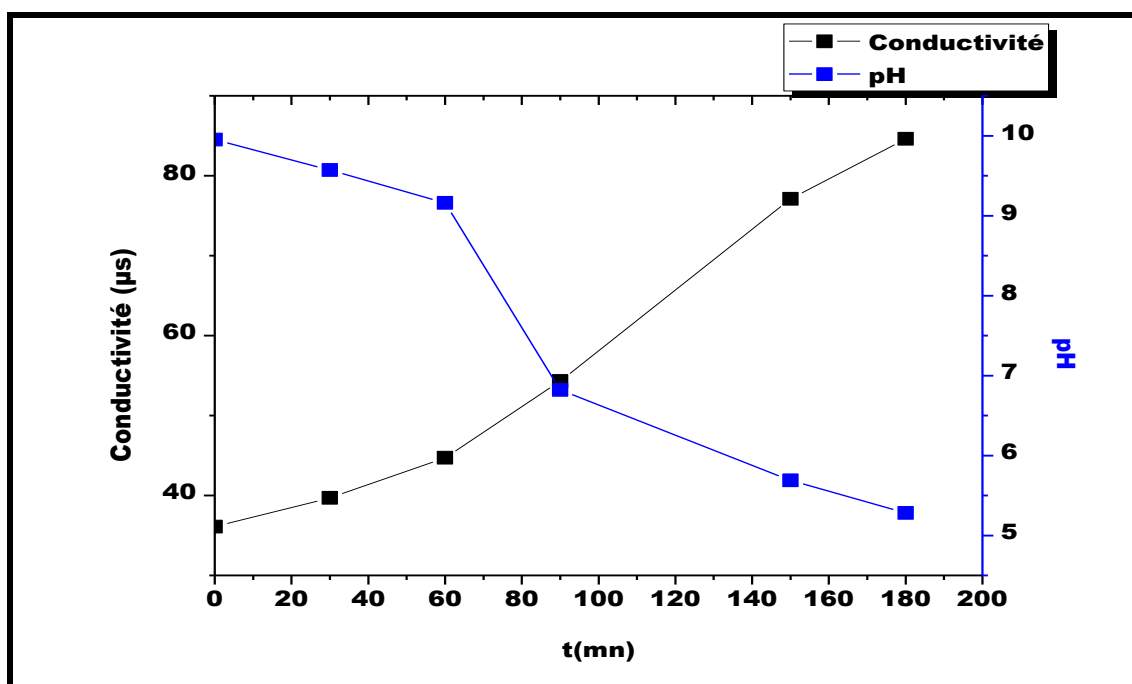


Figure 10 : Evolution de la Conductivité et du pH durant la dégradation photocatalytique du DETA à $[\text{TiO}_2]=0.05\text{g/l}$. Conditions opératoires : pH =10.2 ; $T=23^\circ\text{C}$; $[\text{DETA}]=50\text{mg/L}$; $V=300\text{ml}$; $[\text{TiO}_2]=0.05\text{g/L}$.

La même explication que le procédé photolytique peut-être donnée pour l'augmentation de la conductivité et la diminution de pH lors de la dégradation de DETA par La photocatalyse hétérogène.

b-Evolution des concentrations des Nitrates et Nitrites

Pour compléter ce travail, un dosage des nitrates et nitrites a été effectué lors de la dégradation photocatalytique du DETA pour la concentration optimale de TiO_2 (0.05g/l) et les résultats obtenus sont rapportés sur la figure 11.

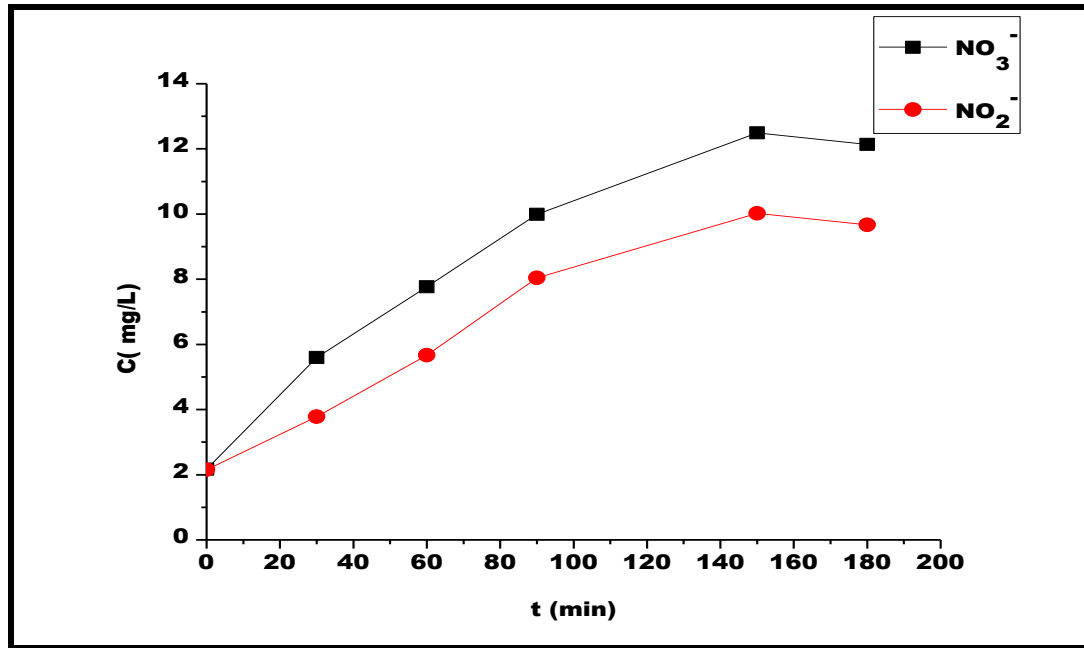


Figure 11 : Evolution de la concentration des Nitrates et nitrites lors de la dégradation photocatalytique du DETA. Conditions opératoires : pH =10.1 ; T=23°C ; [DETA]=50mg/L ; V=300ml ; [TiO₂]=0.05g/L.

III-4-Dégradation de DETA par le procédé sonolytique (US)

a-Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [DETA]$

Afin d'étudier l'influence de l'addition de H₂O₂ sur la dégradation sonolytique du DETA, une série d'expériences a été effectuée à différents rapports ($R = [H_2O_2] / [DETA]$) et comparées au procédé US seul. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure et le tableau suivants.

Chapitre III : Résultats et Discussion

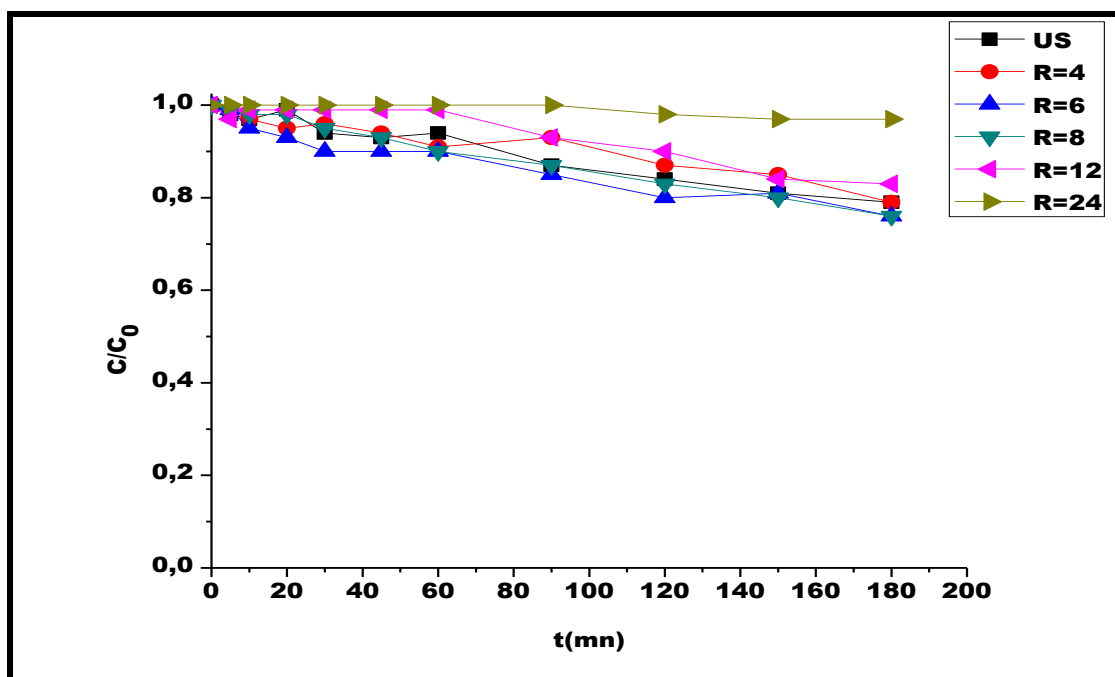


Figure 12 : Effet du rapport $R =$ sur la dégradation sonolytique du DETA. Conditions opératoires : $\text{pH} = 10.2$; $T = 21.2^\circ\text{C}$; $[\text{DETA}] = 50\text{mg/L}$; $V = 300\text{ml}$

