



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

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

-Departement De Chimie-

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)



Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Chimie

Option: Chimie Inorganique et environnement

Par

M^{me} KERZABI Yasmine

Thème

Dégradation du Triéthylènetétramine par Photolyse et
Photocatalyse en Solution Aqueuse

Soutenu le 15 /06/ 2015 , Devant le jury composé de :

Président :	M ^r BENGUELLA Belkacem	Maitre de Conférences	Université de Tlemcen
Examinatrice :	M ^{elle} MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen
Rapporteur :	M ^r GUENFOUD Fouad	Maitre Assistant	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2014/2015

Remerciement

Ce travail de mémoire a été effectué au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement LCIE de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

*Je tiens à dire un grand merci au **Pr MOKHTARI Malika** directrice du laboratoire de chimie inorganique et environnement LCIE d'avoir accepté à m'accueillir au sein de son laboratoire, ainsi que pour ces précieux conseils et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes sincères gratitude à Monsieur **GUENFOUD Fouad**, Maitre assistant à l'université de Tlemcen pour m'avoir encadré et dirigé tout au long de ce travail ainsi que pour les discussions enrichissantes. Merci pour ses conseils, ses orientations, sa disponibilité et ses encouragements.*

*Je tiens à remercier Monsieur **BENGUELLA Belkacem**, Maitre de conférences à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury et d'examiner ce travail.*

J'exprime mes sincères remerciements à toute l'équipe de formation du laboratoire LCIE de leur bien vaillance à nous transmettre le maximum de leurs connaissances.

*Je remercie également, Madame **GUETTAIA Djalila** de son aide et ses conseils, Monsieur **BOUZIANI Mohammed** pour sa disponibilité durant la réalisation de ce travail ainsi que toute l'équipe du laboratoire LCIE*

✍️ KERZABI Yasmine



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------------	----

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie A : Procédés d'oxydation avancée(AOP

I. Introduction	03
II. Réactivité et mécanisme d'action des radicaux OH [•]	04
III. Principaux procédés d'oxydation avancés.....	04
III.1 Procédés photochimiques.....	05
III.1.1 Photolyse de l'eau UV/H ₂ O.....	05
III.1.2 Photolyse du peroxyde d'oxygène (UV/H ₂ O ₂).....	06
III.1.3 Photocatalyse hétérogène (UV/semi-conducteur).....	06
III.1.3.1 Pourquoi le dioxyde de titane ?.....	08
III.2 Procédés non photochimiques	09
III.2.1 Sonolyse.....	09
III.2.1.1 Principe.....	09

Partie B : Aperçu général sur les amines

I. Introduction.....	12
II. Généralité sur les amines.....	12
III. Structure et propriétés physiques des amines aliphatiques.....	13
IV. Propriétés chimiques des amines aliphatiques.....	13
IV.1 Acidité des amines.....	14
IV.2 Basicité des amines.....	15
IV.3 Complexation.....	15
V. Etat naturel des amines.....	16
VI. Aperçu général sur la triéthylènetétramine TETA.....	16
VI.1 Les différentes applications du TETA.....	16
VII. Toxicité du TETA.....	18

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

I. Produits chimiques.....	19
I.1 Réactifs.....	19
I.2 Propriétés physico-chimiques de TETA.....	20
I.3 Préparation des solutions du polluant TETA.....	21
II. Les dispositifs expérimentaux.....	22
II.1 Réacteur photochimique.....	22
II.2 Réacteur sonochimique.....	23
III. Méthodes d'analyse.....	25
III.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	25
III.1 Mesure du pH.....	28
III.1 Mesure de la conductivité.....	26
IV. Détermination de la concentration de TETA pendant la dégradation.....	27
V. Mesure des nitrates et nitrites.....	29

CHAPITRE II

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Photolyse directe de TETA.....	31
I.1 Aspect cinétique de la photolyse de TETA.....	33
I.2 Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	34
II. Photolyse assistée directe de TETA (UV/H ₂ O ₂).....	36
II.1 Effet du rapport $R=[H_2O_2]/[TETA]$	37
III. Dégradation photocatalytique hétérogène de TETA (UV/TiO ₂).....	39
III.1 Effet de la concentration du photocatalyseur.....	39
III.2 Effet de la forme géométrique de l'oxyde de titane.....	42
IV. Dégradation du TETA par les Ultrasons.....	43
IV.1 Caractérisation du réacteur ultrasonore.....	43
IV.1.1 Méthode calorimétrique.....	43

IV.1.2 Dosimétrie.....	45
a. Dosimétrie KI.....	45
b. Dosimétrie de Frick.....	47
IV.2 Dégradation sonochimique de TETA.....	48
IV.2.1 Effet du pH	43
IV.2.1 Effet de la puissance	43
IV.3 Couplage US/H ₂ O ₂	50
IV.3.1 Effet de l'addition de H ₂ O ₂ à différentes concentrations.....	50
IV.3.2 Comparaison entre les procédés US,US/UV et US/UV/H ₂ O ₂	51
CONCLUSION GENERALE	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	53

Liste des Figures

Figure I.1	La forme anion et la forme radical de l'hydroxyle.....	04
Figure I.2	Les principaux procédés d'oxydation avancés (AOP).....	05
Figure I.3	Principe de la photocatalyse.....	08
Figure I.4	Réactions impliquées et espèces radicalaires formées durant un processus sonochimique.....	10
Figure I.5	Dynamique d'une microbulle soumise à une cavitation.....	10
Figure I.6	Structure de TETA.....	16
Figure II.1	Réacteur utilisé dans les dégradations photochimique.....	23
Figure II.2	Réacteur utilisé dans les dégradations sonochimique.....	24
Figure II.2	Céramique 500 kHz vue de dessus.....	24
Figure II.3	Un spectrophotomètre UV-Visible.....	26
Figure II.4	Complexe TETA/Cu ²⁺	27
Figure II.5	Spectre de TETA complexé avec le cuivre.....	28
Figure II.6	Courbe d'étalonnage du complexe TETA/Cu ²⁺	28
Figure II.7	Courbe d'étalonnage obtenu pour le dosage des nitrates par UV-Visible.....	29
Figure II.8	Courbe d'étalonnage obtenu pour le dosage des nitrites par UV-Visible.....	29
Figure III.1	Photolyse directe d'une solution de TETA.....	31
Figure III.2	<i>Evolution du pH et la conductivité</i> au cours de la dégradation photolytique d'une solution de TETA.....	32
Figure III.3	Formation de nitrates et de nitrites au cours de la dégradation photolytique d'une solution de TETA.....	32
Figure III.4	Cinétique de disparition de TETA (20 mg.L ⁻¹) en photolyse directe.....	34
Figure III.5	Influence de la longueur d'onde d'irradiation et l'intensité lumineuse sur la cinétique de dégradation du TETA (20 ppm) par photolyse directe à pH libre.....	35
Figure III.6	Evolution du pH et la conductivité au cours de la dégradation photolytique d'une solution de TETA avec deux lampes UV de 254 nm.....	35
Figure III.7	Formation de nitrates et de nitrites au cours de la dégradation photolytique d'une solution de TETA par une et deux lampes UV artificielles de 254 nm.....	36
Figure III.8	Effet du rapport R= [H ₂ O ₂]/[TETA] sur la dégradation de TETA par le procédés UV/H ₂ O ₂	38

Liste des Tableaux

Tableau I.1 :	Comparaison des procédés d'oxydation avancée	11
Tableau I.2 :	Structure et pKa des principales amines.....	14
Tableau I.3 :	Les principaux dangers de TETA	18
Tableau II.1 :	Fournisseurs et pureté des réactifs utilisés.....	19
Tableau II.2 :	Propriétés physico-chimiques du TETA.....	20
Tableau III.1 :	Les rendements de dégradation de TETA par le procédés en fonction de $R = [H_2O_2]/[TETA]$	37
Tableau III.2 :	Rendements de dégradation du TETA par le procédé photocatalytique hétérogène en fonction du $[TiO_2]$ anatase ($t=180$ mn).....	39
Tableau III.3 :	Rendement de dégradation du TETA par le procédé photocatalytique hétérogène utilisant les deux formes cristallines (anatase et degussa P25) en fonction du $[TiO_2]$ anatase ($t=180$ mn).....	42



Introduction

Générale

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Toutefois l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige que ces eaux respectent les législations en vigueur.

Certains de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader, d'autres parviennent à se dégrader partiellement, mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ.

L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficace capable de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les procédés d'oxydation avancés (AOP) apparaissent comme des procédés de choix, car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Contrairement aux procédés conventionnels et classiques (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse

Ce travail a pour objectif d'étudier l'efficacité des procédés d'oxydation avancée dans le traitement d'une eau contaminé par la Triéthylènetétramine abrégée par TETA.

Ce polluant est notamment utilisé comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique et pharmaceutique et comme composant ou additif dans la fabrication des carburants, agents de nettoyage, savons, pesticides et agent de tannage du cuir. Ce produit présente plusieurs risques pour la santé. Il est corrosif, irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires et provoque des allergies cutanées et respiratoires.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Au premier chapitre, une synthèse bibliographique, subdivisée en deux grandes parties, en l'occurrence :

Partie A : une généralité sur les Procédés d'Oxydation Avancés (réactivité des radicaux hydroxyles, le principe de la photolyse de l'eau, la photolyse du peroxyde d'hydrogène, la photocatalyse hétérogène et la sonolyse).

Partie B : Aperçu général sur les amines et sur le polluant TETA.

Dans le second chapitre, consacré aux techniques expérimentales, nous décrivons les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, les dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

Nous nous concentrons dans le troisième chapitre résultats et discussion sur la dégradation de TETA par les procédés suivants: la photolyse, la photolyse assistée par H₂O₂, la photocatalyse, la sonolyse et la sonophotolyse. L'effet des paramètres (effet de la longueur d'onde de la lampe, effet de l'intensité lumineuse, effet du rapport [H₂O₂] / [TETA], effet du pH, effet de la concentration du TiO₂, la géométrie du semi- conducteur, effet de la puissance du générateur à ultrasons) ont été étudié.

Enfin, ce mémoire est clôturé par une conclusion qui rassemble l'essentiel des résultats obtenus.

L'originalité de ce travail et d'après les recherches bibliographiques effectuées, nous n'avons trouvé aucune publication traite la dégradation de TETA par les procédés d'oxydation avancée.

CHAPITRE I

Partie A :

Procédés d'oxydation avancée(AOP)

Partie A : Procédés d'oxydation avancée (AOP)

I. Introduction

La production industrielle apporte des produits, des services et des emplois à l'économie, mais elle est également une source importante de pollution et de déchets. Les polluants organiques persistants comptent parmi les produits industriels les plus dangereux rejetés chaque année par l'homme et affectent périlleusement l'environnement. Ces polluants ont, en plus, la particularité d'être persistants. « Plus ils restent dans l'environnement, plus ils se concentrent. On appelle cela la bioaccumulation ».

Durant les dernières décennies, de très nombreux procédés d'oxydation avancée (AOP) ont été étudiés à l'échelle laboratoire (mécanismes réactionnels, étude cinétique...) ou à l'échelle pilote (étude de faisabilité, évaluation technico-économique...)[1-2].

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle, les réactions prépondérantes intervenant dans les procédés de photolyse, photocatalyse et la sonolyse.

Les AOP ont été définis, en 1987, par Glaz [3] comme : « *des procédés de traitement des eaux sous les conditions ambiantes de température et de pression, générant des radicaux très réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau* ».

Dans les eaux en cours de traitement, les procédés d'oxydation avancée sont une source de production des radicaux libres hautement réactifs et plus particulièrement le radical hydroxyle HO[•]. Ces radicaux ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- Ne pas induire de pollution secondaire,
- Ne pas être toxiques,
- Ne pas être corrosifs pour les équipements,
- Etre le plus rentables possible,
- Etre relativement simple à manipuler.

II. Réactivité et mécanisme d'action des radicaux HO•

Le radical hydroxyle HO• est la forme neutre de l'anion hydroxyde (Figure 1).

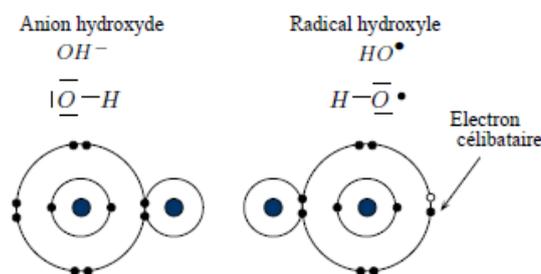
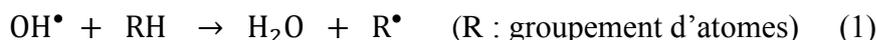


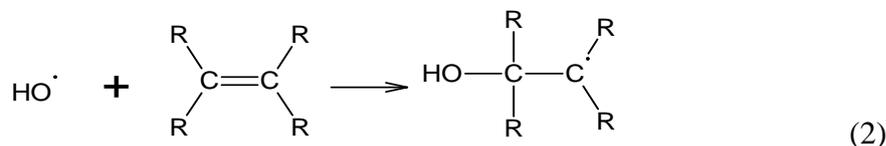
Figure 1 : la forme anion et la forme radical de l'hydroxyle

C'est un oxydant très réactif mais non sélectif. Il possède un pouvoir oxydant trop élevé parmi ceux qui sont basés sur l'oxygène ($E^\circ=2,7$ V/EHS [4]). La réaction du radical HO• sur les composés organiques et minéraux peut se faire selon les trois modes suivants :

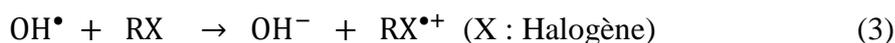
- ❖ L'arrachement d'un atome d'hydrogène (Réaction 1)



- ❖ L'addition du radical au composé pour former un radical organique (Réaction 2)



- ❖ Le transfert d'électron (Réaction 3)



Dans ce mode, le radical hydroxyle est réduit en anion hydroxyde par un substrat organique. Ce type de réaction est possible lorsque les réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène ou d'addition électrophile sont empêchées par un encombrement stérique ou par la présence de plusieurs substitutions halogénées.

III. Principaux procédés d'oxydation avancés

Les AOP offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. La figure 2 présente une classification facile des AOP en distinguant les procédés photochimiques et les procédés non photochimiques.

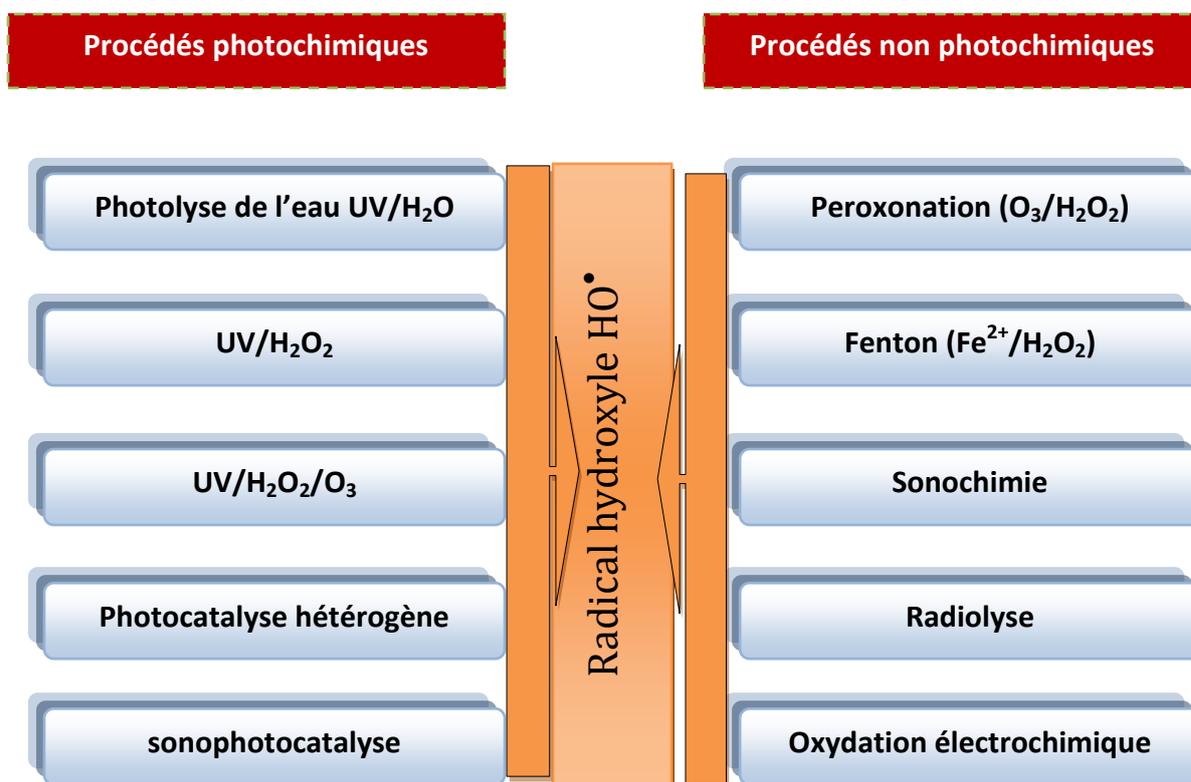


Figure 2 : Les principaux procédés d'oxydation avancés (AOP)

III.1 Procédés photochimiques :

La dégradation des polluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessitent une source artificielle de rayonnement (généralement des lampes à haute pression de mercure) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [5-9]. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante.

