

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

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

MAGISTER EN CHIMIE

Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

***PHOTOTRANSFORMATION DE TENSIOACTIF ANIONIQUE
INDUITE PAR UN OXYHYDROXYDE DE FER(III) (GOETHITE) EN
SOLUTION AQUEUSE***

Par

MAMERI YAZID

Devant le jury :

Président : Mr T. SEHILI, Professeur Université Mentouri-Constantine

Rapporteur : Mme N.DEBBACHE MC Université Mentouri-Constantine

Examineur : Mme Z.KABOUCHE Professeur Université Mentouri-Constantine

Examineur : Mr K.DJEBBAR Professeur Université Mentouri Constantine

Soutenance prévue : Décembre 2010

A ma mère

A mon père

A mes frères et sœurs

A ma famille

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ces remerciements s'adressent tout d'abord au Pr. T SEHILI Directeur de Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement de l'Université Mentouri de Constantine. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire, de m'avoir permis d'acquérir des compétences scientifiques et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude et mon admiration à Mme. N DEBBACHE Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine qui m'a encadré quotidiennement tout au long de l'année. Vous avez fait preuve de disponibilité et de patience. Pour tout cela, je vous dis un grand merci.

Je suis très honorée de la présence de Mme Z. KABOUCHE, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine dans ce jury et je la remercie d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Mr K DJEBBAR, Professeur à l'Université de Constantine, non seulement pour avoir bien voulu examiner cette thèse, mais également pour son aide et sa gentillesse.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire LSTE pour leur sympathie leur aide qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

Sommaire

Chapitre I : INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre II : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
II.1 Les détergents.....	4
II.1.1 Les tensioactifs	4
II.1.2 Classification.....	5
II.1.3 Propriétés.....	7
II.1.3.1 Propriétés fondamentales.....	7
II.1.3.2 Propriétés pratiques.....	8
II.1.3.3 Mode d'action.....	9
II.1.3.5 Caractéristiques des agents tensioactifs.....	10
II.1.3.6 Tonnage.....	10
II.1.3.7 Les adjuvants.....	11
II.1.3.8 Nuisance des détergents dans les eaux.....	13
II.1.3.9 Toxicité.....	16
II.1.3.10 Méthodes d'éliminations.....	18
II.1.3.11. Procédés d'élimination photochimique.....	21
II.1.3.12 Méthodes d'analyse des tensioactifs.....	23
II.2 Les oxydes de Fe (III)	30
II.2.1 Définition.....	30
II.2.2 Origine.....	31
II.2.3 Classification.....	31
II.2. 4 Importance et intérêt des oxydes de fer.....	32
II.2.5 Propriétés optique des oxydes de Fe (III)	33
II.2.6 Synthèse des différents oxydes de fer.....	34
II.2.7. Caractérisation.....	34
II.2.8 La Goethite α -FeOOH.....	35
II.2.9 Caractéristiques physico-chimiques.....	37
II.2.9.1 Spectre de la lumière absorbée caractérisant la goethite.....	37
II.2.9.2. Solubilité de la goethite.....	38
II.2.9.3 Acido-basicité de la surface de la goethite.....	38
II.2.9.4 pH et charge de surface de la goethite.....	41
II.2. 10. Dissolution des oxyhydroxydes de fer en solution.....	41
II.2.11. Adsorption.....	46
II.2.12 Propriétés Semi conductrices des oxydes de Fe (III)	47
II.2. 13. Réactivités des oxyhydroxydes de fer.....	49
II.2. 13.1 Réactivités de la goethite en présence de composées organiques.....	50
II.2. 13.1 Réactivités de la goethite en présence de H ₂ O ₂	51
Chapitre III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
III.1. Réactifs et solvants.....	54
III.2. Préparation des solutions.....	54
III.3. Dispositif d'irradiation.....	55
• Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm.....	55
• Irradiation en lumière polychromatique à 365 nm.....	56
III.4. Méthodes d'analyse.....	57
III.4.1. Méthode de dosage chimique.....	57
III.4.1.1. Dosage du Fe (II)	57