$\nu = 500 \text{ kHz}$; $P = 80 \text{ W}$

Tableau 6 : Rendement de la dégradation sonolytique en étudiant l'effet du rapport R

$R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{DETA}]$	Rendement
US seul	21%
4	21%
6	24%
8	24%
12	17%
24	3%

L'addition de H_2O_2 au milieu réactionnel n'a pratiquement aucun effet sur la dégradation de DETA par le procédé sonolytique, un effet inhibiteur a été observé lors d'un excès de H_2O_2 ($R=24$ et $R=12$) cela est due a la formation des radicaux HO_2^\cdot et au phénomène de recombinaison entre les radicaux HO^\cdot selon les réactions suivantes:



Chapitre III : Résultats et Discussion

b-Evolution de la conductivité et du pH :

Nous avons également suivi l'évolution de la conductivité et du pH lors de la dégradation de DETA par la sonolyse; les résultats sont rapportés sur la figure suivante :

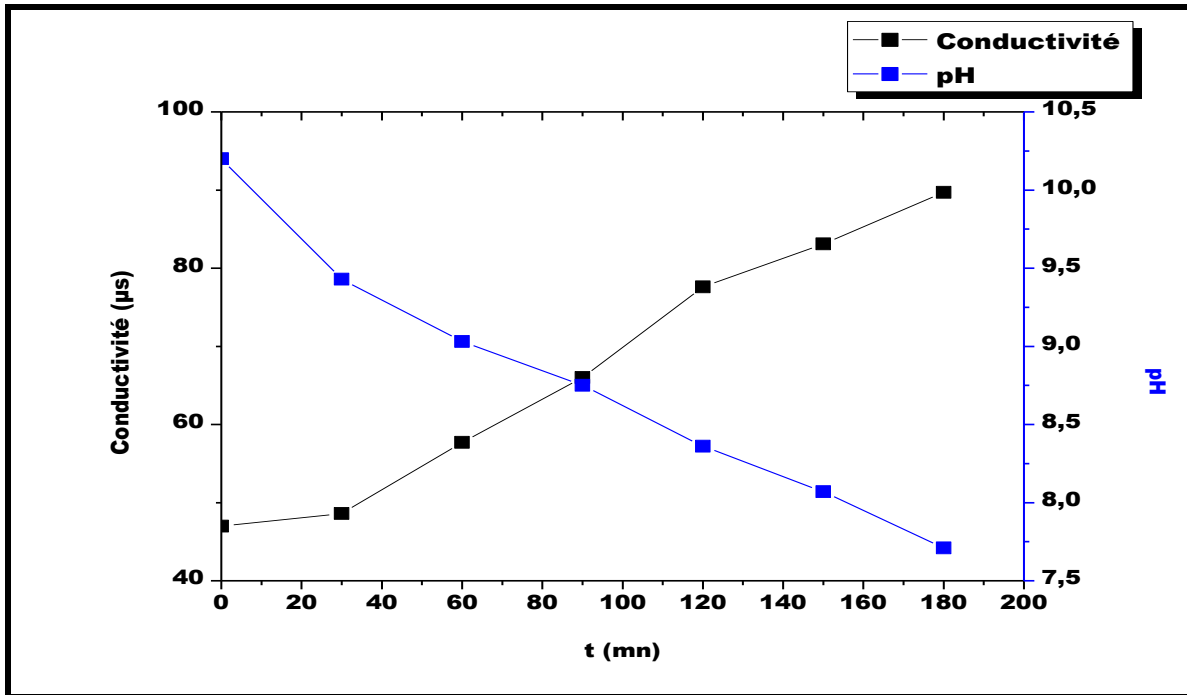


Figure 13 : Evolution de la Conductivité et du pH durant la dégradation sonolytique du DETA. Conditions opératoires : pH =10.2 ; T=21°C ; [DETA]=50mg/L ; V=300ml $v= 500$ kHz; P = 80 W

c-Evolution des concentrations des Nitrates et Nitrites

Nous avons également suivi les concentrations des nitrates et des nitrites lors de la dégradation de DETA par sonolyse. Les résultats sont rapportés sur la figure suivante .

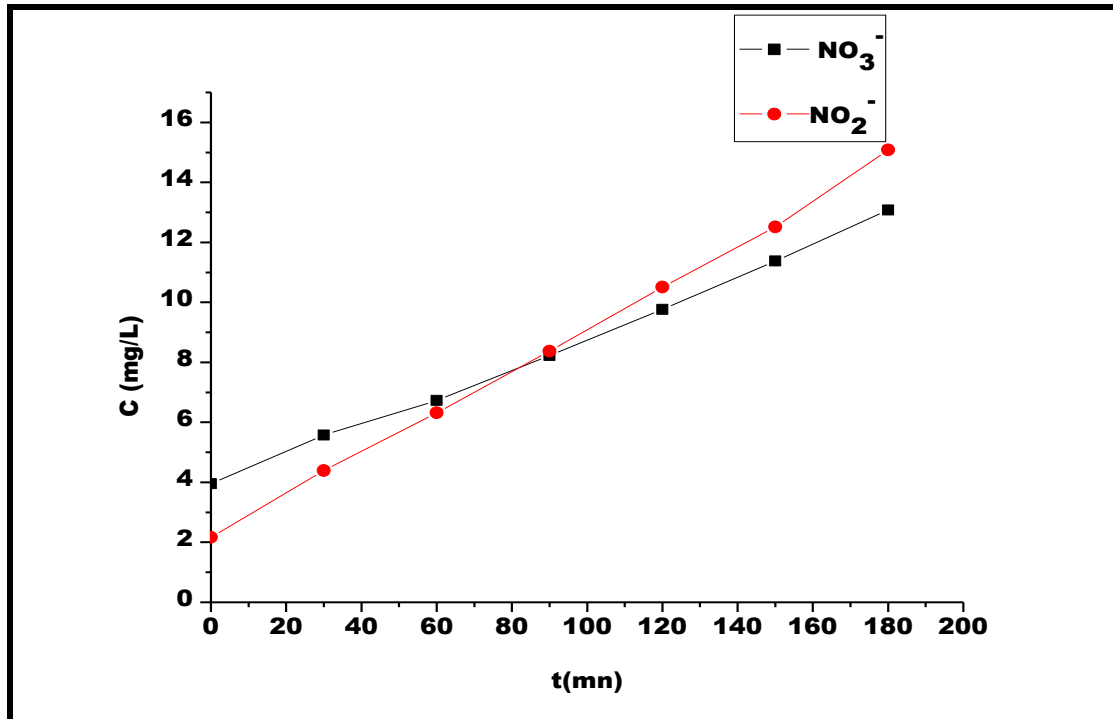


Figure 14 : Evolution de la concentration des Nitrate et nitrite la dégradation sonolytique du DETA. Conditions opératoires : pH =pH du milieu ; $T=19.9^\circ\text{C}$; $[\text{DETA}]=50\text{mg/L}$; $V=300\text{ml}$; $\nu = 500 \text{ kHz}$; $P = 80 \text{ W}$

III-5- Dégradation de DETA par le procédé sonophotolytique (UV/US)

Dans cette partie, nous avons combiné les ultrasons et les irradiations ultraviolettes (254 nm) pour suivre la dégradation du DETA ; les résultats obtenus sont présentés sur la figure 15 et le tableau 7.