III.1.1 Photolyse de l'eau UV/H₂O

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la matrice 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, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés organiques [10].

III.1.2 Photolyse du peroxyde d'oxygène (UV/H₂O₂)

La photolyse de H₂O₂ (système UV/H₂O₂) est intéressante, car relativement peu coûteux comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle [11-14]. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H₂O₂ reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV [15]. Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm (λ_{\max} étant égale à 254 nm) provoquent la décomposition de H₂O₂, ce qui génère de radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux \bullet OH formés par photon absorbé (Réaction 4) [14].



En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène donne naissance à un équilibre acido-basique caractérisé par pKa = 11,6 (Réaction 5).

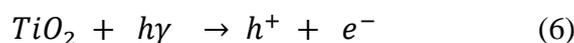


Lorsque le pH est inférieur au pKa, la forme moléculaire H₂O₂ est prédominante. Par contre à des pH supérieurs, c'est la forme anionique HO₂⁻ qui prédomine.

La production rapide de radicaux \bullet OH permet d'initier des mécanismes radicalaires. Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux \bullet OH. Ainsi, la vitesse de l'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène. Mais ce procédé est pénalisé par un très faible coefficient d'absorption de H₂O₂ ($\epsilon = 18.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ au λ_{\max}), ce qui diminue son efficacité [13].

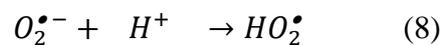
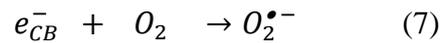
III.1.3 Photocatalyse hétérogène (UV/semi-conducteur)

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) qui est remplie à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydo-réducteur est créé (Réaction 6) [16].

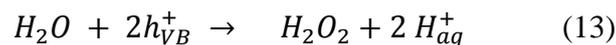
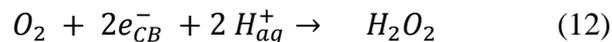
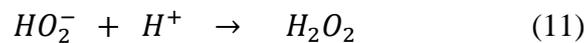
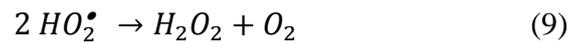


La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des e^- de la bande de conduction par un accepteur adéquat via un transfert inter-faciale et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur adsorbé (figure 3).

L'oxygène moléculaire O_2 étant l'accepteur d'électrons les plus probables (Réaction 7), il peut être réduit en radical anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ ou, selon le pH, en sa forme protonée, le radical hydroperoxyde HO_2^{\bullet} ($pK_a = 4,7$) (Réaction 8).



Ces radicaux sont moins réactifs que le radical HO^{\bullet} vis-à-vis des composés organiques. Néanmoins, ils peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée, H_2O_2 , ou encore le radical hydroxyle HO^{\bullet} par des réductions successives (Réaction 9-16).



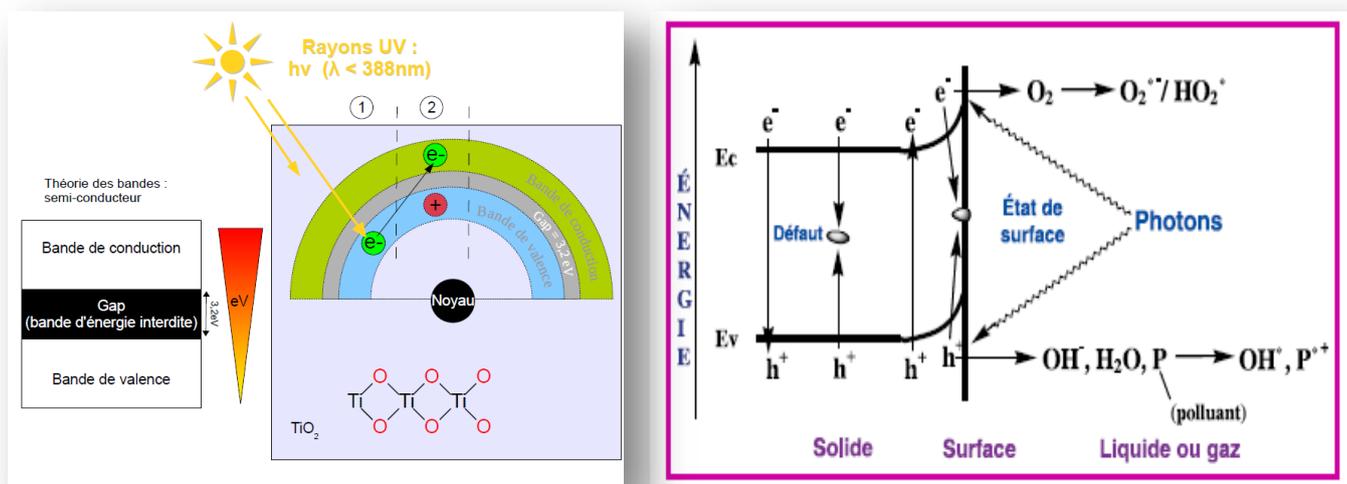


Figure 3 : Principe de la photocatalyse

III.1.3.1 Pourquoi le dioxyde de titane ?

Toutes les applications actuelles de la photocatalyse emploient TiO_2 comme semi-conducteur pour plusieurs raisons. Le dioxyde de titane, sous ses formes commerciales courantes, n'est pas toxique (mis à part les réserves récentes concernant l'emploi de nanoparticules) et, du fait de sa photo-stabilité dans l'air et dans l'eau, ne libère pas d'éléments toxiques. Comme le titane est un élément relativement abondant, le coût de TiO_2 n'est pas trop élevé, du moins pour certaines applications. La forme cristallographique la plus largement utilisée est la forme anatase, car le TiO_2 de structure rutile (bien que présentant une valeur de bande interdite plus faible permettant d'absorber la lumière dans le début du spectre visible) est notablement moins actif [17]. La composition commerciale la plus efficace actuellement est le TiO_2 Degussa P25 (80 % anatase, 20 % rutile) [18].

D'autres semi-conducteurs ont été aussi testés, en particulier ZnO [19]. CdS [20] et GaP [21] ont l'avantage d'absorber, par rapport au TiO_2 , une fraction plus importante du spectre solaire. Malheureusement, ces semi-conducteurs sont dégradés pendant le processus photocatalytique. Le TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non-toxicité et son faible coût présentent par ailleurs des avantages considérables.

III.2 Procédés non photochimiques :

III.2.1 Sonolyse:

Depuis quinze ans, la sonochimie a connu un regain d'intérêt. En effet, il a été montré que certaines réactions chimiques classiques étaient accélérées par les ultrasons et que des espèces radicalaires étaient formées. L'application des ondes ultrasonores à la destruction de composés toxiques apparaît comme une nouvelle méthode de dépollution des eaux usées.

III.2.1.1 Principe

La sonolyse est une nouvelle technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation d'ultrasons dans l'eau conduit à la formation de microbulles de cavitation. A l'intérieur de ces microbulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression (la température peut alors atteindre 5000 K et la pression s'élever à plusieurs centaines d'atmosphères (hot spot)) qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production de radicaux OH^\bullet , HO_2^\bullet ,... etc (Figure 5). Ce phénomène qui se produit à la fin du processus de cavitation acoustique - formation, croissance et enfin implosion des microbulles permet ainsi la formation de nombreux radicaux qui en présence d'espèces organiques favorise des réactions secondaires et notamment leur oxydation. Trois régions existent alors au sein de l'échantillon irradié par US (figure 4) [22-23]:

* à l'intérieur de la bulle (phase gazeuse), les composés volatils et/ou hydrophobes sont dégradés par pyrolyse ; les OH^\bullet générés, prennent également part au processus de dégradation de ces molécules ;

* à l'interface bulle-liquide, ce sont principalement les radicaux hydroxyles qui joueront un rôle dans la dégradation ;

* au sein de la matrice liquide, la migration des espèces radicalaires induit également quelques réactions sonochimiques.

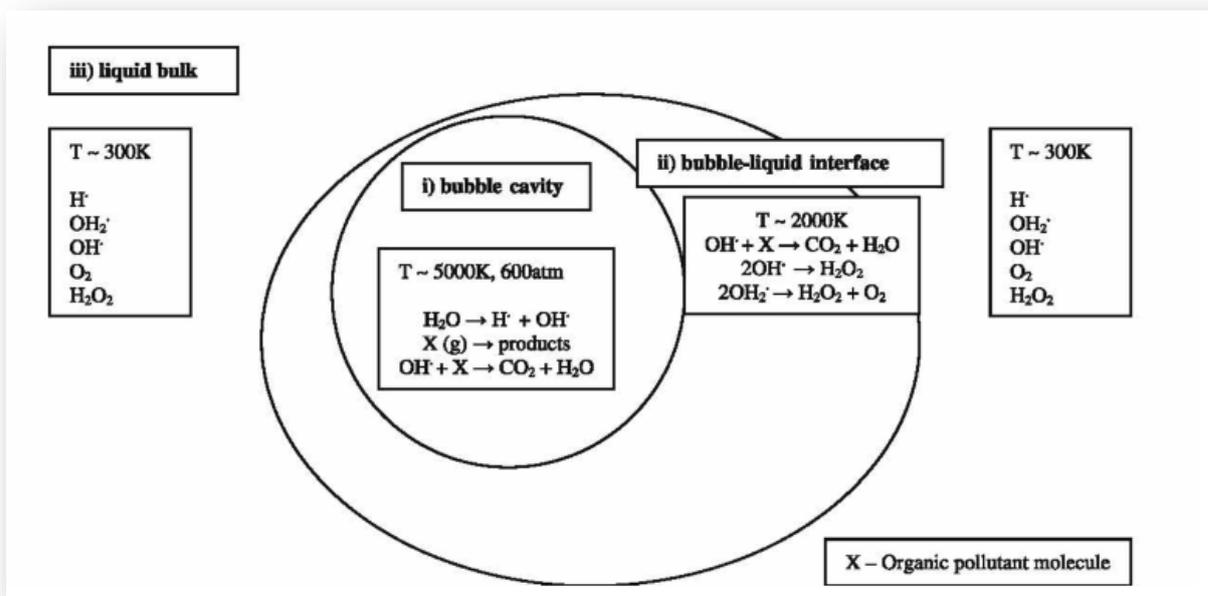


Figure 4 : Réactions impliquées et espèces radicalaires formées durant un processus sonochimique

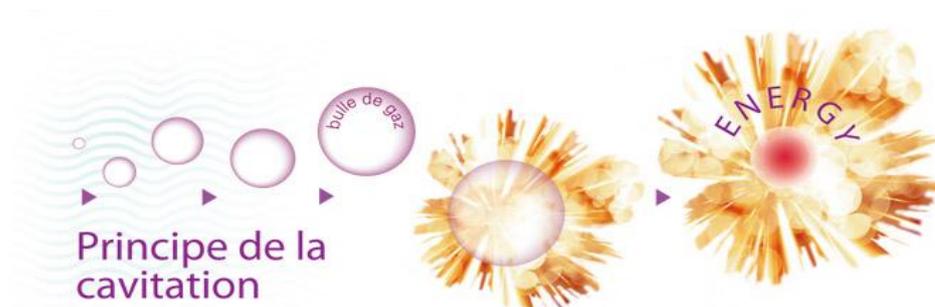


Figure 5 : Dynamique d'une microbulle soumise à une cavitation

IV. Comparaison des AOP

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. L'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et de la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du AOP employé. Le tableau 1 représente les principaux avantages et inconvénients des procédés AOP.

Tableau 1 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée

Procédé	Avantages	Inconvénients
UV seule	<ul style="list-style-type: none"> • Elimination des polluants; sans production des boues 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement de base relativement élevé; formation de sous produits. • Efficacité et durée de vie de la lampe limitée
H₂O₂/UV	<ul style="list-style-type: none"> • Source directe de radicaux hydroxyles 	<ul style="list-style-type: none"> • Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ • Efficacité et durée de vie de la lampe limitée • Coefficient d'absorption H₂O₂ faible • Eaux usées troubles posent des problèmes • Production de sous-produits inconnus.
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> • Installation simple • Dégradation efficace des composés organiques • Pas d'additif chimique. • TiO₂ synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. • Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction • Colmatage des filtres • Efficacité et durée de vie de la lampe limitée • Eaux usées troubles posent des problèmes.
Sonochimie	<ul style="list-style-type: none"> • Destruction complètement ou conversion des composés organiques. • Pas des produits chimiques utilisés 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible efficacité de dégradation. • Procédé coûteux. • Pression et température élevées.

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

Partie B :

Généralité sur les amines

Partie B : Généralité sur les amines

I. Introduction

Les amines et leurs dérivés sont des fonctions importantes dans divers produits naturels et cibles synthétiques artificielles. En raison de ses propriétés biologiques uniques, la partie d'amine a joué un rôle central dans la chimiothérapie de nombreuses maladies. Les amines les plus légères (Aliphatiques) sont employées en tant qu'intermédiaires organiques pour la synthèse des médicaments, bactéricides, herbicides, accélérateurs en caoutchouc, inhibiteurs de corrosion et des agents tensio-actifs, considérant leurs applications significatives dans les domaines de la chimie organique médicinale, bio-organique, industrielle et synthétique.

II. Généralité sur les amines

Découvertes par Wurtz en 1849, les amines furent initialement appelées alcaloïdes artificiels. Ce sont des composés organiques azotés, dérivant de l'ammoniaque par remplacement d'un, de deux ou de trois atomes d'hydrogène par autant de groupes hydrocarbonés (alkyl, aryl) et désignés respectivement par amine primaire, secondaire ou tertiaire. Les arylamines, dont l'aniline est le représentant le plus simple, ont une importance pratique considérable pour la synthèse de médicaments, de colorants et d'autres dérivés aromatiques; les alkylamines n'ont que des débouchés limités dans l'industrie pharmaceutique. Par contre, plusieurs diamines aliphatiques sont à la base de fibres textiles de haute qualité (nylons).

La classe de l'amine est relative au degré de substitution de l'azote et non (comme dans le cas des alcools) à celui du carbone qui porte la fonction.

Si la fonction amine est fréquente dans de nombreuses espèces d'importance biologique fondamentale, il s'agit presque toujours de composés à fonction mixte, les plus importants étant les acides aminés et les alcaloïdes. En revanche, les amines naturelles, à fonction simple, sont exceptionnelles; on peut citer la présence de triméthylamine $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ parmi les produits de putréfaction de la chair des poissons, celle de l'ion tétraméthylammonium $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ dans les vinasses de betteraves.

III. Structure et propriétés physiques des amines aliphatiques

III.1 Structure

La structure électronique des amines aliphatiques est assez analogue à celle des alcools et des éthers; les liaisons s'unissant l'azote au reste de la molécule sont polarisées par suite de l'électronégativité de l'azote sp^3 , supérieure à celle du carbone sp^3 et de l'hydrogène; cette polarisation est toutefois inférieure à celle des dérivés oxygénés. Elle entraîne, pour les amines primaires et secondaires, l'existence d'associations intermoléculaires par liaisons hydrogène, dont les conséquences sont de même nature, mais d'intensité plus faible, que pour les alcools: élévation de la température d'ébullition par rapport à celle des alcanes de même chaîne; solubilité dans l'eau des premiers termes. Les amines primaires et secondaires présentent des bandes d'absorption infrarouge propres aux fréquences d'élongation NH libre ($3\ 500-3\ 300\text{ cm}^{-1}$) et NH associé ($3\ 100\text{ cm}^{-1}$).

III.2 Propriétés physiques

- Aux conditions normales, les amines simples, ne dépassant pas 3 carbones, sont des gaz les autres sont des solides ou liquides.
- Les amines simples sont très solubles dans l'eau, mais celles qui sont présentant un nombre important d'atomes de carbone sont peu solubles dans l'eau.
- Les amines sont solubles dans les solvants organiques.
- La température d'ébullition des amines augmente avec le nombre d'atomes de carbone.

IV. Propriétés chimiques des amines aliphatiques

La chimie des trois classes d'amines est caractérisée par la présence, sur l'atome d'azote, d'un doublet non partagé qui confère à la molécule des propriétés basiques et une réactivité nucléophile. Les amines primaires et secondaires présentent en outre une réactivité particulière, liée à la présence d'un atome d'hydrogène acide sur le groupe fonctionnel. Ces propriétés sont qualitativement voisines de celles des alcools mais d'intensité différente: les amines sont plus basiques et plus nucléophiles. Les amines primaires, avec deux atomes d'hydrogène sur l'azote, ont quelques réactions spécifiques.

Au sens de Bronsted, les amines peuvent a priori avoir à la fois un caractère *basique* (accepteur de proton) grâce à leur doublet libre sur N, et un caractère *acide* (donneur de

proton) si elles possèdent au moins un hydrogène H lié à l'azote N; la polarisation de la liaison N-H doit, en effet, conférer une certaine labilité à cet hydrogène. Le tableau 2 représente le pK_a des différentes amines.