III.4.2. Méthode spectroscopique.....	58
III.4.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible	58
III.4.2.2 Chromatographie liquide à haute performance HPLC.....	58
III.5. Synthèse de la Goethite.....	59
III.5. 1. Caractérisation de la Goethite.....	60
III.6. Démarche expérimentale.....	60
III.6.1. Etude du mélange substrat - Goethite en phase hétérogène.....	61
Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
IV.1 Propriétés des LAS en solution aqueuse.....	65
IV.1.1. Caractérisation de OBS.....	65
IV.1.1.1 Propriétés physico-chimique	65
IV.1.1.2. Propriétés spectrales.....	66
IV.1.1.3. Caractérisation par RMN	68
IV.1.1.4. Caractérisation chromatographique	68
IV.2. Caractérisation de la goethite en solution aqueuse.....	69
IV.2.1.Synthèse.....	69
IV.2-2. Caractérisation de la goethite.....	69
Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX).....	69
Spectroscopie infrarouge.....	71
IV.2.3. Comportement de la Goethite en suspensions en solution aqueuse.....	72
- Stabilité de la goethite en fonction du pH du milieu.....	73
- Stabilité de la goethite A pH neutre 7.5.....	73
- Stabilité de la Goethite en fonction du pH	73
- Dosage du Fe (II)	74
- Conclusion.....	76
IV.3.Etude du système OBS-Goethite en solution aqueuse.....	77
IV.3.1. Etude du comportement thermique du système OBS – Goethite	77
IV.3.1.1.Etude par spectrophotométrie UV- Visible	77
IV.3.1.2.Quantification de la disparition par HPLC.....	78
IV.3.1.3.Formation du Fe (II)	80
- Influence du pH sur la réaction thermique.....	80
- A pH acide (pH =3)	81
Etude par spectrophotométrie UV- Visible.....	81
Quantification de la disparition par HPLC.....	83
- A pH acide (pH =10)	84
Etude par spectrophotométrie UV- Visible.....	84
Quantification de la disparition par HPLC.....	86
- Conclusion.....	88
IV.3.2. Etude du comportement photochimique du système Goethite- OBS.....	89
IV.3.2.1 Photo transformation de OBS sous excitation directe.....	89
IV.3.2.2 Photodégradation de OBS induite par la goethite ($\lambda = 365\text{nm}$).....	90
Etude par spectrophotométrie UV- Visible.....	90
- Influence du pH sur la réaction photochimique.....	93
- A pH acide (pH =3)	94
Etude par spectrophotométrie UV- Visible.....	94
Quantification de la disparition par HPLC.....	94
Formation du (II)	95
- A pH acide (pH =10)	96
Etude par spectrophotométrie UV- Visible.....	96

Quantification de la disparition par HPLC.....	97
Influence de la lampe.....	98
Influence de la concentration initiale de la Goethite.....	99
Influence de la concentration initiale de OBS.....	100
Effet du tertibutanol	101
IV.3.2.3. Etude en lumière naturelle.....	102
Etude par spectrophotométrie U.V. Visible.....	103
Quantification de la disparition par HPLC.....	104
Influence du pH.....	106
Formation du Fe (II)	108
conclusion.....	109
IV.4 Activation du système OBS-Goethite par le peroxyde d'hydrogène.....	110
IV.4.1. Etude du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse.....	110
Etude de H ₂ O ₂ en solution aqueuse par spectrophotométrie UV-Visible.....	110
IV.4.2. Etude du système Goethite – H ₂ O ₂	113
IV.4.2.1 Influence de la concentration de H ₂ O ₂ sur la dissolution de la Goethite...	113
Etude par spectrophotométrie UV-Visible.....	113
Le dosage de Fe (II)	122
IV.4.3. Etude thermique du système OBS-H ₂ O ₂	122
IV.4.4. Etude thermique du système OBS- Goethite - H ₂ O ₂	125
IV.4.5. Etude photochimique du système OBS - Goethite - H ₂ O ₂	129
Effet de la concentration du peroxyde.....	130
IV.4.6 Effet du système calco-carbonique sur la réaction photochimique.....	133
Conclusion.....	138
Conclusion générale	139

Introduction générale

I. Introduction générale

Durant des siècles les savons d'origine naturelle ont été les seuls détergents connus et utilisés aussi bien pour la lessive ménagère que pour l'industrie. Il a fallu attendre les années 1950 pour voir se développer les détergents de synthèse. Parmi les différents composants d'un détergent, les tensioactifs représentent une part importante. En effet, la production mondiale des alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS) avoisinait $2,8 \times 10^6$ tonnes en 1995. Ils forment avec le savon classique la plus grande masse de détergents anioniques utilisés.

Les tensioactifs anioniques qui représentent 80 à 90 % de la totalité des détergents mis sur le marché sont de bons traceurs de la pollution d'origine urbaine. L'accroissement, de plus de 500 % en dix ans, de l'utilisation des détergents synthétiques explique les concentrations élevées qu'il n'est pas rare de rencontrer dans les eaux d'égout : 10 -15mg/l. Une partie de ces égouts se déversent sans épuration préalable dans les cours d'eau.

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

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

La biodégradation primaire qui fait perdre à la molécule sa tensioactivité ne l'élimine pas totalement du milieu. Donc même si on élimine les nuisances dues aux détergents, le problème reste posé quant aux nuisances causées par des métabolites dans le milieu naturel.

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

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

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

La recherche dans le domaine de traitement des eaux s'est fortement développée ces dernières décennies grâce aux techniques photochimiques. Elles sont mises en œuvre aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène et sont basées sur l'oxydation des micropolluants par voie radicalaire. Une variété de techniques de traitement efficaces pour les composés organiques a été proposée dans la littérature : l'irradiation ultrasonique, la photolyse directe, l'irradiation d'UV en présence d'ozone, le TiO₂ comme un photocatalyseur et par le réactif de Fenton.

Actuellement les oxyhydroxydes de Fe (III) font aussi l'objet de recherches appliquées dans plusieurs secteurs compte tenu de leurs caractéristiques présentant de grandes surfaces spécifiques et une réactivité importante vis-à-vis de nombreux éléments. Les oxyhydroxydes de Fe (III) en solution aqueuse ont fait également l'objet de nombreuses études et ont montré une efficacité non négligeable dans la dépollution des eaux.