Chapitre III : Résultats et Discussion

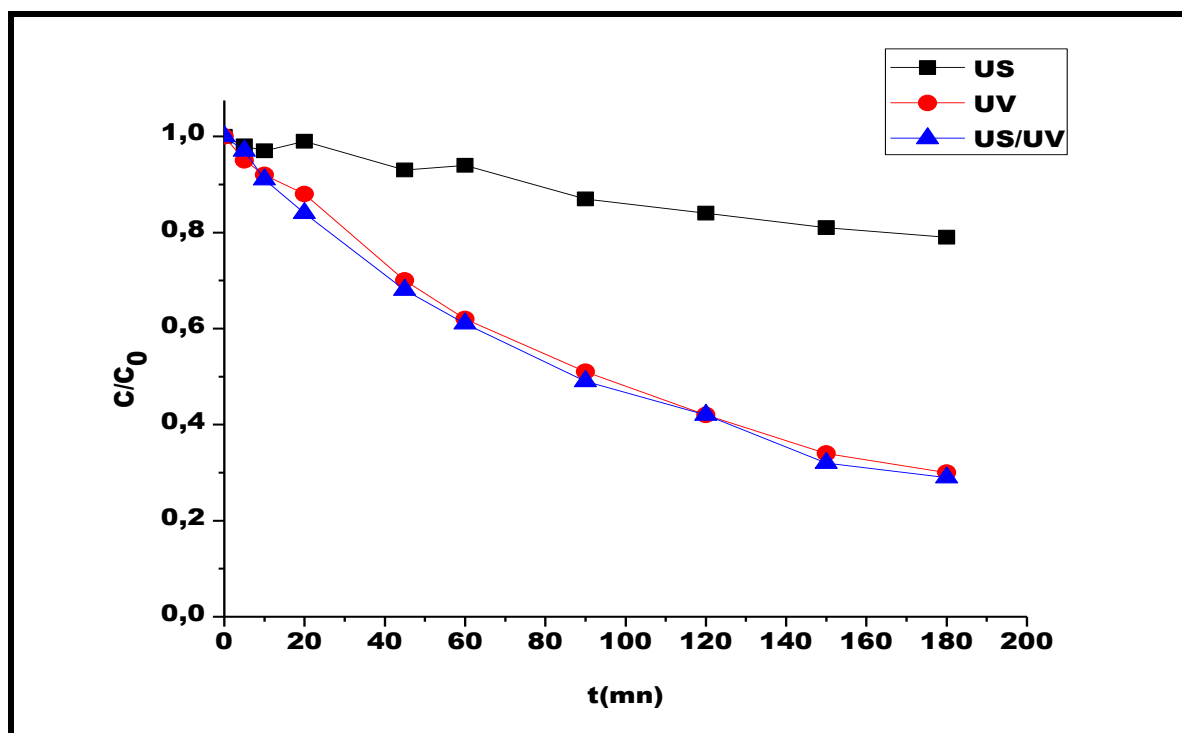


Figure 15 : Courbe de dégradation sonophotolytique du DETA. Conditions opératoires : pH = 10.2; T=22.1°C ; [DETA]=50mg/L ; V=300ml; ν = 500 kHz; P = 80 W

Tableau 7 : Rendement de la dégradation sonophotolytique du DETA

Procédé	Rendement
UV	70%
US	21%
UV/US	71%

Les ultrasons n'ont pas montré une efficacité dans la dégradation de notre polluant avec un rendement de 21%, le couplage de ces derniers avec les irradiations ultraviolettes ne donne pas un meilleur rendement par rapport à la dégradation du DETA par le procédé photolytique seul avec des rendements de 71 et 70% respectivement.

Chapitre III : Résultats et Discussion

a-Evolution de la conductivité et du pH :

La figure ci dessous présente l'évolution de la conductivité et du pH pendant la dégradation de DETA par le procédé UV/US :

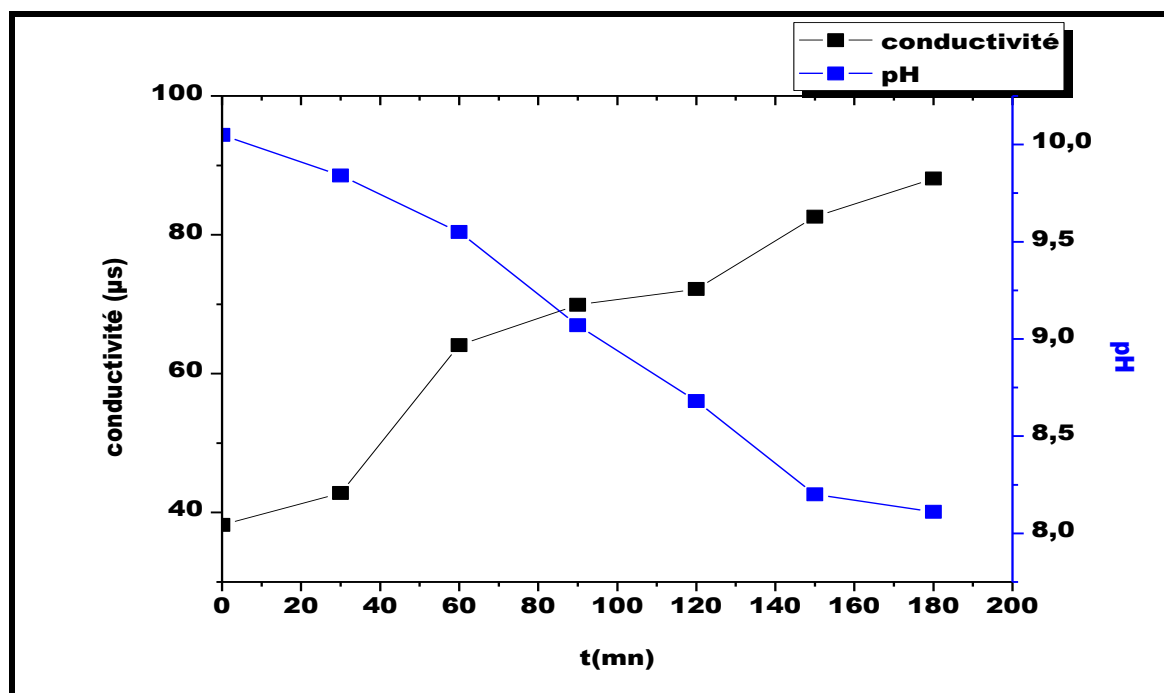


Figure 16 : Evolution de la Conductivité et du pH durant la dégradation sonophotolytique du DETA Conditions opératoires : pH = 10.2 ; T=22.1°C ; [DETA]=50mg/L ; V=300ml; v = 500 kHz; P = 80 W

La même explication que le procédé photolytique peut-être donnée pour l'augmentation de la conductivité et la diminution de pH lors de la dégradation de DETA par le procédé UV/US.

b-Evolution des concentrations des Nitrates et Nitrites :

La figure 17 présente l'évolution des concentrations des Nitrates et Nitrites pendant la dégradation de DETA par le procédé UV/US :