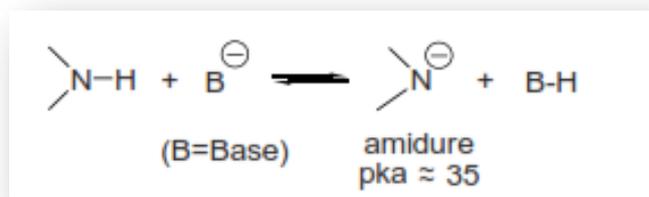
Tableau 2 : Structure et pK_a des principales amines

Formule	Nom	pK_{a1}	pK_{a2}
$(C_2H_5)_2NH$	Diéthylamine	11,1	-
$(CH_3)_2NH$	Diméthylamine	10,7	-
$(CH_3)_3N$	Propylamine	9,8	-
CH_3NH_2	Méthylamine	10,6	-
$(C_2H_5)_3N$	Triéthylamine	10,6	-
$NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	Ethylenediamine	7,56	10,71

IV.1 Acidité des amines

La liaison N-H étant polarisée, elle peut se rompre pour libérer un proton. Ainsi, les amines primaire et secondaire sont faiblement acides.

Les anions obtenus sont appelés amidures et sont des bases très fortes (pK_a autour de 35) et de bons nucléophiles (Réaction 17). Les amines peuvent être déprotonées en milieu non aqueux par des bases très fortes telles que le butyllithium ($nBuLi$). On prépare ainsi plusieurs bases lithiées, par exemple le diisopropylamidure de lithium $(iPr)_2N^-Li^+$, noté traditionnellement LDA.

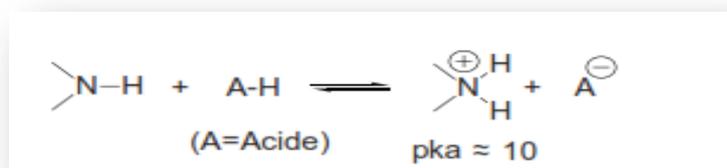


(17)

IV.2 Basicité des amines

Le doublet libre de l'atome d'azote confère aux amines des propriétés basiques. Plus l'amine est substituée par des groupements électrodonneurs + I, plus elle est basique (Réaction 18).

L'ordre de réactivité des amines en tant que bases est le suivant : $R_2NH > RNH_2 > R_3N > NH_3$ (les amines tertiaires plus encombrées sont en général légèrement moins basiques). D'autre part, la basicité des amines aliphatiques est plus importante que celle des amines aromatiques, où le doublet de l'azote peut se délocaliser et donc être moins disponible. L'acide conjugué obtenu est un sel d'ammonium quaternaire (pKa autour de 10-12).



(18)

IV.3 Complexation

Les amines sont des bases de Lewis et, à ce titre, forment de nombreux complexes avec les ions métalliques des éléments de transition. Les amines simples sont des ligands comparables à l'ammoniaque. Une diamine comme l'éthylène diamine (diamino-1,2-éthane, symbolisée par én) possède deux points d'ancrage. C'est un ligand bidentate (en anglais bidentate.). L'augmentation très importante de la constante de stabilité observée quand on remplace l'ammoniac par l'éthylènediamine trouve son origine dans l'effet entropique [24].

V. Etat naturel des amines

La fonction amine est souvent présente dans des composés naturels, d'origine végétale ou animale, au sein de structures assez complexes, où elle est en outre associée à diverses autres fonctions. Les amines sont présentes dans de nombreux alcaloïdes, composés polycycliques et hétérocycliques d'origine végétale (caféine, cocaïne, morphine, nicotine, quinine, etc.), elle intervient de diverses façons dans les mécanismes fondamentaux de la vie: aminoacide constitutifs de protéines, bases azotées des acides nucléiques, neurotransmetteur

de l'influx nerveux entre les cellules cérébrales (acétylcholine, noradrénaline, etc.), régulation de la pression sanguine (adrénaline), mécanisme de la vision, etc.

VI. Aperçu général sur la triéthylènetétramine TETA

La Triéthylènetétramine ou La Trientine abrégée en TETA, un composé organique de quatre éthylèneamines (Figure 6). La TETA est un liquide huileux, avec une odeur semblable à de l'ammoniac. Le composé organique incolore est naturellement jusqu'à ce que l'objet d'oxydation à l'air, qui a un effet de jaunissement. Industries allant de l'asphalte pour la fabrication de textiles intègrent le composé corrosif pour ses propriétés de liaison et de chélation. Les médecins utilisent également TETA pour le traitement de la maladie de Wilson.

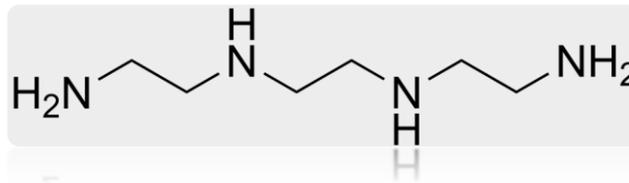


Figure 6 : Structure de TETA

VI.1 Les différentes applications du TETA

La réactivité et les utilisations de TETA sont semblables à ceux pour les polyamines relatifs éthylènediamine et diéthylènetriamine. La TETA est utilisé dans plusieurs domaines industriels, nous allons citer quelques applications dans ce qui suit :

- **Inhibiteur de corrosion :**

La TETA peut être utilisé comme inhibiteurs de corrosion dans des opérations de production de pétrole. La réaction de TETA avec des acides gras produit des amido- amines et des imidazolines substituées, qui sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans des opérations de production de pétrole.

- **Additifs pour carburants**

Un additif pour carburant est un produit destiné à améliorer le carburant auquel il est ajouté avant que celui-ci soit commercialisé. Il peut s'agir d'un produit destiné à augmenter l'indice d'octane d'une essence, à réduire la corrosion du moteur, lubrifier certaines pièces pour améliorer l'efficacité énergétique ou encore à rendre le moteur moins polluant. Les additifs pour carburants sont préparés généralement à partir des éthylènepolyamines telles que la diéthylènetriamine (DETA) et la Triéthylènetétramine (TETA).

- ***Purification des hydrocarbures***

Pour éliminer les petites concentrations de disulfure de carbone (CS_2) dans le but purifié les hydrocarbures, la triéthylènetétramine (TETA) et la tétraéthylènepentamine (TEPA), sont couramment utilisés.

- ***Résines polyamide***

Les résines de polyamide trouvent une large utilisation comme liants dans les encres d'impression pour l'application de flexogravure sur certains papiers, films et bandes de film et thermofusible, sensible à la pression, et les adhésifs de soudure à chaud pour le cuir, le papier, le plastique et le métal. Le principal type de résine de polyamide, en plus des résines liquides utilisées comme agents de durcissement époxy, on prépare généralement par la réaction de condensation de diamines avec des acides gras di- et polyfonctionnels. Polyamides thermoplastiques sont utilisés de manière similaire dans la formulation brillant, résistant à l'abrasion, les vernis de surimpression.

- ***TETA et la maladie de Wilson***

La maladie de Wilson est une maladie autosomique récessive caractérisée par une accumulation de cuivre en excès dans la cornée, le cerveau, le foie, les reins, les muscles, les os et les articulations. Le traitement consiste à augmenter l'excrétion urinaire et à diminuer l'absorption intestinale du cuivre [25]

La triéthylènetétramine (TETA) est un agent chélateur du cuivre utilisé dans la maladie de Wilson lorsque le traitement de référence à la D- pénicillamine n'est pas toléré par le malade [26].

VII. Toxicité du TETA

La TETA est un produit qui est absorbé par les voies respiratoires, la peau et les voies digestives, le tableau suivant résume les risques d'exposition à ce dernier :

Tableau 2 : Les principaux dangers du TETA

Voies d'expositions	Risques
Inhalation	Sensation de brûlure. Toux. Respiration difficile. Essoufflement. Mal de gorge. Symptômes d'effets retardés
Peau	Rougeur. Brûlures cutanées. Douleur. Ampoules. En cas d'exposition chronique il peut provoquer une dégénérescence du foie, congestion des reins et du cerveau
Yeux	Rougeur. Douleur. Perte de la vue. Brûlures profondes graves.
Ingestion	Douleurs abdominales. Sensation de brûlure. collapsus.



Partie

Expérimentale

I. PRODUITS CHIMIQUES

I.1 Réactifs

Les différents réactifs et produits chimiques utilisés au cours de cette étude à tous une haute pureté. Ils ont été utilisés sans aucune purification préalable.

Les différentes solutions ont été préparées à partir d'eau ultra pure. Cette eau est purifiée par l'ensemble Millipore Simplicity 185 fourni par la société MILLIPORE. Cette eau ultra pure présente une résistivité de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ et une teneur en carbone organique dissous inférieure à $0,1 \text{ mg C/L}$.

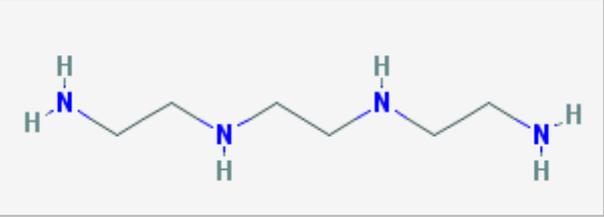
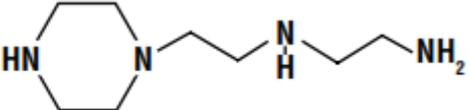
Tableau 1 : Fournisseurs et pureté des réactifs utilisés.

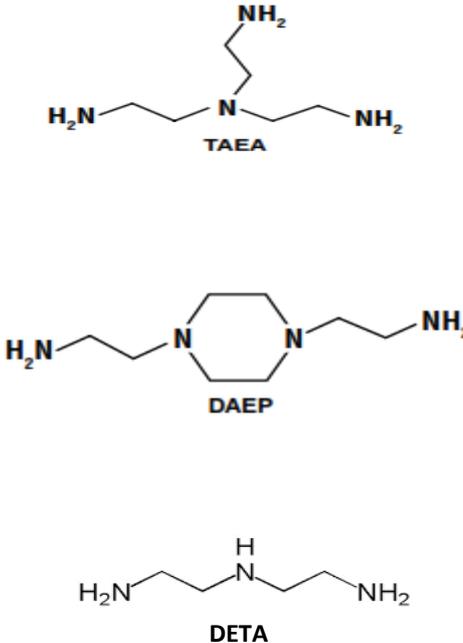
Produits	Formule brute	Provenance
Acide Sulfurique	H_2SO_4	Merck
Hydroxyde de Sodium	NaOH	Prolabo
Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) (30%)	H_2O_2	Merck
Oxyde de Titane (Anatase)	TiO_2	Riedel-de Haen
Oxyde de Titane (Degussa P25)	TiO_2	Riedel-de Haen
Sulfate de Cuivre	CuSO_4	Pharma
Sel de Mohr	$\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Prolabo
Chlorure de sodium	NaCl	Prolabo
Solution standard de nitrates (1000ppm)		Fluka
Solution standard de nitrites (1000ppm)		Fluka

I.2 Propriétés physico-chimiques de TETA

Les propriétés physico-chimiques du TETA sont regroupées dans le tableau 2

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du TETA

Nom	N'-[2-(2-aminoethylamino)ethyl]ethane-1,2-diamine
La formule chimique	C ₆ H ₁₈ N ₄
N° CAS	112-24-3
Structure chimique	
La masse molaire	146,23 g mol ⁻¹
Pureté du produit industriel	60%
densité	0,982 g mL ⁻¹
Point d'ébullition	266,6 °C
Point de fusion	12°C
Solubilité dans l'eau	100 % miscible
Tension de vapeur	< 0,01 mm de Hg (0,00133322 kPa) à 20 °C
Concentration a saturation	13,1578 ppm
Valeur de pH	10-11 (10g/L, H ₂ O, 20°C)
pKa	pKa ₁ = 3.32 pKa ₂ = 6.67 pKa ₃ =9.2 pKa ₄ = 9.92
Point d'éclair	143,33 °C
Pureté du produit industriel utilisé	60%
Les impuretés majeures : PEEDA (11-13%) : N,N'-bis-(2-aminoethyl)piperazine) TAEA (4-6%) : Tris-(2-aminoethyl)-	 Piperazinylethylethylenediamine (PEEDA)

<p>amine</p> <p>DAEP (10-13%) : N,N'-bis-(2-aminoethyl)piperazine</p> <p>DETA (< 3%) : diéthylènetriamine</p>	 <p>The image displays three chemical structures. The top structure is TAEA (N,N'-bis(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine), showing a central nitrogen atom bonded to two ethylamine chains and one aminoethyl chain. The middle structure is DAEP (N,N'-bis(2-aminoethyl)piperazine), showing a piperazine ring with two ethylamine chains attached to the nitrogen atoms. The bottom structure is DETA (diethylenetriamine), showing a central nitrogen atom bonded to three ethylamine chains.</p>
--	---

I.3 Préparation des solutions du polluant TETA

La solution mère du polluant TETA (60%) est préparée à la concentration de (1 g/l). Les solutions filles qui sont l'objet de la dégradation selon les procédés ont été obtenues par une dilution jusqu'à la concentration désirée (20 mg/L).

Le pH initial de la solution est ajusté soit par l'acide sulfurique (H_2SO_4) (0,1M) soit par l'hydroxyde de sodium (NaOH) (0,1M).

II. LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Dans ce travail, on s'est intéressé à la dégradation de la polyamine :Triéthylènetétramine (TETA) en solutions aqueuses par quatre procédés POA : la photolyse, la photocatalyse, dans un réacteur photochimique et la sonolyse et la sonophotolyse dans un réacteur sonochimique.

II.1 Réacteur photochimique

La dégradation de notre polluant organique (TETA) par les procédés photochimiques a été effectuée dans un réacteur en verre borosilicaté de capacité de 500 mL à double enveloppe pour maintenir la température constante. Le réacteur est placé sur une plaque d'agitation magnétique et la solution de TETA est homogénéisée à l'aide d'un barreau magnétique. Le volume de traitement est de 300 mL (Figure 1).Les échantillons ont été périodiquement prélevés pour analyse. Dans le cas de dégradation photocatalytique, les échantillons prélevés subissent une centrifugation (5000 tours/mn pendant 10 minutes) pour séparer les particules de TiO_2 de la solution.

L'illumination est fournie par une lampe à vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamps group type. La lampe possède une puissance nominale électrique de 25 W.

Cette lampe est immergée dans la solution, tout en étant protégée par une gaine de protection (un tube en quartz), afin d'éviter le contact direct avec la solution aqueuse. La raie la plus intense se situe dans l'UV, à une longueur d'onde voisine de 254 nm

Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis. La porte des lunettes de protection anti-UV est obligatoire pendant le traitement.

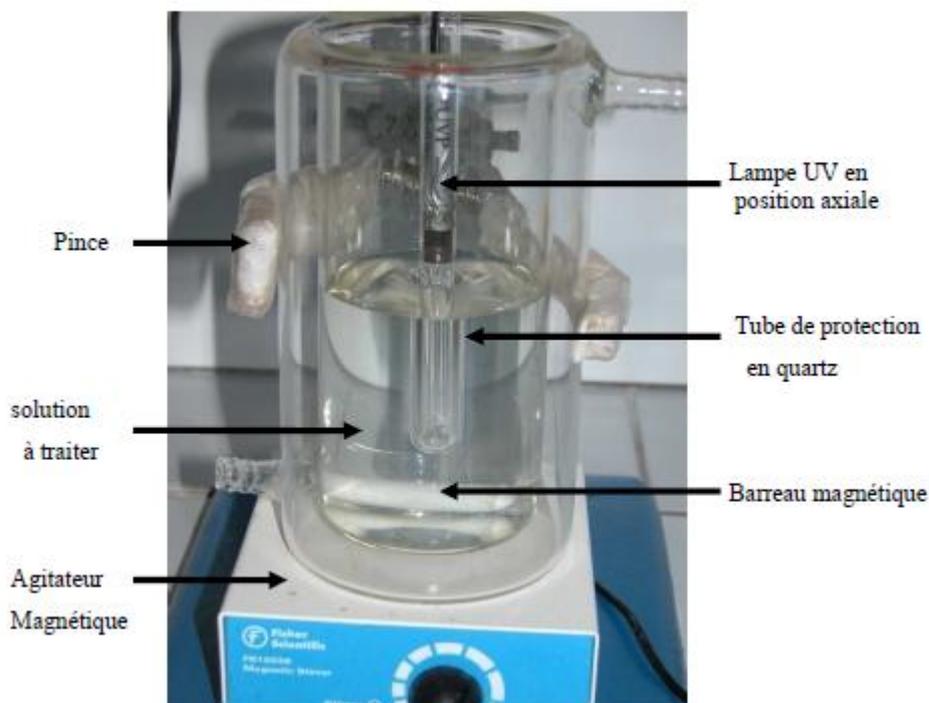


Figure 1: Réacteur utilisé dans les dégradations photochimiques

II.2 Réacteur sonochimique

Les études de dégradation ultrasonore ont été réalisées dans un réacteur cylindrique en pyrex à double enveloppe de capacité totale de 500 mL (Figure 2). Les ondes ultrasonores sont émises via un disque piézo-électrique (diamètre 4 cm) fixé à la base du réacteur (diamètre 5 cm) (figure 3).

Le système électrique est un générateur de haute fréquence (500 KHz) (Radiocom Systems ULV300A). La température de la solution est contrôlée par un thermocouple immergé dans la solution et maintenue constante à 20 ± 2 °C par un cryothermostat (Heto CB 8-30e). La puissance acoustique dissipée dans le réacteur a été estimée en utilisant la méthode calorimétrique standard. Les échantillons ont été périodiquement prélevés pour analyse.