Par ailleurs la combinaison d'oxyhydroxydes avec du peroxydes d'hydrogène a révélé une nette amélioration du système précédent. Dans ce contexte, plusieurs études ont porté sur la dégradation et la minéralisation de polluants récalcitrants dans l'eau en utilisant le système oxyhydroxide/H₂O₂. Cette technique est intéressante car elle ne nécessite aucun ajout de produit au milieu naturel vu que l'oxyde en fer et l'eau oxygénée font parti des constituants de la nature et des eaux atmosphériques.

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

Afin d'avoir une vision réelle et complète de la photo transformation des produits utilisés, les aspects analytiques et mécanistiques ont été abordés. Dans le cadre de cette recherche nous nous sommes d'abord intéressés à l'évolution à température ambiante et à

l'abri de la lumière, aussi appelée évolution thermique, dans le but de mieux comprendre l'interaction entre l'oxyhydroxyde Fe (III) (Goethite) et le tensioactif. La seconde partie de cette recherche a été consacrée à l'étude du comportement photochimique du système Goethite-Tensioactif.

Afin d'estimer la contribution de la photolyse dans le processus photochimique, nous avons d'abord étudié le comportement du tensioactif sous irradiation directe, nous nous sommes ensuite intéressés à leur transformation photoinduite par les oxyhydroxydes de Fe (III) en lumière artificielle puis naturelle afin de nous rapprocher le plus possible des conditions environnementales.

Nous avons également procédé à l'amélioration du système Goethite-polluant organique par l'activation au peroxyde d'hydrogène.

CHAPITRE II

Etude bibliographique

II.1 Les Détergents

Le mot détergent provient du latin « detergere » qui signifie nettoyer. Les détergents sont donc des produits capables d'éliminer les souillures grâce à leur aptitude à abaisser la tension superficielle du liquide dans lequel ils sont dissous [1,2]. Ils sont composés généralement d'un tensioactif qui représente la matière active et d'un ensemble de produits chimiques appelés adjuvants.

II.1.1 Les tensioactifs

Une molécule tensioactive se définit par la présence conjointe d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, qui lui donne son caractère amphiphile (Figure 1). C'est l'antagonisme de cette structure qui lui confère ses propriétés particulières.

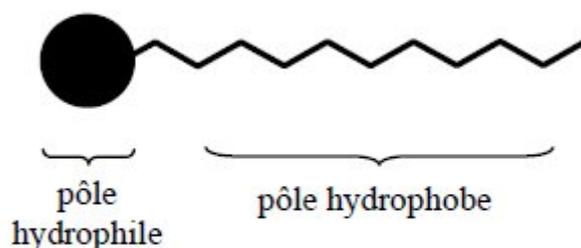


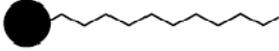
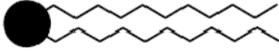
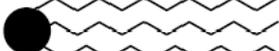
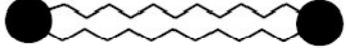
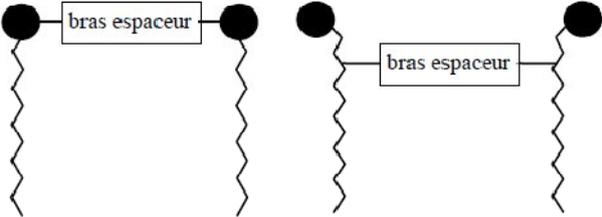
Figure 1. Représentation schématique d'un tensioactif.

Dans la littérature, on rencontre diverses structures de tensioactifs, variant notamment selon la nature de la partie hydrophile qui peut être cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique. La partie hydrophobe, quant à elle, est le plus souvent sous forme d'une chaîne aliphatique de longueur variable, ramifiée ou non.

On peut diviser les tensioactifs, appelés aussi *surfactants*, en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée *tensioactif monocaténaire* est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (*tensioactifs bicaténaires et tricaténaires*), mais

aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés *tensioactifs bolaformes ou géminés* (Tableau 1).

Tableau 1. Les différents types de tensioactifs.

<i>structure du tensioactif</i>	<i>nom</i>
	monocaténaire
	bicaténaire
	tricaténaire
	bolaforme simple chaîne
	bolaforme double chaîne
	gémisés

légende :  tête polaire, hydrophile
 chaîne apolaire, hydrophobe

II.1.2 Classification

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur pôle hydrophile en quatre grandes familles : les tensioactifs anioniques chargés négativement, les cationiques chargés positivement, les zwitterioniques possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non ioniques, non chargés.

✓ Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont des sels d'acides carboxyliques $R-COO^- M^+$, résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,...) ou animale. Peu après la première guerre mondiale, les alkyls sulfates $R-O-SO_3^- M^+$ et alkyléthers sulfates $R-(O-CH_2-CH_2)_n-O-SO_3^- M^+$ ont été introduits sur le marché. Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à

l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 carbones. La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) (**Figure 2**).



Figure 2. Exemple de tensioactif anionique: le dodécylsulfate de sodium (SDS).

Les détergents synthétiques à base d'ABS (alkylbenzène sulfonates) ont remplacé les savons pour le lavage domestique du linge car plus économiques et présentant de meilleures propriétés détergentes, même dans une eau dure. Ils furent eux-même abandonnés vers les années 50 au profit de LAS (alkylbenzène sulfonates linéaires) plus biodégradables du fait de la linéarité de la chaîne. Outre cela ils ne produisent pas de mousses persistantes lors de leur élimination des eaux usées sans affecter leur qualité de détergents.