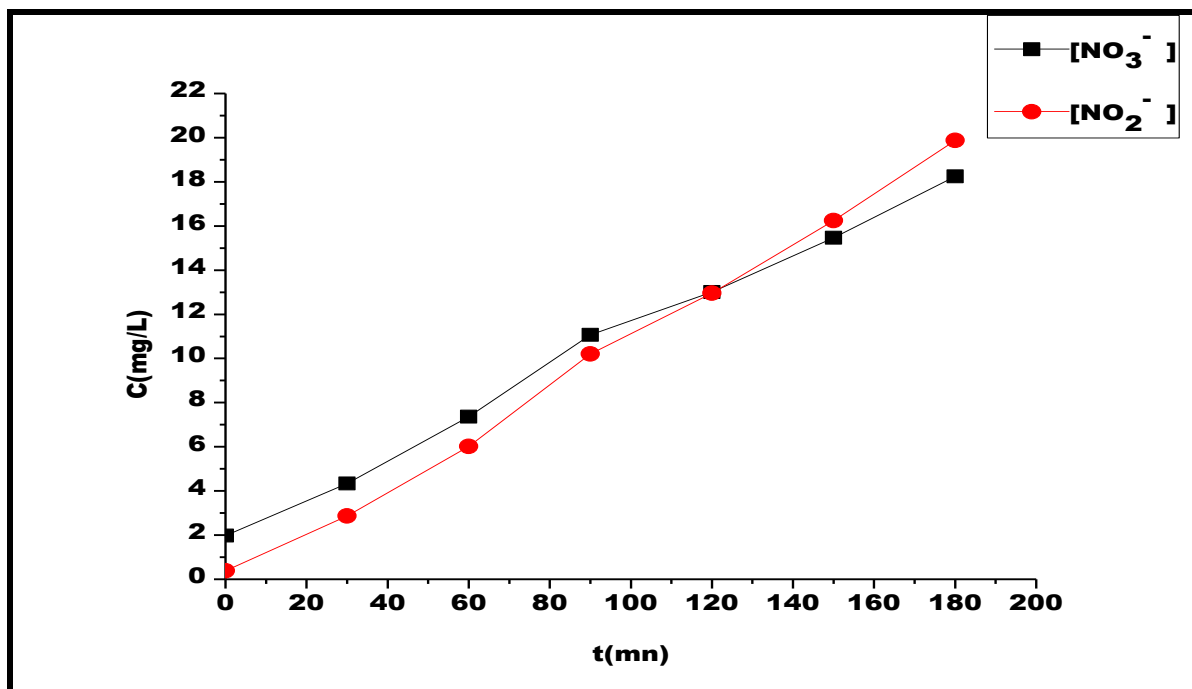


Figure 17 : Evolution de la Concentration des nitrates et nitrites durant la dégradation sonophotolytique du DETA Conditions opératoires : pH = 10.2; T=22.1°C ; [DETA]=50mg/L ; V=300ml; ν = 500 kHz; P = 80 W

L'augmentation de la concentration des nitrates et des nitrites lors de la dégradation de DETA par le procédé US/UV est du au même phénomène que la dégradation par le procédé photolytique.

III-5- Dégradation du DETA par le procédé US/UV/H₂O₂

Afin d'étudier l'effet de H₂O₂ sur la dégradation sonophotolytique du DETA, nous avons effectué la dégradation en présence des ultrasons, des rayons ultraviolets et de H₂O₂ avec le rapport (R=6) ; les résultats obtenues sont rapporté sur la figure 18 et le tableau 8.

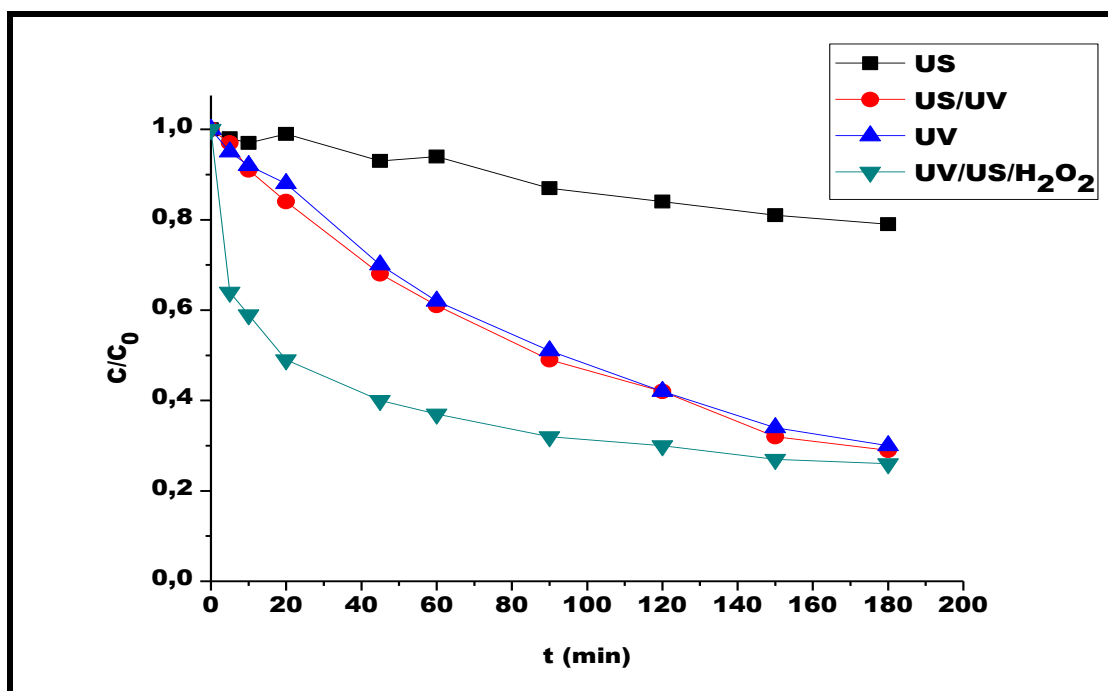


Figure 18 : Suivi de la dégradation du DETA par le procédé UV/US/H₂O₂
 Conditions opératoires : pH = pH du milieu ; T=21.3°C ; [DETA]=50mg/L ; V=300ml
 v= 500 kHz; P = 80 W ; R=6

Tableau 8 : Rendement de la dégradation de DETA par le procédé UV/US/H₂O₂

Procédé	Rendement
US	21%
UV	70%
US/UV	71%
US/UV/H ₂ O ₂	74%

Les résultats trouvés ont montrés que l'ajout du H₂O₂ au milieu réactionnel favorise la dégradation avec un meilleur rendement (60% de dégradation en 40 minutes) cela est du a la formation supplémentaire des radicaux HO· Par la coupure homolytique du peroxyde d'hydrogène en présence des rayons UV selon la réaction (4):



a-Evolution de la conductivité et du pH :

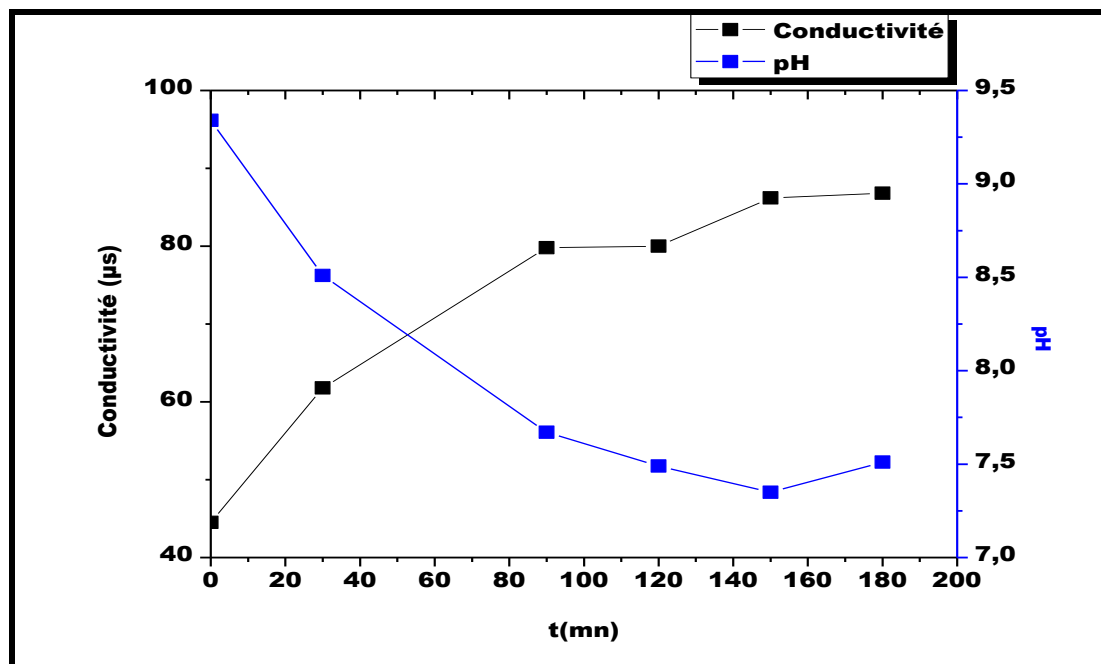


Figure 19 : Evolution de la Conductivité et du pH durant la dégradation du DETA par le procédé UV/US/H₂O₂ Conditions opératoires : pH = pH du milieu ; T=21.3°C ; [DETA]=50mg/L ; V=300ml ; v = 500 kHz; P = 80 W R=6

b-Evolution des concentrations des Nitrates et Nitrites :