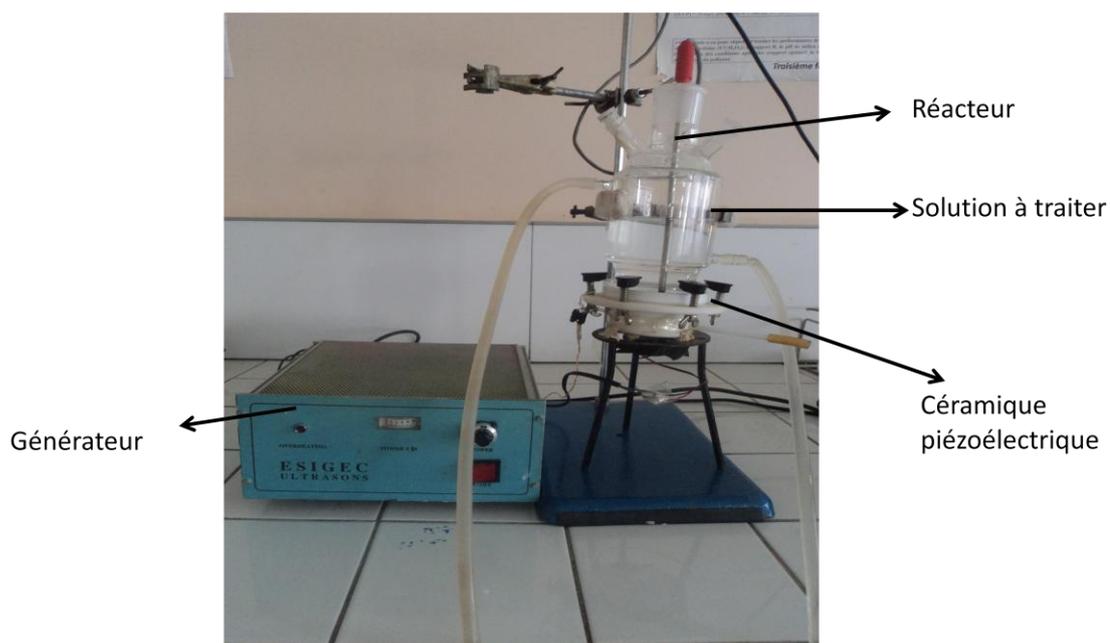


Figure 2 : Réacteur utilisé dans les dégradations sonochimique

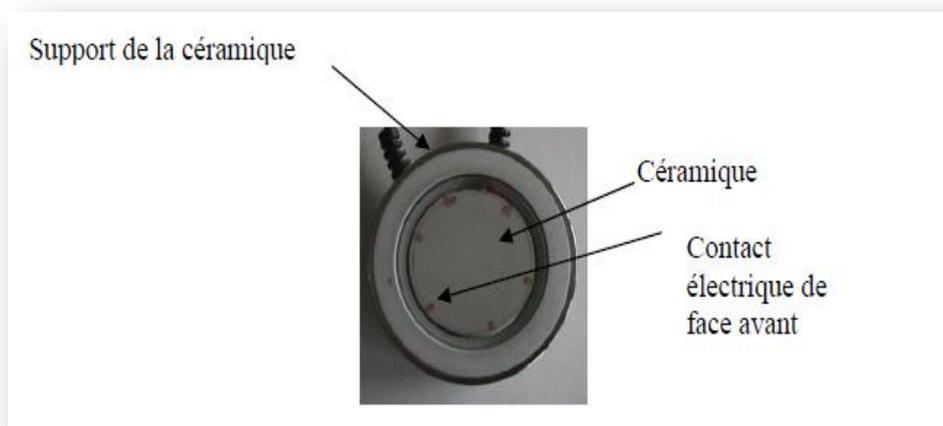


Figure 3 : Céramique 500 kHz vue de dessus

III. METHODES D'ANALYSE

III.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial.

La détermination de la concentration du polluant est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

$$A = \varepsilon l C \quad (19)$$

Avec:

A: Absorbance

ε : Coefficient de d'extinction spécifique du soluté (chromophore)

l: Epaisseur de la cellule optique

C: la concentration de soluté

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil (Lambada 25- Perkin Elmer), possédant une gamme spectrale de 190nm à 1100 nm. Une cellule en QUARTZ de 10mm a été employée (Figure 3).



Figure 3 : Un spectrophotomètre UV-Visible

III.2 Mesure du pH

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Adwa. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4,7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide sulfurique $H_2SO_4(10^{-1}M)$ et la soude $NaOH(10^{-1}M)$.

III.3 Mesure de la conductivité

La valeur de conductivité est un paramètre cumulé pour la concentration en ions d'une solution mesurée. Plus une solution contient de sel, d'acide ou de base, plus sa conductivité est élevée. L'unité de conductivité est S/m, souvent aussi S/cm.

La mesure de la conductivité des solutions au cours de la dégradation du polluant a été effectuée par un conductimètre de paillasse de marque Consort de précision de 1%, lecture 2 chiffres. L'étalonnage de l'appareil a été effectué par des solutions tampons commerciaux de KCl de concentration 0,1 M, 0,01M.

IV. Détermination de la concentration de TETA pendant la dégradation

Puisque la polyamine TETA absorbe dans l'UV-lointain (140-160 nm), et la non disponibilité d'un spectrophotomètre qui balaie cette gamme dans notre laboratoire, nous avons procédé à déterminer la quantité de matière de TETA pendant le traitement par une complexation avec le cuivre (Figure 4).

- *Mode opératoire*

2 ml de l'échantillon prélevé est mélangé avec 1 ml de sulfate de cuivre (10^{-3}M), après laisser reposer 5 minutes, la détermination de la quantité de TETA est effectuée par la mesure de l'absorbance du complexe formé à 254 nm par spectrophotomètre UV-Visible. La figure montre la bande caractéristique du complexe de cuivre avec TETA (Figure 4). La figure 5 représente la courbe d'étalonnage du complexe TETA/ Cu^{2+} . La droite d'étalonnage est présentée dans la Figure 6.

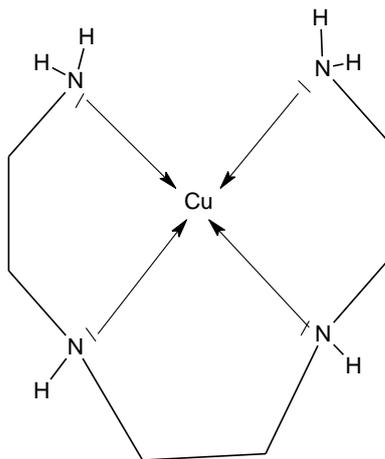


Figure 4 : Complexe TETA/ Cu^{2+}

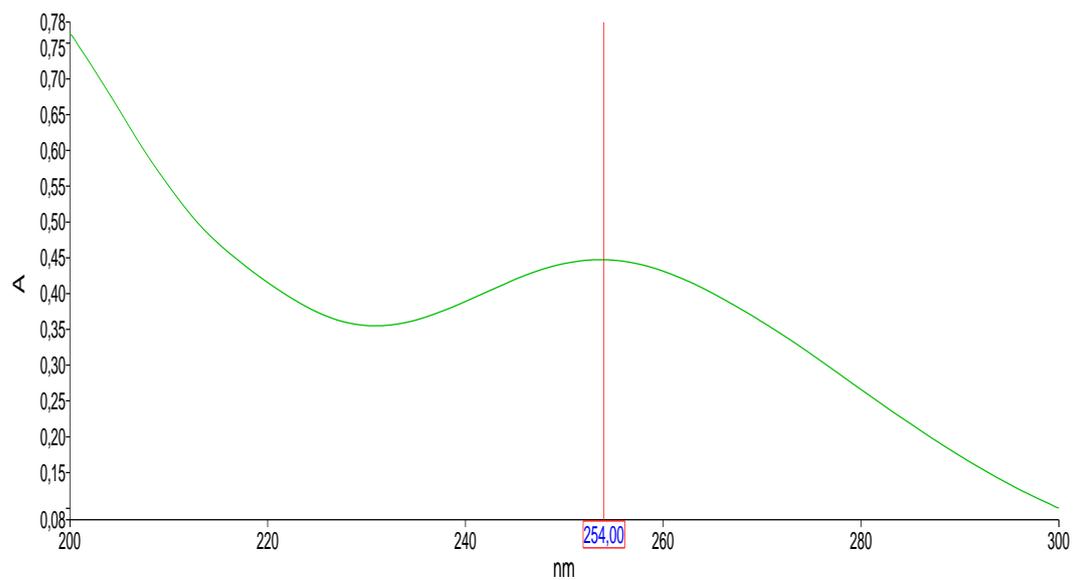


Figure 5: spectre de TETA complexé avec le cuivre

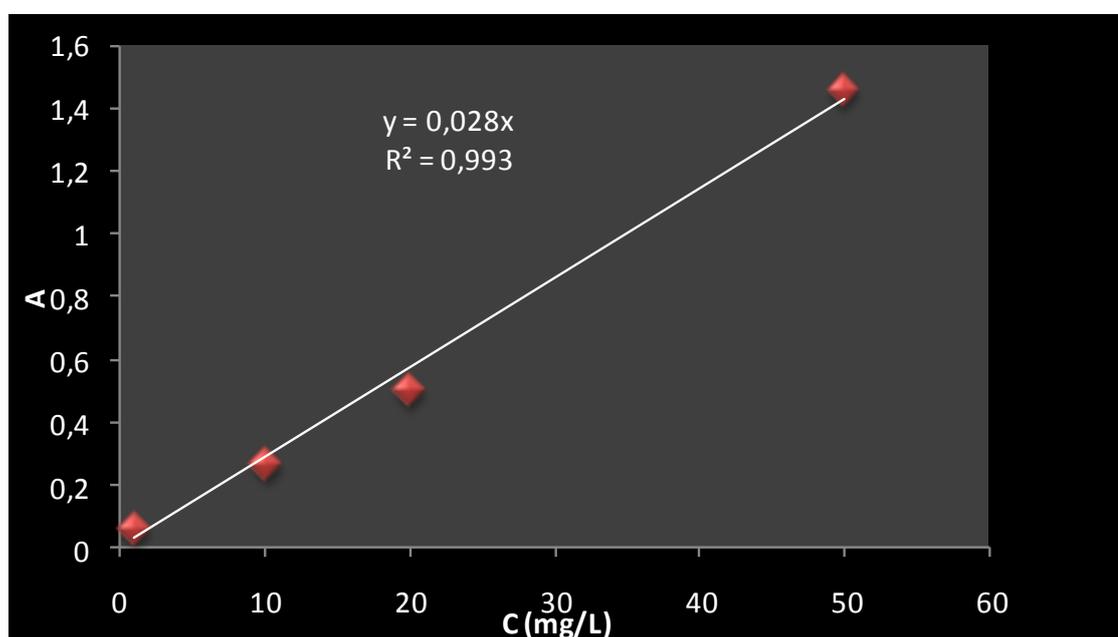


Figure 6 : Courbe d'étalonnage du complexe TETA/Cu²⁺

V. Mesure des nitrates et nitrites

Les nitrates et nitrites générés au cours de la dégradation sont déterminés par mesure de l'absorbance à 201 et 210 nm respectivement, par spectrophotométrie UV-Visible.

Les figures 7 et 8 représentent les courbes d'étalonnage de nitrates et de nitrite respectivement. L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible.

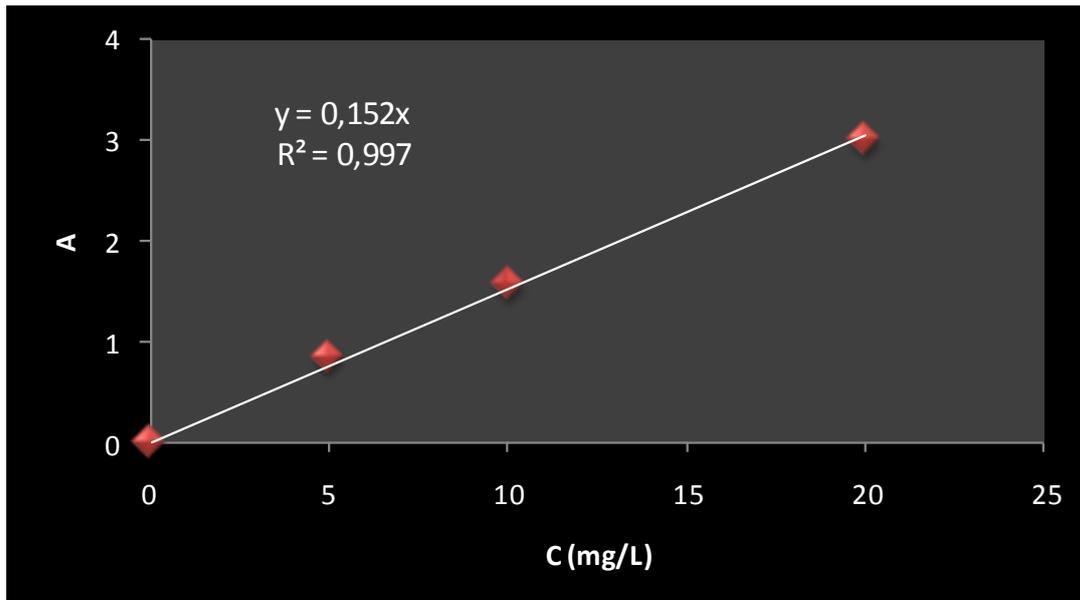


Figure 7 : Courbe d'étalonnage obtenu pour le dosage des nitrates par UV-Visible.

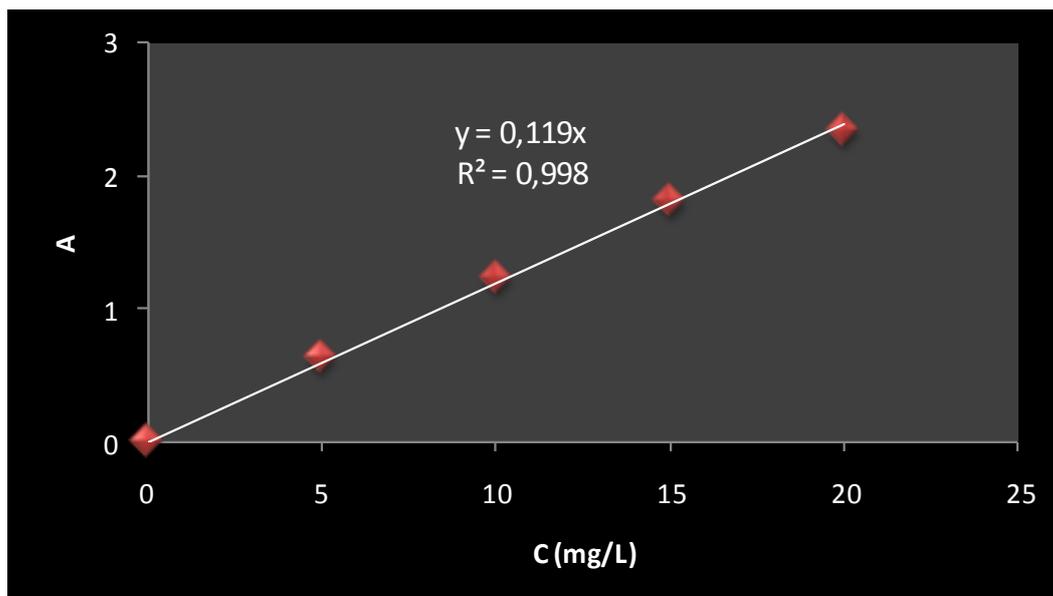


Figure 8 : Courbe d'étalonnage obtenu pour le dosage des nitrites par UV-Visible.



Résultats & Discussion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la dégradation de solutions aqueuses, de concentration égale à 20 mg/l, du TETA par les procédés d'oxydation avancée à savoir, la photolyse (UV), la photolyse assistée (UV/H₂O₂), la photocatalyse (UV/TiO₂), la sonolyse (US) et la sonophotolyse (US/UV).

La dégradation de TETA est suivie par la mesure de plusieurs paramètres des solutions prélevées dans des temps précis :

- De l'absorbance du complexe formé TETA/Cu²⁺ par spectrophotométrie UV-Visible.
- Mesure du pH,
- Mesure de la conductivité,
- Dosage de nitrates et nitrites formés pendant l'oxydation de TETA.

Les faibles concentrations du polluant font que la loi de Beer-Lambert s'applique, ce qui permet de relier la concentration du polluant à son absorbance.

à t=0, $A_0 = \varepsilon \times l \times C_0$ (20)

Au temps t, $A = \varepsilon \times l \times C$ (21)

En faisant le rapport (21)/(20)

on obtient :

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0} \quad (22)$$

$\frac{C}{C_0}$: représente Le taux de dégradation de TETA

I. Photolyse directe de TETA :

La photolyse de TETA utilisant une lampe de 254 nm a été effectuée en milieu aqueux avec une concentration initiale égale à 20 mg. L^{-1} . Le pH de la solution mesuré initialement est égal à 9,7. La figure 1 montre que le polluant organique est photolysable à 254 nm. Au bout de 180 min de traitement, le pourcentage de dégradation atteint 73%.