✓ Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium [3] (**Figure 3**).

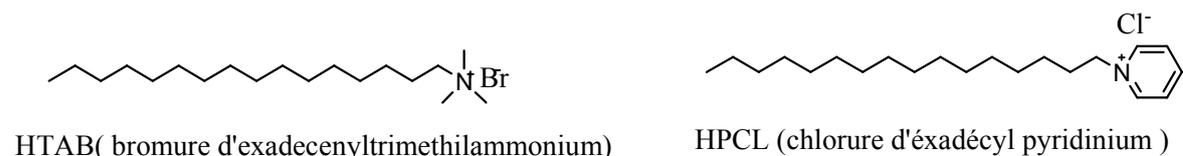


Figure 3. Exemples de tensioactifs cationiques: le HTAB et le HPCL.

✓ Les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative (**Figure 4**). Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des

phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique.

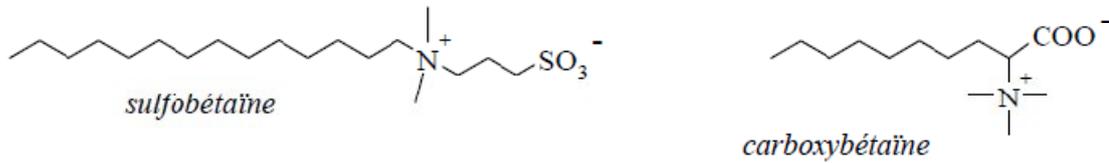


Figure 4. Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaïne et la carboxybétaïne.

✓ Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques constituent la classe la plus récente de surfactants. Les polyoxyéthylènes (POE) issus de la polymérisation d'unités oxydes d'éthylène sur des alcools gras (**Figure 5**). De faible coût, ils sont rapidement utilisés pour leurs performances tensioactives à faible concentration. Peu moussants ils rentrent dans la composition des lessives.

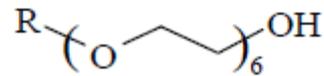


Figure 5. Exemple de polyoxyéthylène POE (noté R12POE6).

II.1.3 Propriétés

II.1.3.1 Propriétés fondamentales

✓ *Propriétés superficielles*

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

✓ *Propriétés micellaires*

A faible concentration ($<1\text{mg.L}^{-1}$), la solution est constituée de molécules tensioactives situées à l'interface eau-air formant une couche monomoléculaire continue. Une fois l'interface saturée, les nouvelles molécules ajoutées se regroupent au sein du liquide soit par leurs parties hydrophiles soit par leurs parties hydrophobes; on assiste alors à la formation de micelles.

On distingue différents types de micelles : les sphériques qui existent en solution diluée et les lamellaires qui sont présentes en solution concentrée. La présence de micelles a pour conséquence une augmentation importante de la solubilité et de la solubilisation [2,4].

II.1.3.2 Propriétés pratiques

✓ *Le mouillage*

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

✓ *Le moussage*

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

✓ *La dispersion*

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

✓ *L'émulsion*

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

✓ *La solubilisation*

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

II.1.3.3 Mode d'action

Le mode d'action des tensioactifs repose sur un phénomène physique. Leur action superficielle correspond à un véritable phénomène d'adsorption. En effet ils s'adsorbent à la surface de l'eau et s'y orientent, la partie hydrophile polaire est alors dirigée vers l'intérieur créant ainsi une discontinuité dans le film superficiel. Cette dernière engendre une diminution de la tension superficielle du solvant. **La Figure 6** schématise le mécanisme de la détergence.

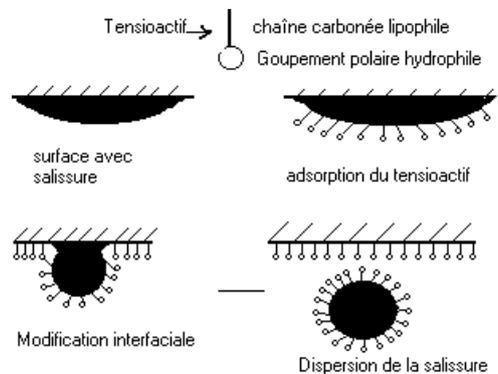


Figure 6: Mécanisme de la détergence

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

II.1.3.5 Caractéristiques des agents tensioactifs

La concentration micellaire critique CMC

C'est une caractéristique essentielle du tensioactif, elle dépend de sa nature chimique ainsi que de certains facteurs externes tels que la concentration en électrolytes et la température. Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹) sont inférieures aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10^{-3} mol.L⁻¹) [5,6].

La tension superficielle

L'état thermodynamique des molécules superficielles d'une surface condensée, est différent de celui des molécules se trouvant à l'intérieur du liquide ; de même l'attraction des molécules superficielles vers l'intérieur est souvent plus intense que celle existant dans un liquide, ce qui entraîne leur soumission à des forces non équilibrées. On dit alors que le liquide est soumis à une tension superficielle.