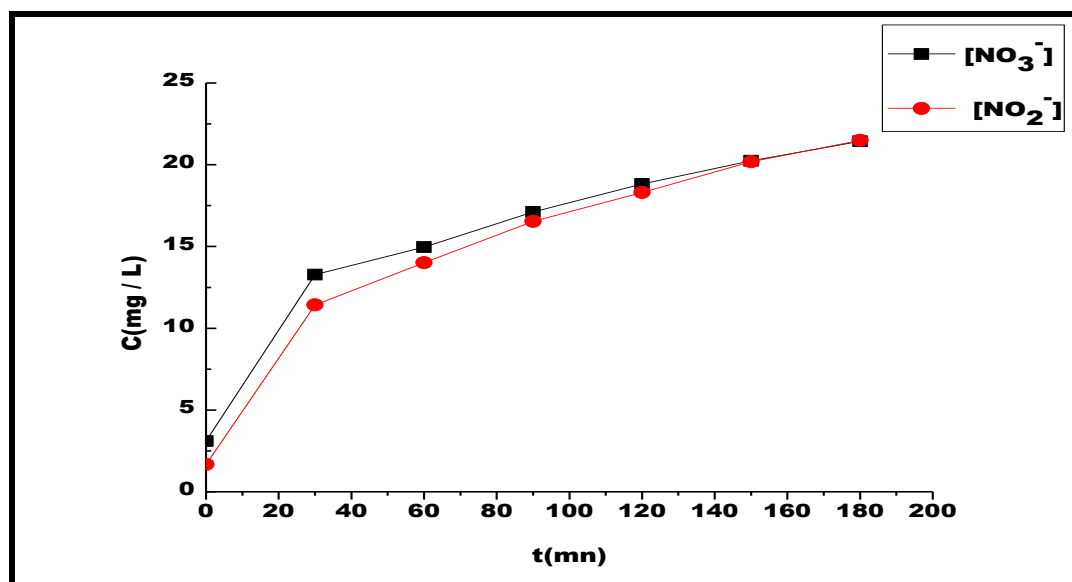


Figure 20 : Evolution de la Concentration des nitrates et nitrites durant la dégradation du DETA par le procédé UV/US/H₂O₂ : Conditions opératoires : pH = pH du milieu ; T=21.3°C ; [DETA]=50mg/L ; V=300ml v = 500 kHz; P = 80 W ; R=6

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-6-Comparaison entre les différents procédés

Dans ce paragraphe nous allons faire une comparaison entre les procédés d'oxydation avancée étudiés précédemment en utilisant les conditions optimales pour chaque procédé et pour mieux voir le procédé qui a donné une meilleure dégradation de DETA la figure et le tableau suivants résumant les résultats obtenus.

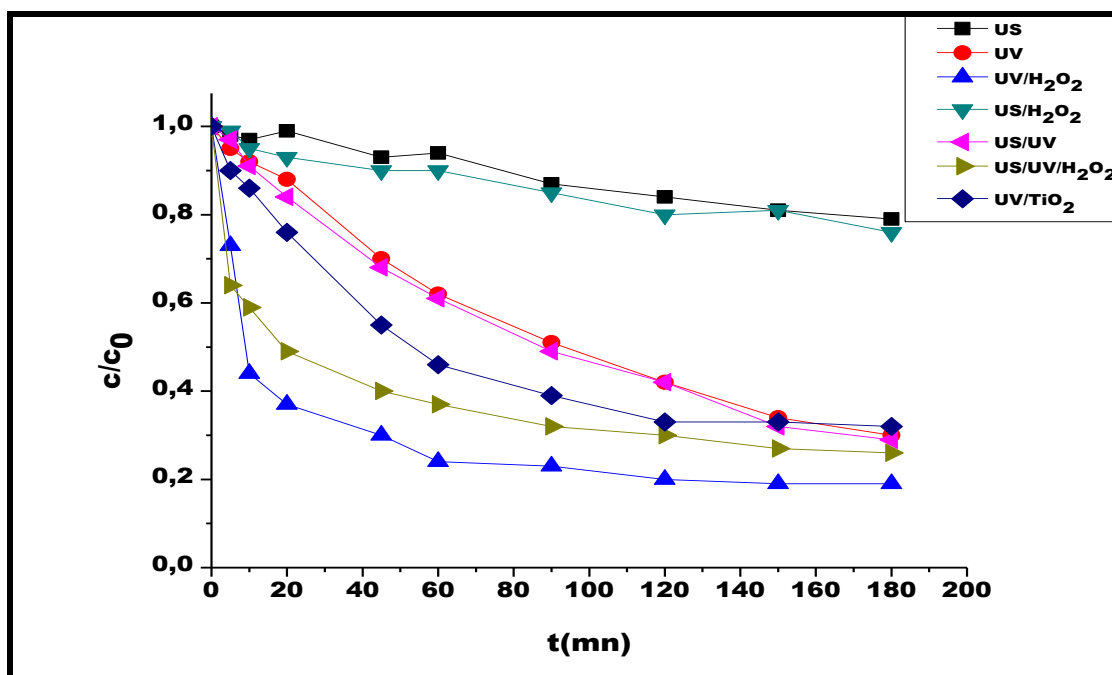


Figure 21 : comparaison entre les différents procédés utilisés pour la dégradation du DETA conditions opératoires : pH = pH du milieu ; [DETA]=50mg/L; V=300mL ; ν = 500 kHz; P = 80 W ; R=6 ; [TiO₂]=0.05g/L

Tableau 9 : comparaison entre les différents procédés utilisés pour la dégradation de DETA après 45 et 180 minutes de traitement

Procédé	Rendement après 45 minutes	Rendement après 180 minutes
UV	30%	70%
US	7%	21%
UV/US	32%	71%
UV/H ₂ O ₂	70%	81%
US/H ₂ O ₂	10%	24%
US/UV/H ₂ O ₂	60%	74%
UV/TiO ₂	45%	68%

Les résultats montrent que le meilleur procédé pour la dégradation de notre polluant est le procédé UV /H₂O₂ avec un rendement de 70% de dégradation après 45 minutes de traitement.

Chapitre III : Résultats et Discussion

et un pourcentage finale de 81%, le couplage de ce procédé avec les ultrasons s'est aussi révélé efficace avec 60% de dégradation après 45minute de traitement et un pourcentage finale de 74% suivi par la photocatalyse à une concentration de 0.05g/l du photocatalyseur (TiO₂).

Par contre le procédé ultrasonore n'a pas décelé une efficacité pour la dégradation de DETA avec un pourcentage 21% après 180 minutes de traitement.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le traitement des eaux fait partie des principales occupations de nombreux états, d'une part pour la potabilisation de l'eau, d'autre part pour la décontamination des effluents industriels et urbains chargés en polluants chimiques.

Ce travail avait pour but de dégrader un polluant organique récalcitrant qui est la diéthylènetriamine (DETA), ce produit est largement utilisé dans l'industrie, chimiques, cosmétiques, pétrolières, textile etc.... et son rejet constitue un vrai danger pour la santé humaine et l'écosystème. Les POA se révèlent de bonnes techniques pour résoudre cette problématique.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la dégradation du DETA par le procédé photolytique en étudiant les paramètres : l'effet du pH, l'évolution de la conductivité et du pH, l'évolution des concentrations des nitrates et des nitrites et l'effet du rapport R à une concentration de 50mg/L en polluant.

En étudiant l'effet de la concentration du DETA pour le procédé photolytique, nous avons trouvé, en augmentant la concentration du polluant le rendement de la dégradation diminue.