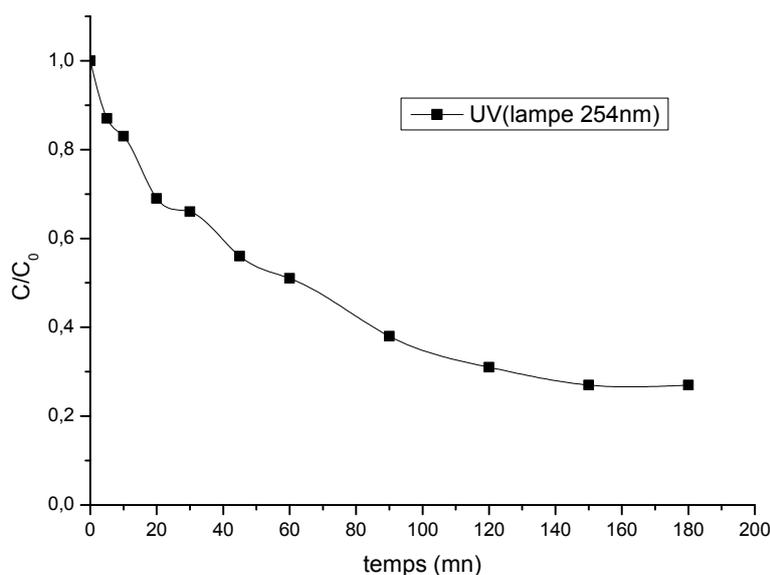


Figure 1 : Photolyse directe d'une solution de TETA

(Conditions opératoires : $[\text{TETA}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{sol}} = 300 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{libre}} = 9,7$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

La figure 2 donnant l'évolution du pH et de la conductivité au cours de la dégradation photolytique d'une solution de TETA montre une diminution du pH de 9,5 à 7,6 après 180 minutes de traitement due à la formation d'espèces acides. L'augmentation de la conductivité au cours du traitement est due à la formation d'espèces chargées telles que des ions d'ammoniums, des acides, des nitrates et des nitrites. Les études effectuées par Virender [27] sur la dégradation des composés appartenant à la famille des amines montrent selon le mécanisme proposé des ions d'ammonium et des acides carboxyliques.

La concentration de nitrates et nitrites formés au cours de la photolyse de TETA augmente proportionnellement avec le temps, elle passe de 1,24 ppm à 5,07 ppm pour les nitrates, et de 0,63 ppm à 4,51 ppm pour les nitrites (Figure 2). La formation de nitrates et de

nitrites régénérés de la dégradation de la polyamine TETA est un indice de la dégradation de TETA [28]. Selon le mécanisme proposé par Kim et Choi [29], la dégradation des polluants appartiennent à la famille des amines est déroulée selon la réaction 23:

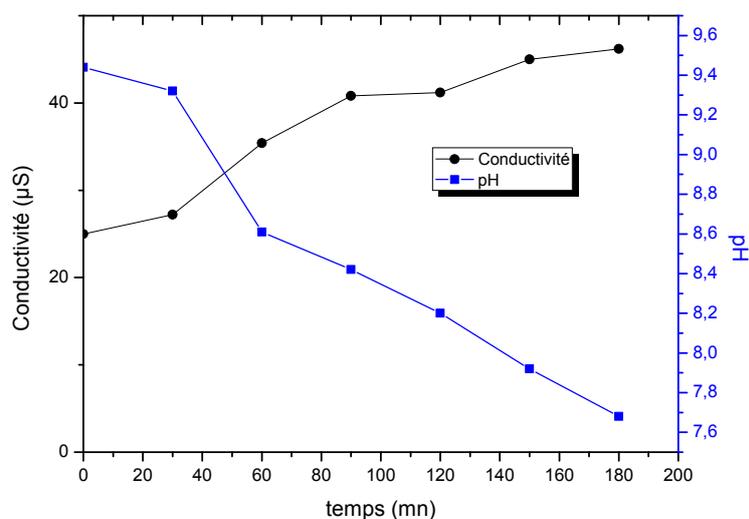
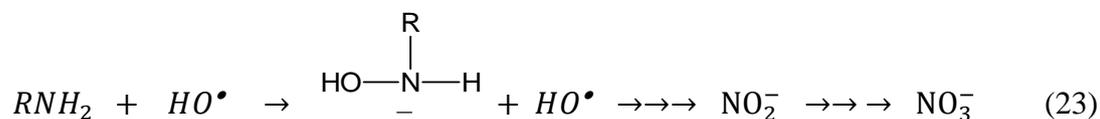


Figure 2 : Evolution du pH et de la conductivité au cours de la dégradation photolytique d’une solution de TETA

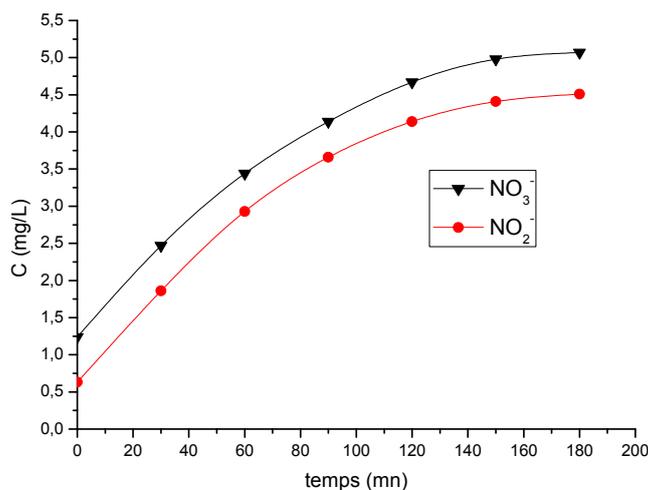


Figure 3 : Formation de nitrates et de nitrites au cours de la dégradation photolytique d’une solution de TETA

I.1 Aspect cinétique de la photolyse de TETA

Les radicaux hydroxyles sont des réactifs non sélectifs avec une réactivité extrêmement élevée pour les composés organiques et, par conséquent sont non accumulatifs dans le milieu, puisqu'ils ont une très courte durée de vie de l'ordre de quelques nanosecondes.

Ainsi, l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la concentration des radicaux hydroxyles et la réaction d'oxydation des composés organiques par les $\cdot\text{OH}$ peuvent être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.

Dans la plupart des cas, la cinétique de la dégradation de nombreuses molécules organiques par photolyse directe, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre pseudo un avec une vitesse qui a pour équation [30-32]:

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_{app} C \quad (24)$$

V : Vitesse de dégradation photolytique (mg/l min)

C : Concentration en solution du polluant (mg/l)

K_{app} : Constante apparente de dégradation (min⁻¹)

t : Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation suivante:

$$\text{Ln}(C_0/C) = K_{app} t \quad (25)$$

Le traçage de $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app} .

D'après la figure 4, Nous pouvons dire que L'évolution de la photolyse de TETA en fonction du temps d'irradiation peut être généralement exploitée par une loi cinétique du pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse de $K_{app}=1,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

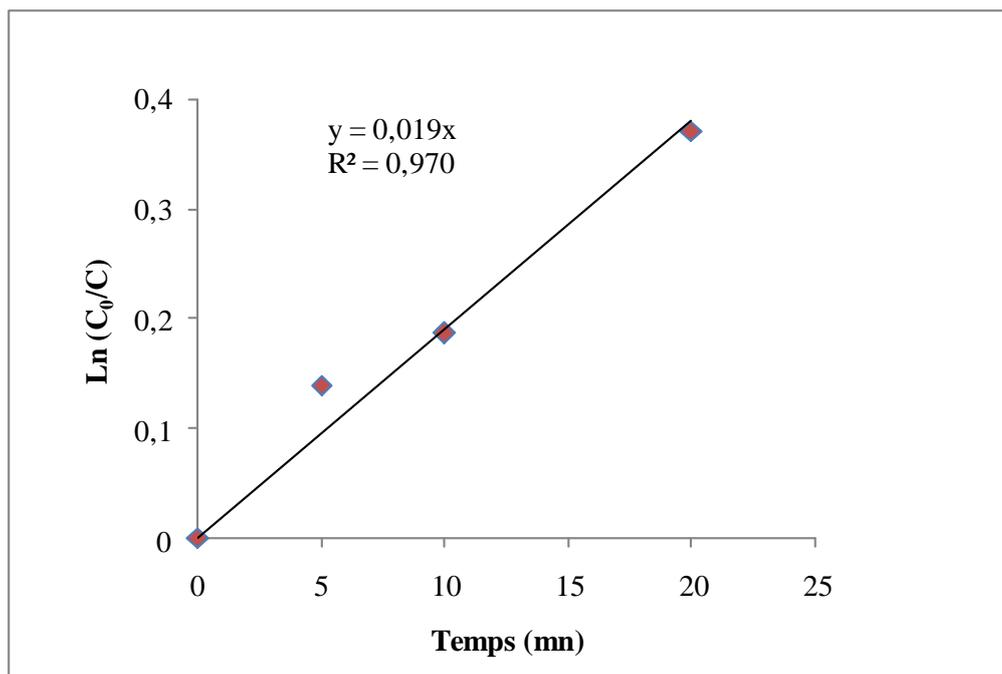


Figure 4 : Cinétique de disparition de TETA (20 mg.L⁻¹) en photolyse directe

I.2 Influence de la longueur d'onde d'irradiation

La dégradation de TETA peut être initiée par l'irradiation dans l'UV à des longueurs d'onde bien précises. Afin de constater l'effet de la longueur d'onde sur la dégradation de TETA, nous avons effectué la dégradation de TETA en utilisant deux lampes de longueur d'onde différentes de 254 nm et de 365 nm.

La figure 5 montre une dégradation de 68 % du TETA lorsque la solution est exposée à une irradiation à 254 nm. Pour la lampe de 365 nm, aucune dégradation n'est observée à cette longueur d'onde, ceci est expliqué par les différences d'absorptivité, d'intensité du flux photonique incident et des rendements quantiques de disparition.

Pour examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident (I_0) sur l'élimination du TETA, nous avons procédé à l'irradiation de ce polluant par deux lampes de 254 nm simultanément. La figure 5 indique que la vitesse initiale augmente lorsque l'intensité d'émission augmente. Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et donc une dégradation plus rapide de TETA.

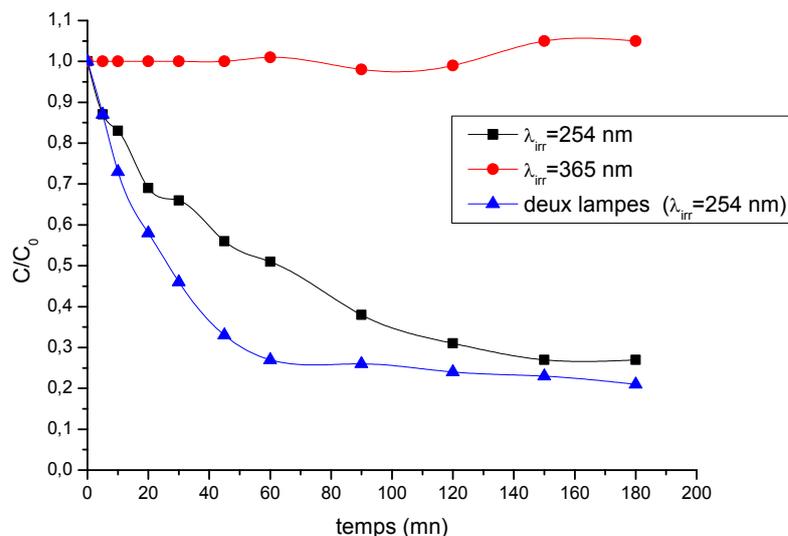


Figure 5 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation et l'intensité lumineuse sur la cinétique de dégradation du TETA (20 ppm) par photolyse directe à pH libre

Dans le cas d'utilisation de deux lampes UV de 254 nm, le pH du milieu diminue de 9,5 à 4,32 ce qui indique la formation plus d'espèces acides au cours du traitement par rapport à la dégradation du TETA avec une seule lampe de 254nm. Pour la conductivité, elle passe de 25 μS à 45,2 μS ce qui nous permet à dire qu'on a plus d'espèces chargés dans la solution (Figure 6).

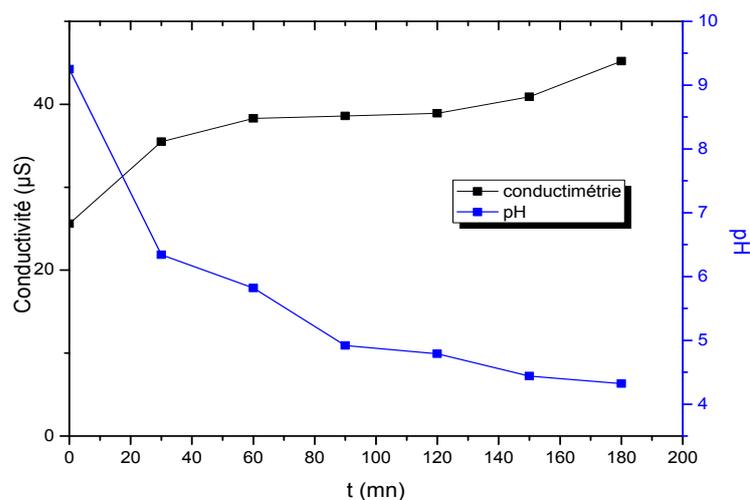


Figure 6 : Evolution du pH et la conductivité au cours de la dégradation photolytique d'une solution de TETA avec deux lampes UV de 254 nm

Les concentrations des nitrates et des nitrites dans la dégradation photolytique en utilisant deux lampes de 254nm sont supérieures à celles dans le cas d'utiliser une lampe de 254 nm, ceci nous conduit à dire que la dégradation a été meilleure dans le cas d'utilisation de deux lampes de 254 nm (Figure 7).

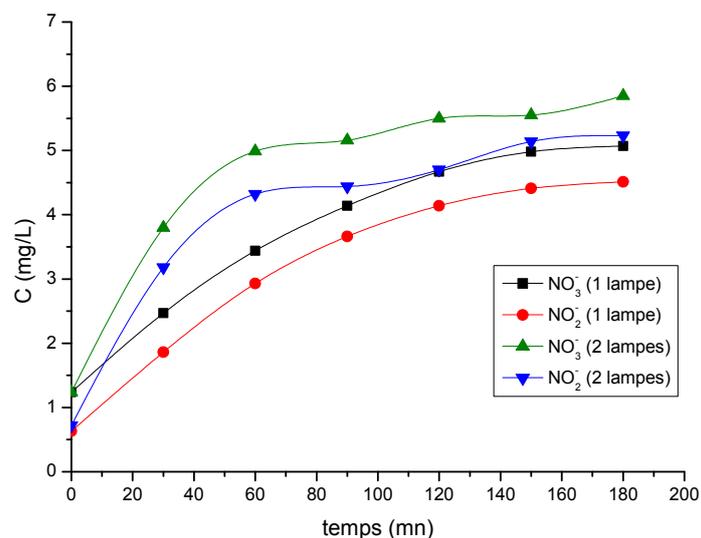


Figure 7 : Formation de nitrates et de nitrites au cours de la dégradation photolytique d'une solution de TETA par une et deux lampes UV artificielles de 254 nm

II. Photolyse assistée de TETA (UV/H₂O₂) :

Comme il est montré dans l'étude précédente, le rayonnement UV est capable de dégrader les molécules de TETA. La vitesse peut cependant s'avérer trop modeste pour les besoins de dépollution des eaux à l'échelle industrielle et engendrer des surcoûts importants en raison d'une forte consommation électrique.

Il a été rapporté par un grand nombre d'auteurs que la combinaison du rayonnement UV avec le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) peut constituer un moyen simple, peu coûteux et efficace de dégradation des polluants organiques.

II.1 Effet du rapport $R=[H_2O_2]/[TETA]$

Pour quantifier l'efficacité du procédé UV/H₂O₂ à dégrader la TETA, une série d'irradiation de TETA maintenues à pH du milieu en présence de concentrations variables de

H₂O₂ a été effectuée à 254 nm. La figure 8 compare les résultats obtenus à ceux de la photolyse directe.

Les rendements de dégradation de TETA par le procédé UV/H₂O₂ en fonction de $R=[H_2O_2]/[TETA]$ sont récapitulés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Les rendements de dégradation de TETA par le procédé UV/H₂O₂ en fonction de $R=[H_2O_2]/[TETA]$

$R=[H_2O_2]/[TETA]$	Rendement de dégradation
R=0	73%
R=3	38%
R=6	79%
R=6 (sans UV)	1,75%
R=12	65%
R=24	55%

L'analyse de la figure 3 nous conduit à dire que l'utilisation du système UV/H₂O₂ permet d'augmenter l'efficacité de dégradation. Aucune dégradation de TETA n'est observée au cours de l'oxydation de TETA par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité (taux d'oxydation d'environ 1,75% au bout de 180 min pour le rapport $[H_2O_2]/[TETA]=6$). Une augmentation du rapport R de 3 à 6 (augmentation de la dose en H₂O₂) engendre un accroissement de l'efficacité de ce procédé et qu'un trop grand excès de réactif peut devenir un facteur limitant (R de 12 à 24). Le taux de dégradation pour le rapport optimal R=6 est de 79% au bout de 180 minutes de traitement.

Selon certains auteurs [33,34], la vitesse de la dégradation photochimique du peroxyde d'hydrogène varie selon le pH du milieu et cela peut affecter par conséquent la dégradation de TETA par le procédé UV/H₂O₂. Dans un milieu basique, le peroxyde d'hydrogène est déprotoné avec la formation de la base conjuguée HO₂⁻. Cette dernière réagit avec la molécule non dissociée de H₂O₂ pour donner l'eau et l'oxygène (Réaction 26), par conséquent, la diminution du rendement de formation des radicaux HO[•].