II.1.3.6 Tonnage

La production mondiale des détergents est illustrée dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3 : Volume et pourcentage de la production mondiale des détergents [7]

Application	Volume mondial de production (10 ³ tonnes)	Pourcentage de la production totale
Détergence ménagère	6160	56%
Marché des industries techniques et agricoles	2970	27%
Détergence industrielle	990	9%
Hygiène corporelle et cosmétique	880	8%
Total	11 000	

II.1.3.7 Les adjuvants

Les additifs sont entrés dans la formulation des détergents très tardivement car ils n'ont qu'un rôle secondaire. Leur action multiple comprend l'adoucissement de l'eau pour accroître l'efficacité du tensioactif, la réduction de la redéposition de la salissure et le maintien de l'alcalinité. Leur présence contribue à la réduction des germes dans le linge. Par ailleurs d'autres composés tels que les parfums qui apportent une odeur agréable, les azurants optiques qui absorbent la lumière UV et émettent une lumière bleutée permettant de masquer le jaunissement du linge sont également ajoutés

Tableau 4.

Tableau4 : Principaux adjuvants et leurs propriétés.

Principaux adjuvants	Propriétés
Sels alcalins d'acide inorganique faible -Carbonate de sodium -Bicarbonate de sodium -Tétraborate de sodium -Perborate de sodium -silicate de sodium	Améliorent la détergence et augmentent l'alcalinité de l'eau Adoucit l'eau Agit sur le blanchissement Anti corrosion
Les phosphates phosphates trisodique tripolyphosphates sodique pyrophosphates tétrasodique	Les phosphates adoucissent l'eau par précipitation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} Ils augmentent le pouvoir moussant et contrôlent le pH en tamponnant la solution, ce sont des agents dispersants
Bases fortes Hydroxyde de sodium Hydroxyde de potassium	Maintiennent l'alcalinité du milieu
Sels inorganiques Sulfate de sodium Chlorure de sodium	Electrolytes à faibles concentrations. Ils abaissent la tension interfaciale et ont une action peptisante
Carboxyméthylcellulose	Maintien la saleté en suspension et adoucit l'eau
Antiseptique	
Additifs Parfums, antioxydants	Inhibe la pollution bactérienne

II.1.3.8 Nuisance des détergents dans les eaux

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

Leurs présences dans les cours d'eau peuvent avoir trois origines :

- urbaine, due à l'utilisation permanente des détergents pour des usages ménagers et autres types de nettoyage ;
- agricole, due à l'entraînement par les eaux pluviales des agents mouillants entrant dans la composition des insecticides et des germicides ;
- industrielle, provenant des usines de fabrication des détergents et de certaines industries où l'emploi de produits détersifs est important (textile, teinture, tannerie).

Les nuisances des tensioactifs vont dépendre du milieu considéré.

Nuisances dans les eaux de rivières

✓ Formation de mousse

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

En plus de la gêne qu'ils causent pour la navigation, ils freinent les échanges gazeux entre la rivière et l'atmosphère et disséminent les bactéries et les virus pathogènes qui ont pu se concentrer à leurs niveaux [1]. Le seuil de moussage varie suivant le milieu et le genre de pollution, il est généralement de l'ordre 0,3 à 1 mg.L⁻¹ dans le cas de tensioactifs anioniques tels que les LAS [8,9].

✓ Effet sur le phénomène de réoxygénation des eaux

La présence des tensioactifs dans les eaux de rivière conduit à la formation d'un film plus ou moins imperméable à la pénétration de l'oxygène de l'air au sein du liquide : cela réduit le coefficient de dissolution de l'oxygène dans l'eau.

✓ *Effet sur l'oxydation de la matière dissoute*

Giraud [1] a montré que les tensioactifs tendent à protéger certaines substances de l'oxydation spontanée. Un film produisant les micelles peut envelopper certaines molécules pour constituer un complexe d'insertion. Ces molécules sont isolées de façon transitoire des autres molécules réactives et plus particulièrement des molécules d'oxygène entraînant ainsi une protection à l'oxydation.

✓ *Rétention et relargage des tensioactifs dans les boues*

Les tensioactifs peuvent s'attacher aux boues et aux limons par leurs têtes polaires comme par la chaîne hydrophobe, la fixation par la tête polaire étant nettement plus forte [2]. La turbulence pourra donc relarguer la fraction labile et réduire la tension de surface de la solution agitée. Il a été montré que les tensioactifs tels que les LAS pouvaient s'associer aux particules solides et ainsi échapper aux traitements des stations d'épuration, par adsorption sur les boues. [7]

✓ *Nuisances dans les eaux d'égouts*

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

✓ *Nuisances dans les stations d'épuration*

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

✓ *Effet sur la décantation primaire*

Les tensioactifs réduisent la vitesse de décantation en augmentant la stabilité de la suspension.

✓ *Effet sur la floculation*

En général les tensioactifs gênent la floculation car ils affectent l'hydratation de la particule par orientation de leurs têtes ioniques. Cependant leur action varie avec la nature du floculant. Les tensioactifs anioniques stabilisent les colloïdes généralement chargés négativement gênant ainsi la clarification de l'eau turbide et de ce fait au lieu de décanter, le floc flottera à la surface [10,11].

✓ *Effet sur le traitement biologique*

Les tensioactifs peuvent avoir une action nocive sur le traitement biologique aérobie du fait de la réduction du coefficient de transfert de l'oxygène. Dans ce cas les micro-organismes n'auront pas toujours à leur disposition l'oxygène nécessaire à la biodégradation.