Les résultats obtenus montrent aussi que le procédé photolytique est plus efficace au pH du milieu avec un rapport $R=6$; nous avons aussi remarqué une augmentation des concentrations des nitrates et des nitrites.

Dans un second temps, nous avons essayé de dégrader le polluant par la photocatalyse hétérogène en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur, en étudiant l'effet de la concentration de ce dernier sur la dégradation, nous avons montré que l'augmentation de la quantité de TiO_2 inhibe la dégradation, le meilleur rendement a été obtenu à 0.05g/l de TiO_2 .

En fin nous avons utilisé le procédé sonolytique avec différents couplages : US /UV, US / H_2O_2 , et US/UV/ H_2O_2 et les résultats montrent que :

La sonolyse seule ne donne pas un bon rendement avec seulement 21% de dégradation, le couplage de ce procédé à la photolyse augmente le pourcentage de dégradation de 50 %, et l'addition de H_2O_2 avec un rapport $R=6$ n'a pas un effet significatif sur la dégradation de notre polluant par ce procédé.

La comparaison entre les procédés étudiés lors de ce travail montre que le procédé qui a présenté le meilleur résultat et une dégradation efficace de DETA est le procédé UV/ H_2O_2 avec un pourcentage de dégradation de 81%.

Références
bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] F.Zaviska , P. Drogui ,G .Mercier , J.F. Blais , Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels :Application à la dégradation des polluants réfractaires , Journal of Water Science 22 (2009) 535-564.
- [2] H.GAFFOUR, Élimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée, mémoire de Magister (2011) Université de Tlemcen.
- [3] I.BOUSNOUBRA,Etude comparative de la photodégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux ,Mémoire de Magister (2010) Université de Constantine.
- [4] P.Gong ,Y.Haixia ,Z.Pingping ,X.Yicen ,L.Hongjing ,D.Wenbo,G Mailhot ,Investigation on the degradation of Benzophenone-3 by UV/H₂O₂ in aqueous solution 277 ,Chemical Engineering Journal (2015) 97-103.
- [5] E.T.S Mika ,T.A Kurniawan,L .Wai Hung ,Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP),Chemosphere 83 (2011) 1443–1460.
- [6] C.Karunakaran, P.Anilkumar,G.Manikandan, P.Gomathisankar, Solar-powered potentially induced TiO₂,ZnO and SnO₂-catalyzed iodine generation, Solar Energy Materials and Solar Cells 94 (2010) 900–906.
- [7] C.J. Tristao, F Magalhaes, P .Corio, M. Terezinha, M.C .Sansiviero, Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO₂ semiconductor composite, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 152–157.
- [8] M. Hamadani, V. Jabbari, M. Shamsiri, M. Asad, I. Mutlay, Preparation of novel hetero-nanostructures and high efficient visible light-active photocatalyst using incorporation of CNT as an electron-transfer channel into the support TiO₂ and PbS , Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44 (2013) 748–757.
- [9] A.Fakhri, S.Behrouz, Photocatalytic properties of tungsten trioxide (WO₃) nanoparticles for degradation of Lidocaine under visible and sunlight irradiation, Solar Energy 112 (2015) 163–168.

Référence bibliographique

- [10] M.Mishra, D.M. Chun, Alpha Fe₂O₃ as a photocatalytic material, Applied Catalysis A: General 498 (2015) 126–141
- [11] N .Wetchakun, S. Chainet, S .Phanichphant, K. Wetchakun, Efficient photocatalytic degradation of methylene blue over BiVO₄/TiO₂ nanocomposites , Ceramics Internationala 141(2015) 5999–6004.
- [12] D.P. Dutta, An Overview of Environmental Remediation Using Photocatalyst Chemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, Maharashtra, India 2014.
- [13] J. Xiao, Y .Xie, H.Cao, Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation ,Chemosphere 121 (2015) 1–17.
- [14] A. S. Giri, A .K .Golder, Decomposition of drug mixture in Fenton and photo-Fenton processes: Comparison to singly treatment, evolution of inorganic ions and toxicity, Chemosphere 127 (2015) 254–261.
- [15] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, Industrial & Engineering chemistry Research 38 (1999) 1215-1249.
- [16] O.Moumeni, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical degradation of malachite green by bromide ions, Ultrasonics Sonochemistry 19 (2012) 404–409.
- [17] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry in environmental remediation heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, Environmental Science & Technology 39 (2005) 8557-8570.
- [18] P.Pankaj, N. Patil, P.R. Gogate, Degradation of dichlorvos using hybrid advanced oxidation processesbased on ultrasoun ,Journal of Water Process Engineering (2014) sous press.
- [19] F. GUEDIRA : application de la spectroscopie uv-visible, Université Mohammed V-AGDAL rabat Maroc (2005) chapitre 2.

Référence bibliographique

- [20] S. Kim, W. Choi, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}^+$ avec ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019-2025.
- [21] S. Helali, F. Dapozze, S. Horikoshi, T. H. Bui, N. Perol, C. Guillard, Kinetics of the photocatalytic degradation of methylamine: Influence of pH and UV-A/UV-B radiant fluxes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 255 (2013) 50– 57.
- [22] S. Helali, E. Puzenata, N. Perola, M. J. Safi, C. Guillard, Methylamine and dimethylamine photocatalytic degradation Adsorption isotherms and kinetics, *Applied Catalysis A: General* 402 (2011) 201– 207.
- [23] A. Hartono, H. F. Svendsen, Density viscosity and excess properties of aqueous solution of diethylenetriamine (DETA), *J. Chem. Thermodynamics* 41 (2009) 973–979.
- [24] H. A. Joly, R. Majerus, K. C. Westaway, The effect of diethylenetriamine on the formation of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Fe^{3+} amyl xanthate ion complexes, *Minerals Engineering* 17 (2004) 1023–1036.
- [25] Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles, édition 2006.
- [26] R. Sanja, D. Marinovic, A. Milutinovic-Nikolic, B. A. Nastasovic, M. Zunic, Sorption of different phenol derivatives on a functionalized macroporous nanocomposite of poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) and acid modified bentonite, *Journal of Serbian Chemical Society* 79 (2014) 1249–1261.
- [27] New Jersey Department Of Health And Senior Services hazardous substance fact sheet diethylenetriamine Revision on : July 2001.

Référence bibliographique

- [28] F. Shakerian ,K.H Kim , J. E. Szulejko , J.W Park ,A comparative review between amines and ammonia as sorptive media for post-combustion CO₂ capture, Applied Energy 148 (2015) 10–22.
- [29] H.Wang, DonaldR.Paul ,T.S. Chung , Surface modification of polyimide membranes by diethylenetriamine(DETA) Vapor for H₂ purification and moisture effect on gas permeation "Journal of Membrane Science 430 (2013) 223–233.
- [30] C. Liu, R. Bai ,Extended study of DETA-functionalized PGMA adsorbent in the selective adsorption behaviors and mechanisms for heavy metal ions of Cu, Co, Ni, Zn, and Cd, Journal of Colloid and Interface Science 350 (2010) 282–289.
- [31] U.S. Patent 2,568,876 (Socony-Vacuum Oil Company, 9/25/61).
- [32] U.S. Patent 2,794,782 (Monsanto Chemical Company, 6/4/57).
- [33] British Patent 1,177,134 (Champion Chemicals, Inc., 1/7/70).
- [34]X.P Lei, D.MLewis, J. Soc. Dyers Colour., 1990, 106, 352-356.
- [35] M. Kristofic, A. Marcincin, A. Ujhelyiova, A. Murarova , Modification of PA 6 Fibres with Alkaline Copolyamides , Department of Fibres and Textile Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Bratislava 1998.
- [36] Kim, I.Chang, Kim,C. Jong,Choson Minjuuui Inmin Konghwaguk Kwahagwon Tongbo,25, (1977), 249-252.
- [37] M. N. Crépy" Dermatoses professionnelles aux résines époxy" Documents pour le Médecin du Travail N° 91 3^{eme} trimestre (2002) 297-306.
- [38] I. Eide-Haugmo, O. Gunnar Brakstad, K. A. Hoff, E.F.Silva , H.F. Svendsen ,Marine biodegradability and ecotoxicity of solvents for CO₂-capture of natural gas, International Journal of Greenhouse Gas Contro ,19 (2012) 184-192.