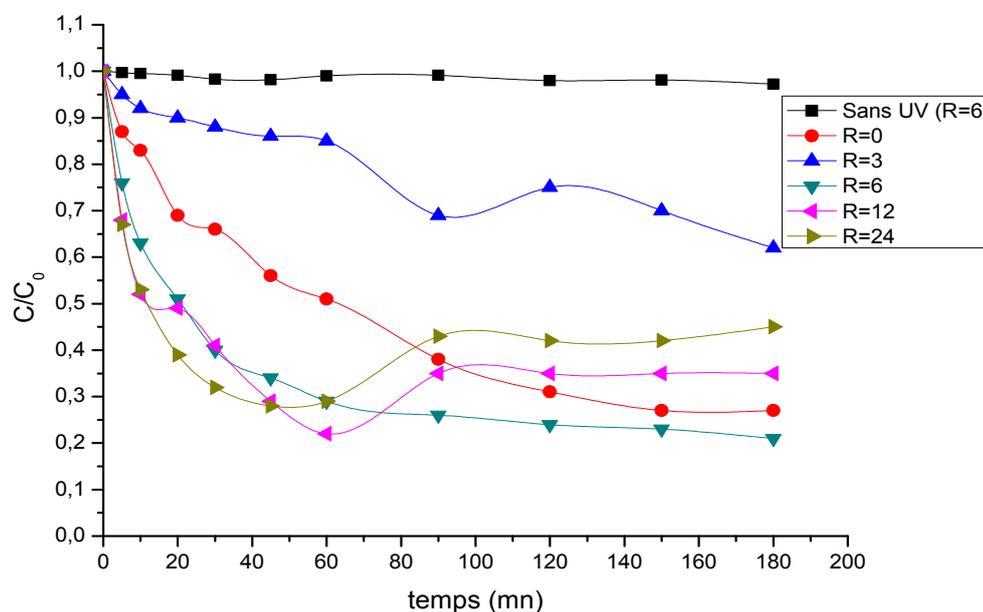
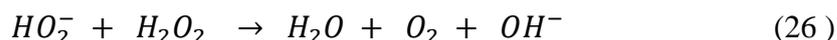


Figure 8 : Effet du rapport $R=[H_2O_2]/[TETA]$ sur la dégradation de TETA par le procédé UV/ H_2O_2 (Conditions opératoires : $[TETA]=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{sol}}=300 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{libre}} = 9,7 \pm 0,25$, $\lambda_{\text{irr}}=254 \text{ nm}$, $t=25^\circ\text{C}$)

II. Dégradation photocatalytique hétérogène de TETA (UV/ TiO_2)

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique du polluant polyaminé étudié en présence d'une suspension de dioxyde de titane, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation de TETA. Les paramètres sont la concentration du photocatalyseur, la forme cristalline du photocatalyseur.

III.1 Effet de la concentration du photocatalyseur

L'introduction de différentes masses de catalyseur dans la solution à irradier permet la détermination de la masse, ou bien encore la concentration, nécessaire et suffisante de ce dernier pour qu'il absorbe un maximum de photons incidents efficaces.

Une série d'expériences a été menée afin d'évaluer, dans nos conditions opératoires, l'influence de la concentration en TiO_2 sur la cinétique de dégradation du TETA. Pour cela des solutions de TETA (20 ppm) ont été irradiées utilisant la lampe UV de 254 nm en présence de différentes concentrations de TiO_2 (1,00 ; 0,50 ; 0,25 et 0,1 g/l) à pH libre de

solution ($\text{pH} = 9,5 \pm 0,25$). Pour assurer une bonne adsorption de TETA sur les particules de l'oxyde de titane, la solution du polluant organique est laissée sous agitation et à l'obscurité pendant 20 minutes avant de procéder à l'irradiation de la solution.

Les résultats obtenus sur le tableau 2 et la figure 9 montrent que la dégradation est peu importante en absence du photocatalyseur. Une augmentation de la masse de 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 anatase au-delà de 0,1 g/L favorise l'agglomération des particules microniques, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique. Nos résultats sont en accord avec ceux publiés dans la littérature [35].

Tableau 2 : Rendements de dégradation du TETA par le procédé photocatalytique hétérogène en fonction du $[\text{TiO}_2]_{\text{anatase}}$ ($t = 180 \text{ min}$)

$[\text{TiO}_2]$ (g/L)	0	0,1	0,25	0,5	1
Rendement de dégradation	38%	66%	53%	54%	54%

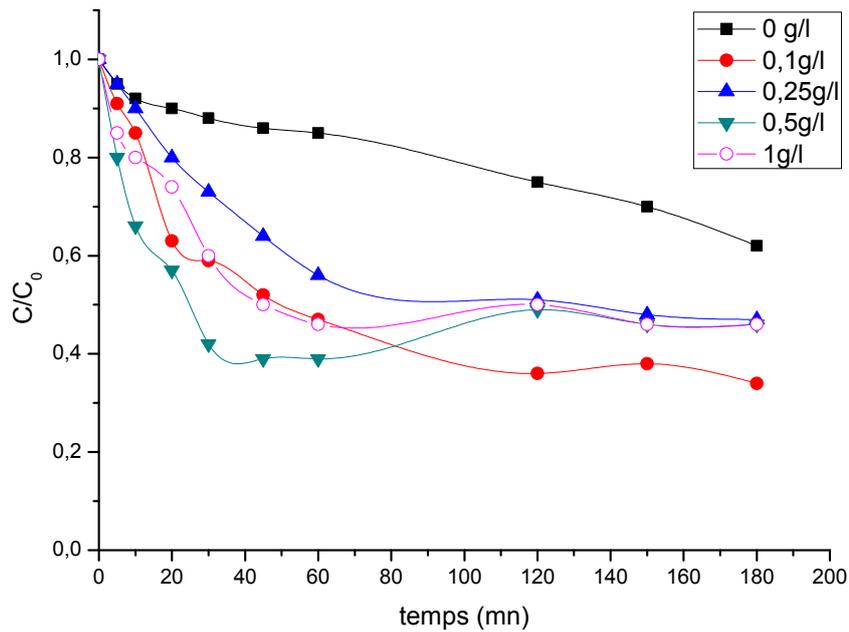


Figure 9 : Effet de la concentration en TiO_2 de type anatase sur la dégradation de TETA par le procédé UV/ TiO_2 anatase (Conditions opératoires : $[\text{TETA}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{sol}} = 300 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{libre}} = 9,7 \pm 0,25$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

Au cours de la dégradation photocatalytique hétérogène du TETA, le pH de la solution diminue légèrement et la conductivité augmente faiblement (Figure 10). Les concentrations de nitrates et de nitrites augmentent proportionnellement avec le temps (Figure 11).

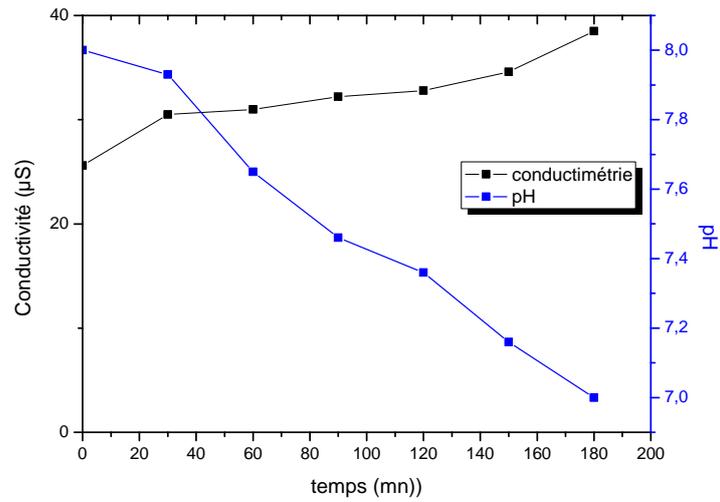


Figure 10 : Evolution du pH et la conductivité au cours de la dégradation photocatalytique hétérogène (UV/TiO₂ (anatase)) d'une solution de TETA

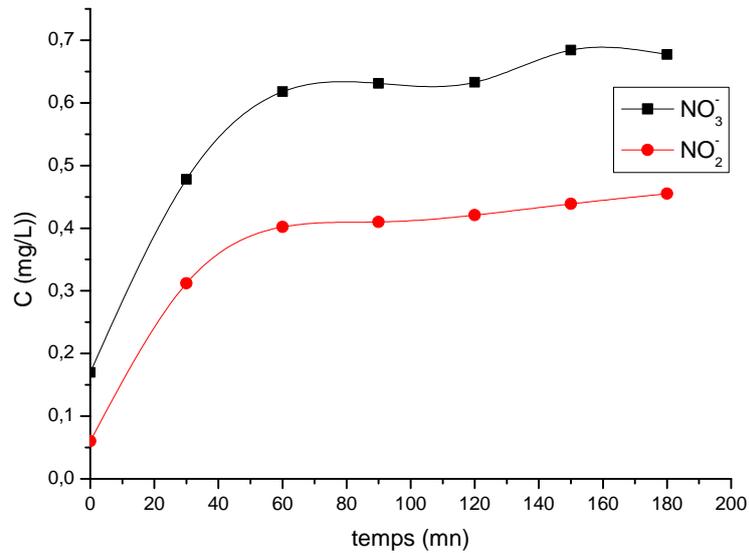


Figure 11 : Formation de nitrates et de nitrites au cours de la dégradation photocatalytique hétérogène (UV/TiO₂ (anatase)) d'une solution de TETA

III.2 Effet de la forme géométrique de l'oxyde de titane :

Afin de comparer l'activité photocatalytique des deux formes cristallines du dioxyde de Titane : Anatase et Degussa P25, nous avons irradié des solutions de TETA (20 mg.L^{-1}) en présence de l'un des deux semi-conducteurs ($0,1 \text{ g/L}$) dans le réacteur photochimique.

Les résultats obtenus (Figure 12) montrent que la vitesse initiale de disparition de TETA en présence de TiO_2 (Degussa P25) est plus grande qu'en présence de TiO_2 (anatase). Cette différence est due à l'activité catalytique de la forme Degussa P25 la plus importante par rapport à la forme anatase.

Tableau 3 : Rendements de dégradation du TETA par le procédé photocatalytique hétérogène utilisant les deux formes cristallines (Anatase et Degussa P25) en fonction du $[\text{TiO}_2]_{\text{anatase}}$ ($t = 180 \text{ min}$)

Forme cristalline	Rendement de dégradation (%) à 60 min	$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$
TiO2 Anatase	53	$4,1 \cdot 10^{-2}$
TiO2 Degussa P25	58	$2,1 \cdot 10^{-2}$

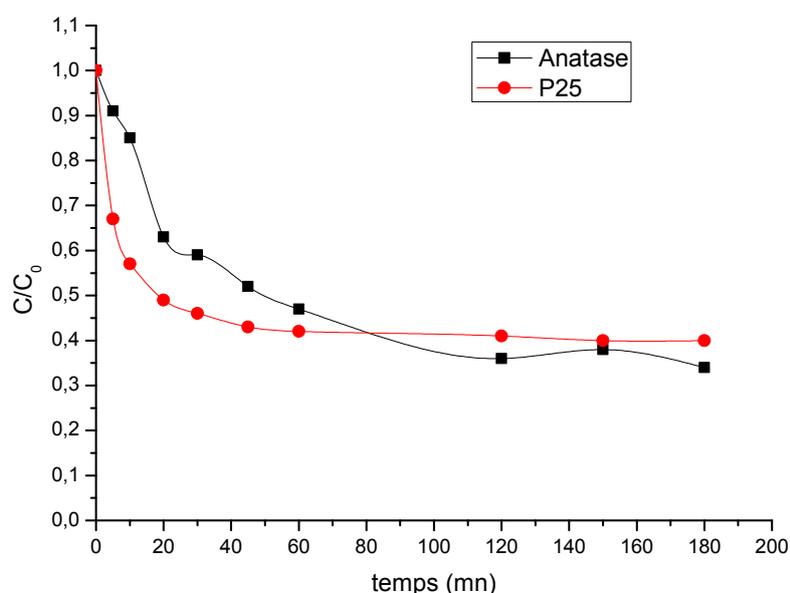


Figure 12 : Effet de la forme cristalline de TiO_2 sur la dégradation de TETA par le procédé UV/ TiO_2

IV. Dégradation du TETA par les Ultrasons

IV.1 CARACTERISATION DU REACTEUR ULTRASONORE

IV.1.1 Méthode calorimétrique

La calorimétrie est une méthode largement répandue pour évaluer l'énergie ultrasonore fournie au liquide sonifié. Elle permet donc d'appréhender un rendement qui traduit la qualité de la transmission de l'énergie dans un réacteur à ultrasons par exemple. En outre, elle permet de caractériser l'ensemble du dispositif ultrasonore utilisé (céramique piézoélectrique et générateur électrique) à des fins de comparaison.

La mesure pratique de l'énergie acoustique transmise est déterminée par la mesure de l'élévation de température à l'aide d'un thermocouple plongé dans 500 mL d'eau ultra pure en fonction du temps et pour une puissance électrique donnée.

La puissance transmise au liquide est calculée par la relation :

$$P_a^{cal} = m c_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0} \quad (27)$$

m (g) : La masse du liquide soumise aux ultrasons(en général, l'eau est utilisée pour mesurer la puissance acoustique),

C_p (J/g.K) : La capacité calorifique du liquide,

$\frac{dT}{dt}$: La pente de la courbe donnant la variation de la température du milieu en fonction du temps.

La figure 13 illustre l'évolution de la température en fonction du temps de sonolyse de 500 mL d'eau ultra pure à une fréquence de 500 kHz et sous une puissance électrique fournie de 80W. Il est possible d'en déduire que pour travailler à 41,8 W calorimétrique, une puissance électrique d'environ 80 W est nécessaire, soit un rendement calorimétrique de 52,25% pour la céramique utilisée.

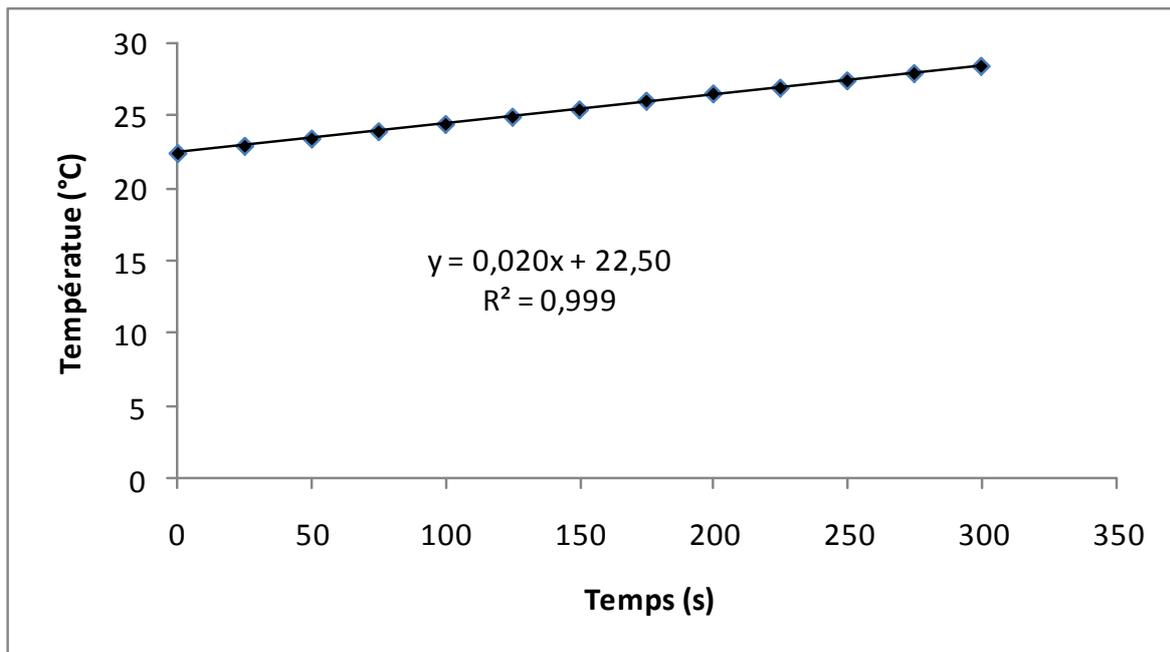


Figure 13: Élévation de la température en fonction du temps d’irradiation ultrasonore lors de la sonolyse de l’eau utilisant un transducteur plan ($f=500$ kHz ; $P_{\text{élec}}=80$ W, $V_{\text{eau}}=500$ ml)

En mesurant l’élévation de la température pour quelques puissances électriques imposées, il est alors possible de déterminer la puissance acoustique fournie au système. La figure 14 montre que la puissance acoustique libérée à la solution est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur. Les résultats trouvés par Kimura et al confirment nos résultats [36].