LAS est facilement biodégradable et peut être facilement éliminé (95 à 99,9%) ne gênant pas le bon fonctionnement des systèmes de boues activées traitement des eaux usées [12,13]. La fraction de masse éliminée par adsorption sur les boues d'épuration dans le décanteur primaire est d'environ 20-25%. Le reste de la fraction prélevée est presque totalement biodégradable dans le bassin d'aération [14]

Cependant certains auteurs montrent qu'une diminution du coefficient d'oxygénation de l'ordre de 65% réduit de 30% le rendement de l'installation [2]. En effet, cette étude a signalé la détérioration des **lits bactériens** commence à partir d'une concentration de 20 mg.L⁻¹[15].

✓ *Effet sur la filtration*

L'effet des tensioactifs sur la filtration se traduit par une augmentation de la perte de charge. Dans les stations d'épuration, il a été constaté que lors de la filtration sur sable, qui constitue l'étape finale du procédé d'épuration, une concentration supérieure à 20 mg.L⁻¹ de tensioactif affecte l'efficacité de la filtration pour l'élimination de bactéries et des floes provenant des traitements ultérieurs [2].

✓ *Nuisances dans l'eau de mer*

Quand les tensioactifs sont rejetés dans la mer, la force ionique du milieu provoque une chute de leur concentration micellaire critique et par conséquent, leur solubilité est réduite, provoquant ainsi leur accumulation dans les sédiments [16]. Ceci présente un danger pour les communautés benthiques qui sont les plus importantes dans la chaîne alimentaire marine [16,17].

II.1.3.9 Toxicité

Les surfactants anioniques qui représentent une énorme part du marché des détergents sont donc déversés en quantités astronomiques dans l'environnement. Les LAS sont considérés comme n'étant pas toxiques pour l'environnement. Cependant de nombreuses études montrent que les LAS ne sont pas si bénins pour l'environnement. La toxicité des tensioactifs est fonction de la concentration du produit et de sa durée de vie dans l'environnement. Dans le cas des tensioactifs anioniques, la DL50-24H pour le poisson est $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$. La toxicité se manifeste de façon différente sur les groupes musculaires assurant la locomotion [18, 19, 20].

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

- La phase de sensibilité ($0,1$ à $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$)
- La phase d'intoxication chronique ($0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ à $1,6 \text{ mg.L}^{-1}$)
- La phase d'intoxication aiguë où la dose mortelle varie de 10 à 12 mg.L^{-1}

Des tests d'écotoxicité aiguë et chronique ont été réalisés sur différentes espèces animales ou végétales peuplant les milieux aquatiques ou littoraux.

Des études sur la toxicité aiguë des LAS sur les algues ont montré que les effets étaient très spécifiques à chaque espèce et que les valeurs varient entre $0,1$ et 100 mg.L^{-1} [21,22].

Il est extrêmement important de vérifier la toxicité d'un produit sur les algues photosynthétiques qui sont à la base de la chaîne alimentaire.

Les diatomées comme *Navicula* ou encore d'autres algues comme *Microcystis aeruginosa* sont sensibles pour des concentrations de 1.4 et 5 mg.L⁻¹ respectivement [21]. *Gymnodinium breve*, est une algue marine, extrêmement sensible aux LAS puisqu' une concentration de 25µg.L⁻¹ suffit à entraîner une détérioration de 100% en 24 heures [22]. Certains travaux ont également mis en évidence le fait que pour le même surfactant testé sur le même organisme, on pouvait observer des résultats 80 fois différents en fonction de la température de l'eau (de 17 à 28°C) [23].

Les crustacés, bien que réputés comme étant plus résistants aux LAS, s'avèrent également être sensibles à ce polluant. On observe par exemple la mort des larves de *Balanus balanoïde* après 100 heures en présence de LAS à 1 ppm [24]. Cependant l'étude la plus marquante concerne *Penaeus monodon* [25], un crustacé élevé en Thaïlande, où les LAS sont les détergents synthétiques les plus utilisés. La diminution des populations de ce crustacé a conduit à des études qui ont montré que la CL₅₀ après 24 heures d'exposition aux LAS était de 0.06 ppm.

Les poissons semblent être les organismes souffrant le plus de la pollution aux LAS, notamment à cause de leur propriété à accumuler les toxiques dans leur vésicule biliaire [26].

La propriété des surfactants à s'accumuler sur les surfaces et les interfaces engendre leur fixation sur les épithéliums des poissons, augmentant ainsi la sécrétion de mucus qui réduit les échanges gazeux et ioniques et affecte la fonction respiratoire ainsi que le métabolisme de l'urée [27]. Les valeurs de CL₅₀ observées après 96 heures s'échelonnent entre 0.5 et 6.5 ppm pour les espèces testées [27].

Le dépérissement de nombreuses espèces d'arbres a été constaté depuis longtemps sur les côtes méditerranéennes. Les premiers signes de dépérissement du pin *Pinus halepensis* est le plus marqué [27].