Référence bibliographique

[39] O.Thomas, N.Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, *Analisis* ,14(1986) 300-302.

[40] A.Kachina, S.PERIS ,G.C.Liuellas,J.Kallas, Gaz-phase and Aqueous photocatalytic oxidation of methylamine :the reaction patyways,*International journal photoenergy* ,2007 (2007), 1-6

Annexes

Annexes

Tableau 1 : valeurs des absorbance de DETA en fonction de sa concentration

C(mg/L)	5	10	20	50
A	0.18	0.277	0.628	1.320

Tableau 2 : valeurs des absorbance des nitrates en fonction de la concentration

C(mg/L)	5	10	15	20
A	0.845	1.581	2.47	3.01

Tableau 3 : valeurs des absorbance des nitrites en fonction de la concentration

C(mg/L)	5	10	15	20
A	0.637	1.231	1.821	2.353

Tableau 4 : Dégradation du DETA par le procédé photolytique

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.269	1
5	1.239	0.95
10	1.19	0.92
20	1.139	0.88
30	1.017	0.82
45	0.966	0.70
60	0.829	0.62
90	0.643	0.51
120	0.558	0.42
150	0.449	0.35
180	0.203	0.3

Tableau 5 : Dégradation du DETA par le procédé photolytique à pH=12

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.62	1
5	1.630	1
10	1.595	0.98
20	1.571	0.96
30	1.508	0.93
45	1.397	0.86
60	1.328	0.81
90	1.078	0.66

Annexes

120	1.114	0.68
150	0.875	0.54
180	0.973	0.6

Tableau 7 : Dégradation du DETA par le procédé photolytique à pH=7

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	0.991	1
5	0.985	0.99
10	0.987	0.99
20	0.944	0.95
30	0.857	0.86
45	0.732	0.73
60	0.692	0.69
90	0.560	0.56
120	0.426	0.42
150	0.327	0.32
180	0.282	0.28

Tableau 8 : Dégradation du DETA par le procédé UV/H₂O₂ R=6.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.294	1
5	1.170	0.73
10	0.713	0.44
20	0.592	0.37
30	0.569	0.35
45	0.487	0.30
60	0.392	0.24
90	0.379	0.23
120	0.329	0.20
150	0.307	0.19
180	0.305	0.19

Tableau 9 : Dégradation du DETA par le procédé UV/H₂O₂ R=4.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.228	1
5	0.921	0.75
10	0.801	0.65
20	0.683	0.55
30	0.631	0.51
45	0.517	0.42
60	0.436	0.35
90	0.355	0.27

Annexes

120	0.327	0.26
150	0.318	0.25
180	0.299	0.23

Tableau 10 : Dégradation du DETA par le procédé US/H₂O₂ R=4 à pH=10.2.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.252	1
5	1.242	0.99
10	1.217	0.97
20	1.119	0.95
30	1.212	0.96
45	1.246	0.94
60	1.146	0.91
90	1.166	0.93
120	1.096	0.87
150	1.067	0.85
180	0.997	0.79

Tableau 11 : Dégradation du DETA par le procédé UV/H₂O₂ R=8.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.293	1
5	0.959	0.73
10	0.857	0.44
20	0.8	0.37
30	0.644	0.35
45	0.522	0.30
60	0.475	0.24
90	0.409	0.23
120	0.369	0.20
150	0.306	0.19
180	0.304	0.19

Tableau 12 : Dégradation du DETA par le procédé UV/H₂O₂ R=6 à pH=12.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.409	1
5	1.348	0.95
10	1.277	0.90
20	1.187	0.84
30	1.129	0.80

Annexes

45	1.115	0.79
60	1.063	0.75
90	0.881	0.62
120	0.79	0.56
150	0.827	0.58
180	0.802	0.56

Tableau 13 : Dégradation du DETA par le procédé UV/H₂O₂ R=6 à pH=7.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	0.864	1
5	0.669	0.77
10	0.498	0.57
20	0.355	0.41
30	0.282	0.32
45	0.211	0.24
60	0.165	0.19
90	0.142	0.16
120	0.162	0.18
150	0.174	0.20
180	0.166	0.19

Tableau 14 : Dégradation du DETA par le procédé photocatalytique à pH=10.2 [TiO₂]=1g/l

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.294	1
5	1.199	0.92
10	1.154	0.89
20	1.103	0.85
30	1.004	0.77
45	0.802	0.66
60	0.767	0.58
90	0.676	0.52
120	0.616	0.49
150	0.615	0.47
180	0.580	0.44

Tableau 15 : Dégradation du DETA par le procédé photocatalytique à pH=10.2 [TiO₂]=0.5g/l

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.248	1
5	1.038	0.83
10	1.046	0.8
20	0.881	0.70

Annexes

30	0.825	0.66
45	0.715	0.57
60	0.657	0.52
90	0.543	0.43
120	0.522	0.41
150	0.515	0.40
180	0.508	0.39

Tableau16: Dégradation du DETA par le procédé photocatalytique à pH=10.2 [TiO₂]=0.25g/l

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.243	1
5	1.214	0.97
10	1.156	0.93
20	1.006	0.80
30	0.883	0.71
45	0.807	0.64
60	0.736	0.59
90	0.671	0.53
120	0.588	0.47
150	0.491	0.39
180	0.486	0.39

Tableau 17 : Dégradation du DETA par le procédé photocatalytique à pH=10.2 [TiO₂]=0.1g/l

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.224	1
5	1.127	0.92
10	1.064	0.86
20	0.972	0.79
30	0.864	0.70
45	0.767	0.62
60	0.700	0.57
90	0.567	0.46
120	0.481	0.39
150	0.420	0.34
180	0.420	0.34

Tableau 18 : Dégradation du DETA par le procédé photocatalytique à pH=10.2 [TiO₂]=0.05g/l

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.231	1
5	1.114	0.90
10	1.064	0.86

Annexes

20	0.937	0.76
30	0.824	0.66
45	0.721	0.58
60	0.578	0.46
90	0.482	0.39
120	0.415	0.33
150	0.416	0.33
180	0.400	0.32

Tableau 19 : Dégradation du DETA par le procédé sonolytique à pH=10.2.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.242	1
5	1.221	0.98
10	1.208	0.97
20	1.239	0.99
30	1.171	0.94
45	1.158	0.93
60	1.168	0.94
90	1.087	0.87
120	1.046	0.84
150	1.01	0.81
180	0.982	0.79

Tableau 20 : Dégradation du DETA par le procédé US/H₂O₂ R=4 à pH=10.2.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.252	1
5	1.242	0.99
10	1.217	0.97
20	1.119	0.95
30	1.212	0.96
45	1.246	0.94
60	1.146	0.91
90	1.166	0.93
120	1.096	0.87
150	1.067	0.85
180	0.997	0.79

Tableau 21 : Dégradation du DETA par le procédé US/H₂O₂ R=6 à pH=10.2.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.265	1
5	1.261	0.99

Annexes

10	1.205	0.95
20	1.182	0.93
30	1.150	0.90
45	1.146	0.90
60	1.086	0.90
90	1.019	0.85
120	1.02	0.80
150	1.035	0.81
180	0.969	0.76

Tableau 22 : Dégradation du DETA par le procédé US/H₂O₂ R=8 à pH=10.2.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.260	1
5	1.250	0.99
10	1.244	0.98
20	1.244	0.98
30	1.206	0.95
45	1.174	0.93
60	1.135	0.9
90	1.103	0.87
120	1.056	0.83
150	1.010	0.80
180	0.967	0.76

Tableau 23 : Dégradation du DETA par le procédé US/H₂O₂ R=12 à pH=10.2.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.270	1
5	1.236	0.99
10	1.258	0.98
20	1.271	0.98
30	1.258	0.95
45	1.265	0.93
60	1.239	0.9
90	1.191	0.87
120	1.148	0.83
150	1.071	0.80
180	1.062	0.76

Tableau 24 : Dégradation du DETA par le procédé US/H₂O₂ R=24 à pH=10.2.