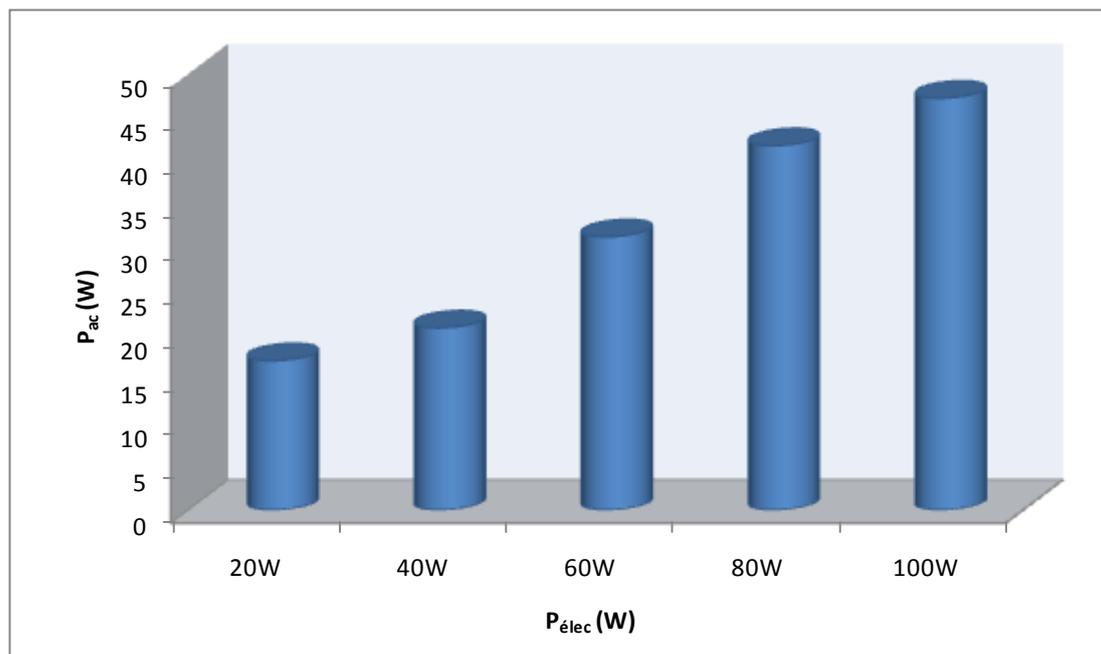


Figure 14 : Variation de la puissance acoustique libérée au système en fonction de la puissance électrique imposée par le générateur
(Conditions opératoires : $V_{eau}=500$ ml, $f=500$ kHz)

IV.1.2 Dosimétrie

L'implosion des bulles de cavitation crée des radicaux libres et du peroxyde d'hydrogène par sonolyse de la molécule d'eau. La détermination de la quantité de ces espèces par dosimétrie est un moyen de caractériser l'activité chimique des ultrasons. Il existe de nombreuses méthodes permettant ce dosage. Dans notre expérience nous avons choisie la dosimétrie KI et la dosimétrie de FRICK pour la simplicité de mise en œuvre et pour la stabilité des ions utilisés.

a. Dosimétrie KI (Réaction de Weissler)

Dans cette dosimétrie, les radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}) réagissent avec les ions iodure (I) pour former I_2 . Comme les ions sont en excès dans la solution, I_2 réagit avec l'excès d'ions iodure pour donner les ions triiodure (I_3^-) qui absorbe à une longueur d'onde de 353 nm [37]. La formation des ions I_3^- au cours de la sonolyse est détaillée dans la série de réactions suivantes (28-31) [37] :



Pour la dosimétrie KI, les solutions ont été préparées par dissolution de KI dans l'eau ultra pure à la concentration de 0,1M. L'application des ultrasons à une solution de KI conduit à la formation de I_3^- . L'absorbance des ions I_3^- formés au cours de la sonolyse est mesurée par spectrophotométrie à 352 nm ($\epsilon=26300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [38]

La cinétique de formation de I_3^- durant la sonolyse à 500 kHz et 80W est présentée sur la figure 15. Les résultats de cette figure montrent que la concentration de I_3^- évolue de manière linéaire avec le temps durant une heure de sonolyse et la quantité de I_3^- formé est de 58,97 μM pour un volume de 500 mL.

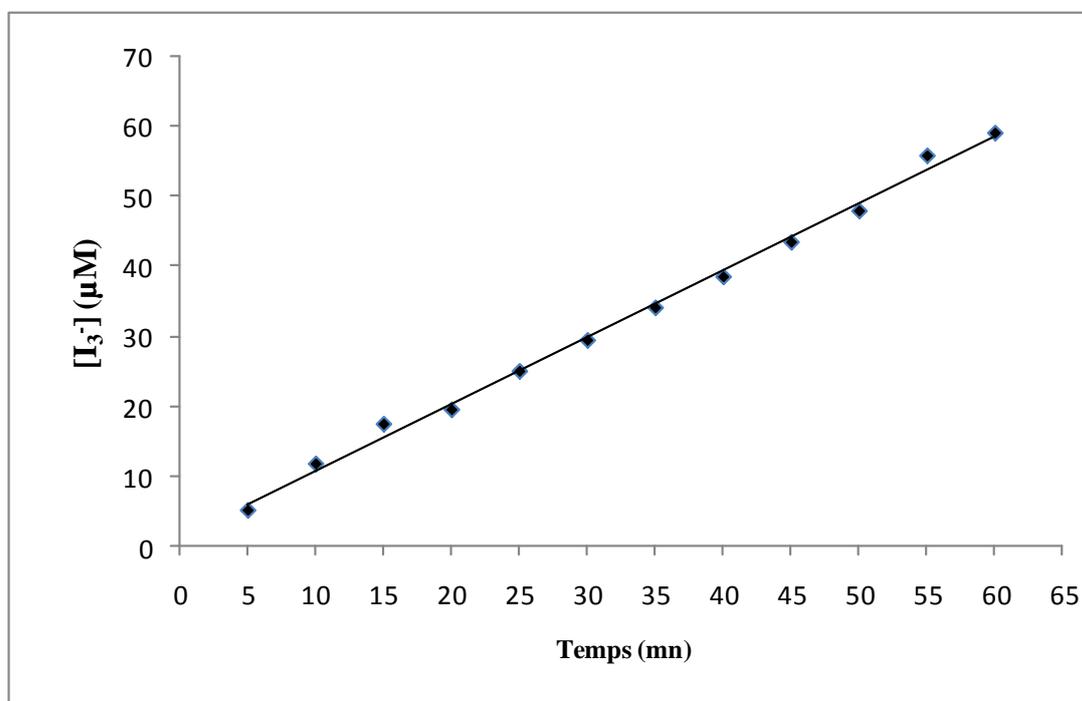
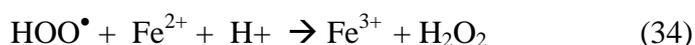
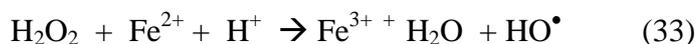
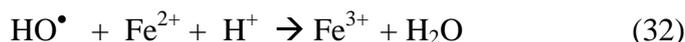


Figure 15 : Quantité de triiodure formée en fonction du temps de sonolyse lors d'une dosimétrie KI (conditions opératoires : $V_{\text{eau}}=500 \text{ ml}$, $f=500 \text{ kHz}$, 80 W)

b. Dosimétrie de FRICKE

Le principe de la dosimétrie de FRICKE basé sur l'oxydation des ions Fe^{2+} par les radicaux HO^\bullet , HOO^\bullet et par le H_2O_2 conduit à la formation des ions Fe^{3+} (Réaction 32-34). Ce dernier absorbe à une longueur d'onde de 300 nm. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



1. Mode opératoire

Cette dosimétrie est réalisée avec la solution suivante :

- $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (10^{-3} M),
- H_2SO_4 (10^{-3} M),
- NaCl (0,4 M).

La solution obtenue est irradiée par ultrasons et l'absorbance de Fe^{3+} formé dans la solution est mesurée à 300 nm ($\epsilon=2197 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).[37]

L'évolution de la concentration de Fe^{3+} en fonction du temps d'irradiation est présentée sur la figure 16. La quantité de Fe^{3+} produite augmente linéairement en fonction du temps. Pour un temps d'irradiation de 30 min, la quantité de Fe^{3+} formé est de 97,8 μM .

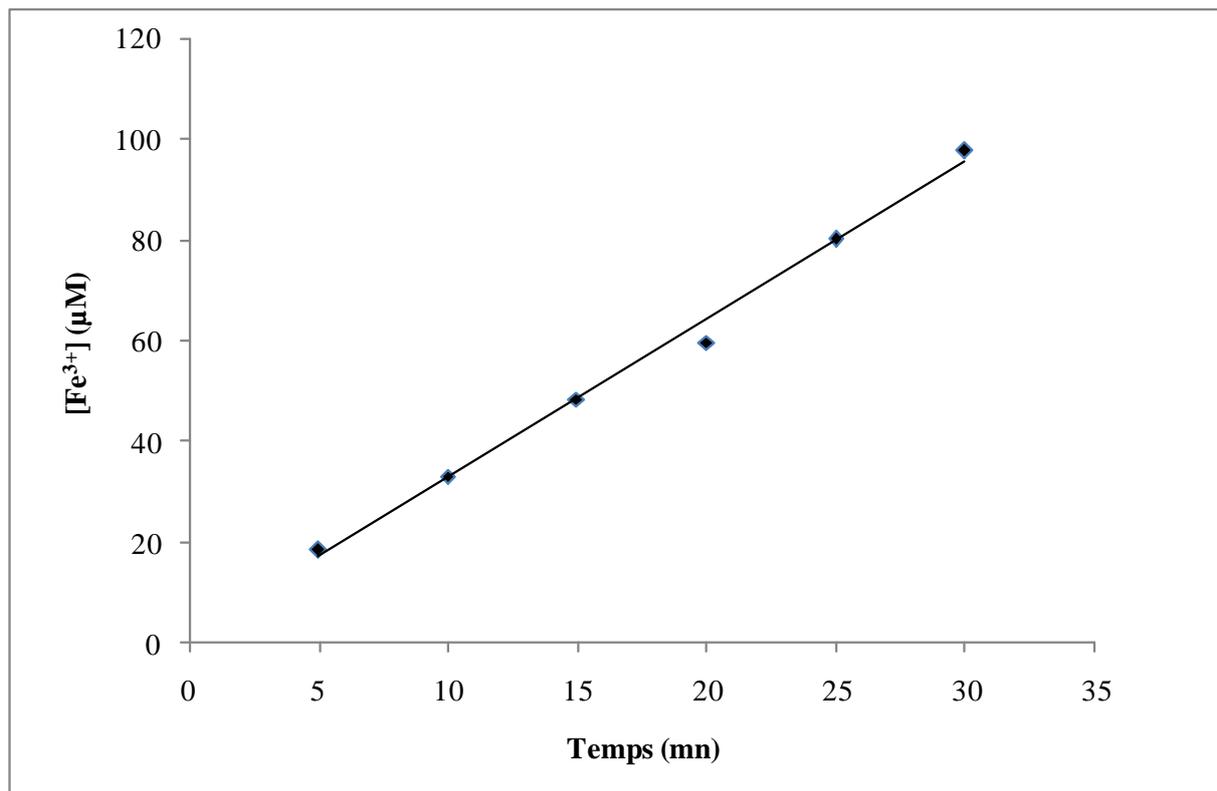


Figure 16: Formation de Fe^{3+} en fonction du temps d'irradiation de la solution de Fricke

IV.2 Dégradation sonochimique de TETA :

IV.2.1 Effet du pH initial sur la dégradation sonochimique du TETA pendant

L'influence de pH sur les cinétiques de dégradation dépend principalement des propriétés physico-chimiques des molécules à dégrader. La Figure 17 illustre l'effet du pH initial sur la cinétique de dégradation.

Les résultats de cette figure indiquent que la vitesse de dégradation est plus élevée à pH libre (pH=9,6) que pour le pH neutre (pH=7). Aucune dégradation n'est observée à pH trop basique (pH=12) ceci peut expliquer par la formation des ions amidures du à la déprotonation du TETA, ce type d'ion est difficilement dégradables et aussi aux impuretés polyaminés (40%) qui se trouve sous dans la solution, donc il faut plus de temps pour sa dégradation. A pH neutre, la protonation du TETA rend la cinétique de dégradation lente.

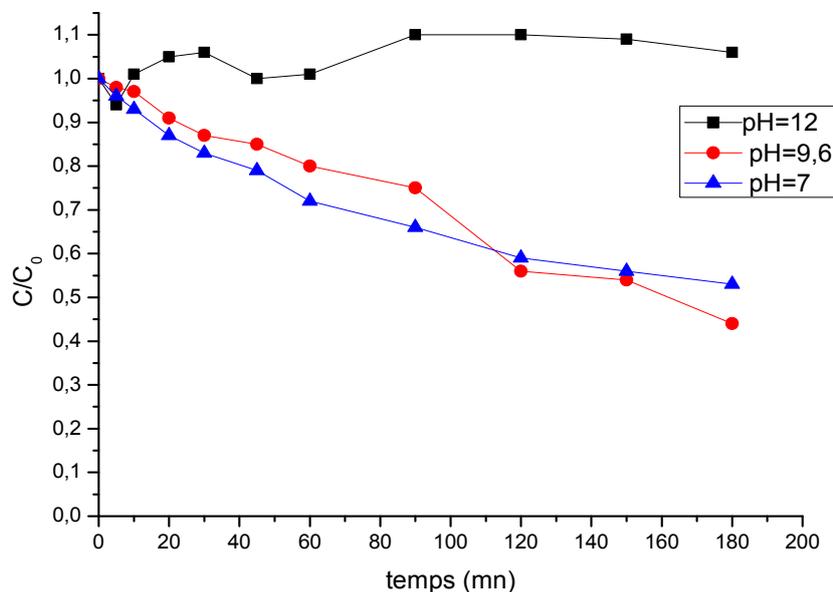


Figure 17 : Effet du pH sur la dégradation sonochimique du TETA

(Conditions opératoires : $[\text{TETA}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{MG}} = 300 \text{ mL}$, $f = 500 \text{ kHz}$, $P_{\text{élec}} = 80 \text{ W}$)

IV.2.2 Effet de la puissance

La puissance ultrasonore est un paramètre important qui influence l'activité de la cavitation et donc la vitesse de la dégradation. L'oxydation sonolytique du TETA (20 ppm) a été étudiée en faisant varier la puissance des ultrasons de 40 à 100 W. L'examen de la figure 18 montre que le taux de destruction de TETA ainsi que la vitesse est augmenté en augmentant la puissance ultrasonique. Une vitesse initiale de dégradation élevée de 0.004 min^{-1} est obtenue à 100 W alors que seulement environ 0.002 min^{-1} de vitesse de dégradation du TETA est observée à 40 W. l'effet de la puissance des ultrasons est du au nombre de bulles de cavitation actifs augmenté de façon significative avec l'augmentation de la puissance d'irradiation. En conséquence, l'augmentation de la quantité de radicaux hydroxyles générés pendant le traitement [39-40].

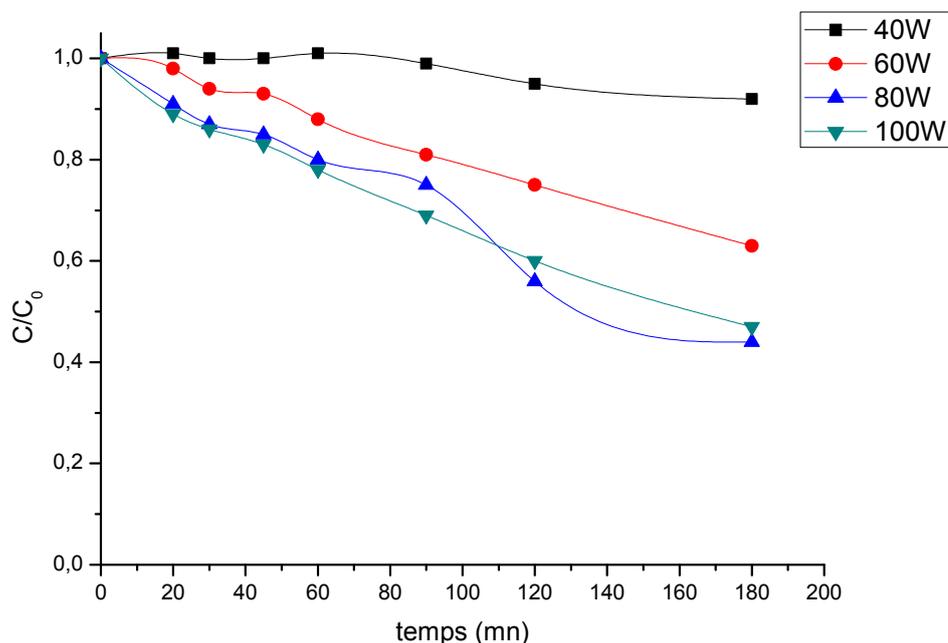


Figure 18 : Effet de la puissance ultrasonore sur la dégradation sonochimique du TETA
(Conditions opératoires : [TETA]= 20 mg/L, V_{sol} = 300mL, $T= 25 \pm 2$ °C, $f= 500$ KHz)

IV.3 Couplage US/H₂O₂

IV.3.1 Effet de l'addition de H₂O₂ à différentes concentrations

Dans le but d'étudier l'effet de l'addition de l'eau oxygénée sur la dégradation par sonolyse de TETA, nous avons ajouté au polluant une solution de H₂O₂ à différentes concentrations. En examinant la figure, on peut dire qu'une augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène provoque une augmentation de la quantité des \bullet OH dans le milieu et par conséquent elle augmente le rendement de dégradation (Figure 19).