En plus des inhibitions de croissance et de développement, on observe plusieurs modifications morphologiques telles que les déformations foliaires et le dessèchement des feuilles. Les teneurs en chlorophylle diminuent fortement pour une concentration de 25 mg/l⁻¹. La DL-50 est la concentration qui immobilise 50% de cellules ; son seuil se situe entre 3.7- 4,1 mg.L⁻¹ [29]

✓ *Influence des détergents sur le sol*

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

Par ailleurs, les LAS commerciaux entrent les terres agricoles uniquement via l'application de boues d'épuration et entraînent une toxicité LAS. Plusieurs évaluations des risques dans l'environnement terrestre ont été publiées et montrent une altération des microorganismes se trouvant dans le sol. [7]

II.1.3.10 Méthodes d'éliminations

Procédés d'élimination classique

Des procédés de décontamination classique ont été utilisés dans le passé et actuellement :

✓ *Elimination de la mousse*

La mousse peut être éliminée par des procédés chimiques ou mécaniques. Cependant l'effet est généralement temporaire et n'élimine pas les autres nuisances. La méthode chimique repose sur l'introduction d'agents anti-moussants biodégradables. Leclerc [2] a proposé de détruire la mousse provenant des tensioactifs anioniques par des tensioactifs cationiques.

✓ *La coagulation-floculation*

Des résultats plus ou moins intéressants sont obtenus lors du traitement des eaux par floculation classique. Vaughan [30] a observé que le sulfate d'alumine utilisé à pH élevé est plus efficace que le sulfate ferrique. La diminution des tensioactifs tels que

les alkylbenzène sulfonates (LAS) est relativement limitée et dépend largement du coagulant utilisé.

✓ *Elimination par adsorption*

Le charbon actif semble être le meilleur élément d'élimination des détergents. En associant le charbon actif au LAS dans une proportion de sept part pour une, le rendement est de l'ordre de 90% [1].

L'étude de l'interaction des tensioactifs anioniques avec les terres argileuses a montré que l'adsorption pour différents types d'argile, varie avec la nature du détergent. En général, les tensioactifs ayant la chaîne alkyl la plus longue sont préférentiellement adsorbés, en effet l'allongement de la chaîne augmente la nature hydrophobe du composé le rendant plus disposé à l'adsorption [3,31].

Les agents tensioactifs peuvent s'adsorber sur les surfaces de même charge c-à-d les tensioactifs cationiques peuvent s'adsorber sur les surfaces chargées positivement et les agents de surface anioniques sur les surfaces chargées négativement. Lorsqu'ils sont présentes dans des systèmes mixtes de tensio-actif ils adsorbés quelque soit la charge de la surface). Ces résultats seront particulièrement intéressants pour des applications où l'augmenter de l'adsorption globale du tensio-actif est recommandée.

✓ *L'oxydation chimique*

Une technique oxydante a été particulièrement efficace dans la dégradation des tensioactifs. Cette dernière est basée sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux dans un milieu acide (réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+} , pH=3,4).

✓ *La biodégradation*

La dégradation biologique ou biodégradation peut être définie comme la destruction des composés chimiques par l'action de microorganismes vivants. Ceux-ci sont présents dans les milieux extérieurs recevant les eaux usées. Les paramètres conditionnant la biodégradation sont le système bactérien, les éléments nutritifs, la température et la concentration en oxygène dissous. La température a un effet décisif

sur la vitesse de biodégradation: en effet Quiroba [32] a montré que le taux de biodégradation à la température de 20-25°C dépasse 90% en moins de 10 jours tandis qu'à -10°C, celui-ci est insignifiant ; il ne dépasse pas 5% en 21 jours.

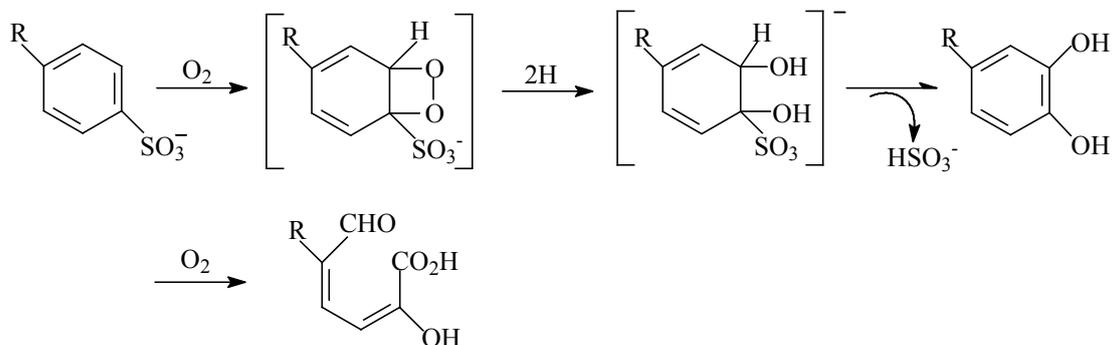
Il convient de mentionner que les tensioactifs anioniques, malgré leur origine synthétique, sont susceptibles d'être plus ou moins rapidement biodégradés par les microorganismes [33].

La biodégradation s'effectue généralement en deux étapes :

- La première appelée biodégradation primaire où le composé chimique subit un changement d'identité. La dégradation de la molécule commence par une ω oxydation du groupement terminal CH_3 en COOH . A ce stade, le LAS perd la plus grande partie de son pouvoir surfactant avec une réduction significative de la réponse au bleu de méthylène [34].