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.192	1
5	1.231	1

Annexes

10	1.275	1
20	1.268	1
30	1.273	1
45	1.266	1
60	1.227	1
90	1.244	1
120	1.173	0.98
150	1.167	0.97
180	1.160	0.97

Tableau 25 : Dégradation du DETA par le procédé photolytique à pH=10.2 [DETA]=20mg/L

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	0.483	1
5	0.460	0.95
10	0.404	0.83
20	0.354	0.73
30	0.318	0.65
45	0.257	0.56
60	0.218	0.45
90	0.156	0.32
120	0.338	0.69
150	0.167	0.34
180	0.009	0.18

Tableau 26 : Dégradation du DETA par le procédé photolytique à pH=10.2 [DETA]=30mg/L

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	0.761	1
5	0.736	0.96
10	0.703	0.92
20	0.629	0.82
30	0.580	0.76
45	0.498	0.65
60	0.406	0.53
90	0.315	0.41
120	0.269	0.35
150	0.251	0.32
180	0.211	0.27

Tableau 27 : Dégradation du DETA par le procédé photolytique à pH=10.2 [DETA]=10mg/L

Annexes

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	0.211	1
5	0.196	0.92
10	0.174	0.82
20	0.139	0.65
30	0.114	0.54
45	0.09	0.42
60	0.08	0.37
90	0.05	0.23
120	0.046	0.21
150	0.03	0.14
180	0.0	0.09

Tableau 28 : Dégradation du DETA par le procédé photolytique à pH=10.2 [DETA]=40mg/L

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	0.916	1
5	0.915	0.99
10	0.863	0.89
20	0.807	0.70
30	0.735	0.66
45	0.605	0.59
60	0.548	0.49
90	0.442	0.42
120	0.363	0.40
150	0.320	0.39
180	0.308	0.38

Tableau 29: Dégradation du DETA par le procédé photolytique à pH=10.2 [DETA]=20mg/L

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	0.483	1
5	0.460	0.95
10	0.404	0.83
20	0.354	0.73
30	0.318	0.65
45	0.257	0.56
60	0.218	0.45
90	0.156	0.32
120	0.338	0.69
150	0.167	0.34
180	0.009	0.18

Tableau 30 : Dégradation du DETA par le procédé US/UV/H₂O₂ à pH=10.2 [DETA]=50mg/L

Annexes

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.270	1
5	0.823	0.64
10	0.752	0.59
20	0.625	0.49
30	0.547	0.43
45	0.514	0.40
60	0.470	0.37
90	0.419	0.32
120	0.386	0.30
150	0.351	0.27
180	0.340	0.26

Tableau 31 : Dégradation du DETA par le procédé US/UV pH=10.2 [DETA]=50mg/L

t(mn)	A(245nm)	C/C ₀
0	1.310	1
5	0.723	0.55
10	0.660	0.50
20	0.622	0.47
30	0.586	0.44
45	0.518	0.39
60	0.471	0.35
90	0.324	0.24
120	0.203	0.15
150	0.161	0.12
180	0.123	0.09

Tableaux 32: évolution de la conductivité, pH et concentration des nitrates et nitrites pendant la dégradation des DETA par le procédé photolytique

	0	30	60	90	120	150	180
Conductivité (µs)	36.4	38.8	42.4	48.1	59.2	68.9	77.6
pH	10.2	9.65	9.39	9.16	8.9	8.55	8.09
C (NO ₃ ⁻) mg/L	2.6	3.99	6.28	8.75	10.85	12.25	12.92
C (NO ₂ ⁻) mg/L	1.12	2.38	4.57	6.88	8.96	10.34	10.98

Tableaux 33 : évolution de la conductivité, pH et concentration des nitrates et nitrites pendant la dégradation des DETA par le procédé US/UV

	0	30	60	90	120	150	180

Annexes

Conductivité (µs)	38.2	42.8	64.1	69.9	72.2	82.6	88.1
pH	10.2	9.84	9.55	9.07	8.68	8.22	8.11
C (NO ₃ ⁻) mg/L	1.98	4.34	7.36	11.07	13.01	15.47	18.24
C (NO ₂ ⁻) mg/L	0.38	2.87	6.01	10.2	12.96	15.26	19.87

Tableaux 34 : évolution de la conductivité, pH et concentration des nitrates et nitrites pendant la dégradation des DETA par le procédé photocatalytique avec [TiO₂]=0.05g/L.

	0	30	60	90	120	150	180
Conductivité (µs)	36.1	39.8	44.4	54.1	69.2	77.9	84.6
pH	10.2	9.57	9.16	9.01	6.82	5.69	5.28
C (NO ₃ ⁻) mg/L	2.17	5.6	7.77	9.99	12.48	12.14	12.99
C (NO ₂ ⁻) mg/L	2.15	3.78	5.67	8.04	10.02	9.67	9.67

Tableaux 35: évolution de la conductivité, pH et concentration des nitrates et nitrites pendant la dégradation des DETA par le procédé UV/US/H₂O₂.

	0	30	60	90	120	150	180
Conductivité (µs)	44.5	61.8	69.2	79.8	80	86.2	86.8
pH	10.2	9.34	8.51	7.67	7.49	7.35	7.51
C (NO ₃ ⁻) mg/L	3.1	13.28	14.96	17.11	18.83	20.24	21.44
C (NO ₂ ⁻) mg/L	1.76	11.42	14.01	16.53	18.3	20.18	21.49

Tableaux 36: évolution de la conductivité, pH et concentration des nitrates et nitrites pendant la dégradation des DETA par le procédé US.

	0	30	60	90	120	150	180
Conductivité (µs)	47	48.6	57.7	66	77.6	83.1	89.7
pH	10.2	9.43	9.03	8.75	8.36	8.07	7.71
C (NO ₃ ⁻) mg/L	3.35	5.57	6.73	8.23	9.76	11.38	13.08
C (NO ₂ ⁻) mg/L	2.17	4.39	6.32	8.37	10.51	12.51	15.08

RESUME

La diéthylènetriamine (DETA) est une amine utilisée dans la fabrication du papier, des textiles, des résines et dans l'industrie pétrolière. C'est également un intermédiaire de synthèse. Cette substance pénètre dans l'environnement par les eaux usées et agricoles ce qui entraîne des problèmes écologiques et sanitaires tels que: l'écotoxicité, méthémoglobinémie, immunotoxicité, etc....

Ce travail consiste en l'étude de l'élimination du DETA par des procédés d'oxydation avancée à savoir: la photolyse directe, la photolyse de peroxyde d'hydrogène, photocatalyse hétérogène et les ultrasons.

L'élimination du DETA a été suivie par spectrophotométrie UV/Vis). Les résultats trouvés montrent que le meilleur procédé d'oxydation utilisé est celui d'UV/H₂O₂.

Mots clés: diéthylènetriamine, amine dégradation du DETA.

ABSTRACT

Diethylenetriamine (DETA) is an amine used in manufacture of paper, the textiles, the resins and in oil industry. It is also an intermediary of synthesis. This substance enters the environment by industrial and agricultural waste waters which enters ecological problems as: ecotoxicity, carcinogenic..., methemoglobinemia, etc....

This work consists of the study of the elimination of the DETA by advanced oxidation processes Advanced such as : the direct photolysis, the hydrogen peroxide photolysis, heterogeneous photocatalysis and ultrasounds.

The elimination of the DETA was followed by UV/Vis spectrophotometry. The found results show that the best process of oxidation used is UV/H₂O₂.

Key words: diethylenetriamine, amine degradation of the DETA.

المخلص

diéthylènetriamine أمين يستعمل في صناعة الورق و صناعة الأنسجة و في الصناعة البترولية.

تدخل هذه المادة المحيط من طريق مياه الصرف الصحي و الزراعي الذي يولد بدوره مشاكل بيئية و صحية.

الغرض من هذا العمل هو دراسة تدهور هذه المادة عن طريق عمليات الأكسدة المتقدمة تتبع و هذه العملية بجهاز القياس الطيفي أثبتت

النتائج المحصل عليها ان الطريقة المثلى لأكسدة هي UV/H₂O₂.

كلمات المفتاح: تدهور diéthylènetriamine, AOP.