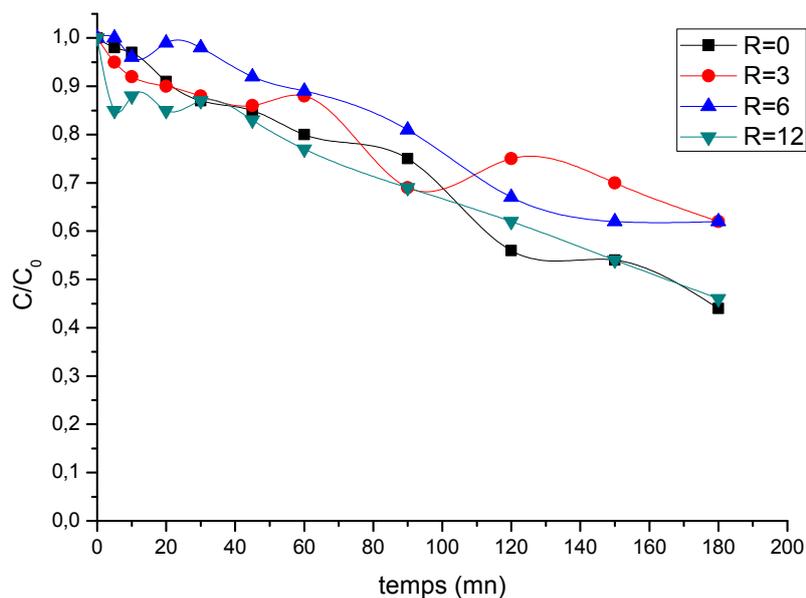


Figure 19 : Effet du rapport $R=[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TETA}]$ sur la dégradation sonochimique du TETA

(Conditions opératoires : $[\text{TETA}] = 20 \text{ mg/L}$, $V_{\text{sol}} = 300 \text{ mL}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{élec}} = 80 \text{ W}$, $f = 500 \text{ KHz}$)

IV.3.2 Comparaison entre les procédés US, US/UV et US/UV/H₂O₂

Afin de comparer l'efficacité de dégradation de TETA par différents procédés, nous avons effectué une série d'expériences de dégradation par les procédés : US, UV, US/UV et US/UV/H₂O₂.

L'analyse de la figure 20, montre que la dégradation du TETA par le procédé US/UV/H₂O₂ donne un meilleur rendement de dégradation et une vitesse plus rapide. Ceci est expliqué par la grande production des radicaux hydroxyles pendant le traitement.

La figure 21 indique que la formation de nitrates et nitrite pour le procédé US/UV/H₂O₂ est élevée par rapport aux trois autres procédés.

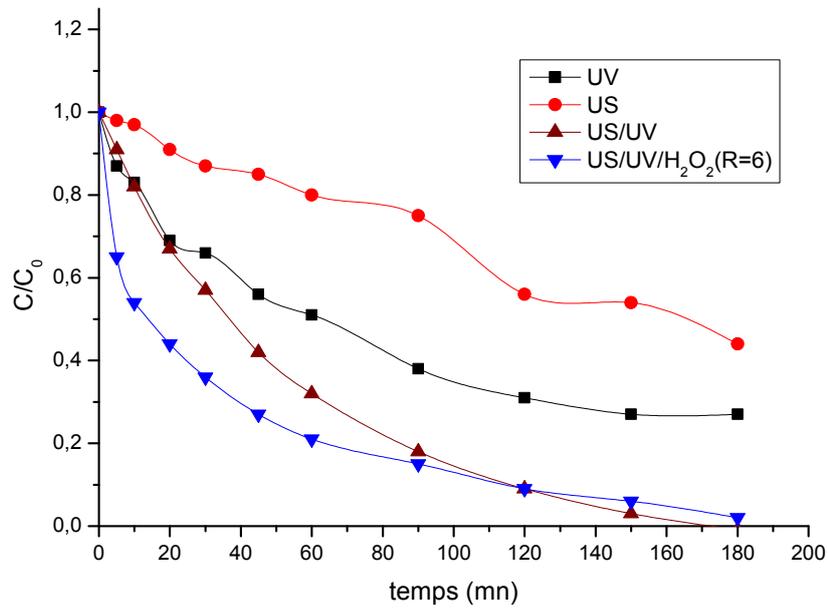


Figure 20 : Comparaison entre les procédés: UV, US, US/UV et US/UV/H₂O₂

(Conditions opératoires : [TETA]= 20 mg/L, V_{sol}= 300mL, T= 25 ± 2 °C, P_{élec}= 80W, f= 500KHz)

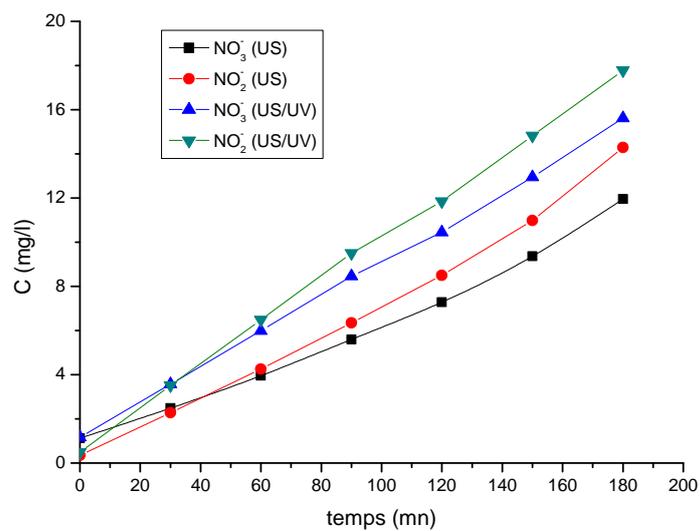


Figure 21 : Formation de nitrates et nitrites pour les procédés: US, US/UV



Conclusion Générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduelles. Elle a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances de différents procédés d'oxydation avancée à savoir : la photolyse directe, la photolyse du peroxyde d'hydrogène, photocatalyse hétérogène et les ultrasons pour la dégradation des organiques.

Ces procédés ont été appliqués à la dégradation des solutions aqueuses du Triéthylènetétramine (TETA). Cette polyamine est utilisée dans divers industries comme l'industrie pétrolière, l'industrie pharmaceutique et dans le domaine médical. Ce polluant est considéré comme un composés organiques persistants et écotoxiques à cause de sa faible biodégradabilité et son effet néfaste sur la santé humaine et l'écosystème.

Pour la photolyse directe les résultats ont montré que la vitesse de dégradation du TETA est plus efficace à 254 nm pour une concentration de 20 ppm et le taux de dégradation a été de 73 % au bout de 180 minutes de traitement. Aucune dégradation n'a été observée en utilisant une lampe de 365 nm. Ce résultat pourrait être expliqué sur la base du flux photonique incident émis où celui-ci est plus énergétique à 254 nm.

Le procédés UV/H₂O₂ est plus efficace que la photolyse directe, et le rapport $R=[H_2O_2]/[TETA]$ optimal est de 6 ou le taux de dégradation atteint 79% à pH du milieu.

L'élimination photocatalytique hétérogène en utilisant le TiO₂ anatase comme photocatalyseur, a montré que l'augmentation de la quantité de TiO₂ au-delà d'une concentration de 0,1 g/L inhibe la dégradation.

La dégradation du TETA par le procédé sonolytique avec différent couplages : US /UV, US /H₂O₂, et US/UV/H₂O₂ montre que :

La sonolyse seul rendement de 56% de dégradation, le couplage de ce procédé à la photolyse augmente le pourcentage de dégradation de 44 %, pour atteindre une dégradation complète et l'addition de H₂O₂ avec un rapport R=6 a également donné une dégradation complète de notre polluant.

L'étude cinétique a montré que la TETA se dégrade de la solution aqueuse selon une cinétique apparente d'ordre 1, quelque soit le procédé utilisé.

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 TETA est le procédé US/UV /H₂O₂ avec un pourcentage de dégradation de 100%.



Références

Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Baig, S. and Mouchet, P. *Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau - Ozone - Autres oxydants - Oxydation avancée - Réducteurs*. Techniques de l'ingénieur, 2010: p. w2702.
- [2] Thomas, O.; Decherf, H.; Touraud, E.; Baurès, E.; and Pouet, M. F, *Chapter 9 Industrial wastewater, in Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, O. Thomas and C. Burgess, Editors. 2007, Elsevier. p. 217-242.
- [3] Glaze, W. and Chapin, D. *The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone Sci. Eng, 1987. **9**: p. 335-342.
- [4] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., and Ross, A.B. *Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO^{\bullet}/O^{\bullet}) in aqueous solution*. J. phys. Chem. Ref. Data. 1988. **17:2** p.513-759.
- [5] Li, Y.N.B., Moore, D.E. and Tattam, B.N. *Photodegradation of amiloride in aqueous solution*. *International Journal of Pharmaceutics*, 1999. **183**(2): p. 109-116.
- [6] Alapi, T.; Van Craeynest, K.; Van Langenhoeve, H.; Dewulf, J.; Dombi, A. *Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in a nitrogen stream*. *Chemosphere*, 2007. **66**(1): p. 139-144.
- [7] Dantas, R. F.; Rossiter, O.; Teixeira, A. K. R.; Simões, A. S. M.; da Silva, V. L. *Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **158**(2): p. 143-147.
- [8] Sanches, S.; Leitão, C.; Penetra, A.; Cardoso, V. V.; Ferreira, E.; Benoliel, M. J.; Crespo, M. T. B.; Pereira, V. J. *Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources*. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **192**(3): p. 1458-1465.
- [9] Liu, N.; Sijak, S.; Zheng, M.; Tang, L.; Xu, G.; Wu, M., *Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **260**(0): p. 826-834.

- [10] Wu, C.-H. and Ng, H.-Y. *Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans: Direct photolysis and photocatalysis processes*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **151**(2-3): p. 507-514.
- [11] Lian, J.; Qiang, Z.; Li, M.; Bolton, J. R.; Qu, J. *UV photolysis kinetics of sulfonamides in aqueous solution based on optimized fluence quantification*. Water Research, 2015. **75**(0): p. 43-50.
- [12] Chen, B., Yang, C., and Goh, N.K. *Photolysis pathway of nitroaromatic compounds in aqueous solutions in the UV/H₂O₂ process*. Journal of Environmental Sciences, 2006. **18**(6): p. 1061-1064.
- [13] Baeza, C. and Knappe, D.R.U. *Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes*. Water Research, 2011. **45**(15): p. 4531-4543.
- [14] Karci, A.; Arslan-Alaton, I.; Olmez-Hanci, T.; Bekbolet, M.. *Degradation and detoxification of industrially important phenol derivatives in water by direct UV-C photolysis and H₂O₂/UV-C process: A comparative study*. Chemical Engineering Journal, 2013. **224**(0): p. 4-9.
- [15] Miller, R. M.; Singer, G. M.; Rosen, J. D.; Bartha, R. *Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene*. Applied and Environmental Microbiology, 1988. **54**: p. 1724-1730.
- [16] Emeline, A. V.; Kuznetsov, V. N.; Ryabchuk, V. K.; Serpone, N., *Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology*. In *New and Future Developments in Catalysis*, Suib, S. L., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2013; pp 1-47.
- [17] Lee, H. U.; Lee, S. C.; Lee, S. M.; Lee, J. W.; Kim, H. J and Lee, J., *Improved photocatalytic and antibacterial activities of three-dimensional polycrystalline anatase TiO₂ photocatalysts*. Applied Catalysis A: General 2013, **467** (0), 394-399.
- [18] Bessergenev, V. G.; Mateus, M. C.; do Rego, A. M. B.; Hantusch, M.; Burkel, E., *An improvement of photocatalytic activity of TiO₂ Degussa P25 powder*. Applied Catalysis A: General 2015, **500** (0):p. 40-50.

- [19] Liao, Y.; Xie, C.; Liu, Y.; Chen, H.; Li, H.; Wu, J., *Comparison on photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂, ZnO and their composite*. *Ceramics International* 2012, **38** (6):p. 4437-4444.
- [20] Li, X.; Hu, C.; Wang, X.; Xi, Y., *Photocatalytic activity of CdS nanoparticles synthesized by a facile composite molten salt method*. *Applied Surface Science* 2012, **258** (10):p. 4370-4376.
- [21] Lin, C.-F.; Wu, C.-H.; Onn, Z.-N., *Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems*. *Journal of Hazardous Materials* 2008, **154** (1–3):p. 1033-1039.
- [22] Pétrier, C., 31 - *The use of power ultrasound for water treatment*, in *Power Ultrasonics*, J.A. Gallego-Juárez and K.F. Graff, Editors. 2015, Woodhead Publishing: Oxford. p. 939-972.
- [23] Wypych, G., 7 - *Degradation by other forms of radiation*. In *PVC Degradation and Stabilization (Third Edition)*, Wypych, G., Ed. ChemTec Publishing: Boston, 2015; pp 215-226.
- [24] Jercan, E.; Popa, G., *La détermination de la stabilité des composés complexes des lanthanides avec l'acide N'-(2-hydroxyéthyl)-éthylène-diamine-N,N,N'-triacétique par l'électrophorèse sur papier*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1969, **21** (3):p. 535-540.
- [25] Lanska, D. J., *Wilson's Disease, History of*. In *Encyclopedia of the Neurological Sciences* (Second Edition), Aminoff, M. J.; Daroff, R. B., Eds. Academic Press: Oxford, 2014; pp 775-776.
- [26] Walshe, JM., *Management of penicillamine nephropathy in Wilson's disease: a new chelating agent*. *Lancet*. 1969, **2** :p.1401-1402
- [27] Sharma, V. K., *Kinetics and mechanism of formation and destruction of N-nitrosodimethylamine in water – A review*. *Separation and Purification Technology* 2012, **88** (0):p. 1-10.
- [28] Sillanpää, M.E.T., Kurniawan, T.A., and Lo, W.L. *Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP)*. *Chemosphere*. 2011, **83**:p. 1443-1460.

- [29] Kim, S., Choi, W. *Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 Suspension: The Role of OH Radicals*, Environmental Science & Technology. 2002, **36**:p. 2019-2025.
- [30] Sharma, S., Mukhopadhyay, M., and Murthy, Z. V. P. *Rate parameter estimation for 4-chlorophenol degradation by UV and organic oxidants*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012, **18(1)** :p. 249-254.
- [31] Tan, C., Gao, N., Zhou, S., Xiao, Y., & Zhuang, Z. *Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal. 2014, **253(0)**:p. 229-236.
- [32] Aguilar, K., Garvin, A., Azuara, E., & Ibarz, A. *Modelling of 5-hydroxymethylfurfural photo-degradation by UV irradiation. Influence of temperature and pH*. Food Research International. 2015, **71(0)** :p. 165-173.
- [33] Liu, N.; Sijak, S.; Zheng, M.; Tang, L.; Xu, G.; Wu, M., *Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes*. Chemical Engineering Journal 2015, **260 (0)**:p. 826-834.
- [34] Schrank, S. G.; Santos, J. N. R. d.; Souza, D. S.; Souza, E. E. S., *Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2007, **186 (2-3)**:p. 125-129.
- [35] Da Silva, C. G.; Faria, J. L. s., *Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2003, **155 (1-3)** :p. 133-143.
- [36] Kimura, T.; Sakamoto, T.; Leveque, J.-M.; Sohmiya, H.; Fujita, M.; Ikeda, S.; Ando, T., *Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction*. Ultrasonics Sonochemistry 1996, **3 (3)** :p. S157-S161.
- [37] Iida, Y.; Yasui, K.; Tuziuti, T.; Sivakumar, M., *Sonochemistry and its dosimetry*. Microchemical Journal 2005, **80 (2)**:p. 159-164.

[38] Mark, G.; Tauber, A.; Laupert, R.; Schuchmann, H.-P.; Schulz, D.; Mues, A.; von Sonntag, C., *OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution – Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield*. *Ultrasonics Sonochemistry* 1998, **5** (2) :p. 41-52.

[39] Emery, R.J., Papadaki, M., Freitas D., Luisa, M., and Mantzavinos, D., *Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions*. *Environment International*, 2005. **31**(2): p. 207-211.

[40] Gao, Y.-q.; Gao, N.-y.; Deng, Y.; Gu, J.-s.; Gu, Y.-l.; Zhang, D., *Factors affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water*. *Ultrasonics Sonochemistry* 2013, **20** (6):p1401-1407.

RESUME

La triéthylènetetramine (TETA) 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 TETA 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 TETA a été suivie par spectrophotométrie UV/Vis. Les résultats trouvés montrent que le meilleur procédé d'oxydation utilisé est celui d'UV/US/H₂O₂.

Mots clés: triéthylènetetramine, amine dégradation du TETA.

ABSTRACT

Triethylenetetramine (TETA) 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 wastewaters which enters ecological problems as: ecotoxicity, methemoglobinemia, etc....

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

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

Key words: triethylenetetramine, amine degradation of the TETA.

المخلص

triethylenetetramine أمين يستعمل في صناعة الورق و صناعة الأنسجة و في الصناعة البترولية

تدخل هذه المادة المحيط عن 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 الأوكسدة المتقدمة تتبع و هذه عملية بجهاز القياس الطيفي أثبتت

النتائج المفضل عليهما ان الطريقة المثلى لأوكسدة هي UV/US/H₂O₂.

كلمات المفتاح تدهور AOP, triethylenetetramine