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

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



Swisher [6, 33] a étudié la biodégradation d'un mélange de 12 isomères. Il a montré que les nombreux isomères et homologues composant les LAS se dégradent avec des vitesses différentes. Ceci ne peut être attribué qu'à la structure chimique du produit en question. Il conclut, d'une part que les alkylbenzène sulfonates (ABS) sans alkyl ramifié à la fin de la chaîne sont complètement biodégradables et d'autre part qu'un ou deux méthyles situés sur un carbone adjacent au groupe phényle n'affectent pas la vitesse de biodégradation.

Ces traitements souvent coûteux pour certains d'entre eux n'ont pas donné les résultats attendus à savoir la destruction des polluants.

Cette situation a permis le développement d'autres procédés très innovants : les procédés d'oxydation avancés POA. Leur importante efficacité réside en une oxydation des polluants par le biais des radicaux OH° (ces derniers étant produits in situ par ces systèmes).

Procédés d'élimination photochimique

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

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

Photolyse directe

En 1984 Adachi [35] a étudié l'effet de la longueur d'onde sur la décomposition photochimique du LAS. Ce dernier est soumis à des irradiations monochromatiques à partir de 200 et 700 nm à l'aide d'une lampe à arc à Xénon. Une décomposition totale du composé a été observée à 215 nm (intensité de l'irradiation étant $3,5 \cdot 10^8 \text{ erg.cm}^{-2}$) mais au-delà de 290 nm aucune dégradation n'est observée.

Cependant, Murakami [36] reporte que le maximum de décomposition est obtenu par irradiation à 270 nm en utilisant le même système d'irradiation.

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

Le formaldéhyde et l'acide formique qui ont été identifiés, sont en accord avec Matsuura [37] alors que Watanabe [38] a trouvé le dodécylbenzène comme

intermédiaire. Il a été aussi noté que la photodécomposition est indépendante du pH dans une gamme allant de 1-10.

Photocatalyse avec TiO₂

Le traitement par photocatalyse avec TiO₂ a été largement étudié et son efficacité semble être intéressante. Toutefois le nombre de paramètres qui interviennent dans ce type de réaction est grand. En conséquence, la détermination de l'impact de chacun d'eux nécessite un grand nombre d'essais. Hidaka *et al* [39] ont été les premiers à avoir étudié la dégradation photocatalytique d'un surfactant anionique, à savoir le DBS (dodécylbenzène sulfonate). Ils ont utilisé une lampe à Xénon (450W, $\lambda > 330$ nm). La disparition du DBS a été suivie par spectrophotométrie, à une longueur d'onde correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement phényle (224 nm). Ces auteurs ont constaté que 50 ppm de ce produit est décomposé après une heure d'irradiation.

Ce travail a été complété en 1986 par ces mêmes auteurs qui ont étudié la dégradation photocatalytique du DBS avec TiO₂ sous irradiation naturelle [40]. Le DBS est décomposé efficacement sous exposition à la lumière solaire. Cette dégradation photochimique se déroule en trois étapes. Dans la première étape, la dégradation primaire caractérisée par des coupures de liaison de certaines parties du tensioactif provoque une altération du caractère ou des propriétés de la substance. Elle peut conduire soit à une désulfonation soit à une ouverture du noyau aromatique. Cette modification se traduit par une augmentation importante de la tension superficielle du surnageant. Dans la dernière étape, la minéralisation du substrat conduit à la formation de CO₂ et H₂O.

En 1992 Hidaka *et al* [41] ont étudié l'effet de charge des tensioactifs ainsi que la structure moléculaire sur la vitesse de décomposition. Une étude comparative de la photodégradation en solution aqueuse catalysée par TiO₂ de deux tensioactifs anioniques et de deux tensioactifs cationiques a été réalisée. Dans ces conditions ils ont montré que dans les deux cas la cinétique de dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood dont les constantes (k, K) sont récapitulées dans le **Tableau 11**.

Tableau 11. Valeurs de k et K déduites de l'équation Langmuir -Hinshelwood

Molecule	k $\mu\text{M}/\text{min}$	K $\mu\text{M}^{-1}\times 10^{-3}$
DBS	5,7	3,5
BS	6,9	12,2
BDDAC	5,0	3,0
BTAC	6,2	4,6

DBS : Dodécylbenzène sulfonate de sodium

BS : Benzène sulfonate de sodium

BDDA : Benzylododécyltriméthylammonium

BTA : Benzyltriméthylammonium

II.1.3.12 Méthodes d'analyse des tensioactifs

Chromatographie liquide

La chromatographie liquide à haute pression est utilisée pour caractériser les tensioactifs en fonction de leur composition moléculaire et pour déterminer quantitativement les concentrations de ces derniers dans les mélanges.

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est la technique privilégiée pour déterminer les surfactants ioniques dans les mélanges. Les tensioactifs anioniques peuvent être déterminés directement et sans dérivation. En raison de la nature polaire de la surface, la chromatographie ionique est généralement utilisée. La chromatographie ionique a l'avantage d'être associée à un détecteur de conductivité, tandis que l'HPLC classique est très utile pour la détermination des composés à noyaux phényle doit donc être lié à une détection UV [42].

Detection

Different types de détecteurs des tensioactifs sont reportés dans la littérature

✓ *Absorbance UV*

a) *Detection-Directe*

La HPLC souffre de l'absence d'un détecteur universel analogue à l'ionisation de flamme ou de détecteurs à conductivité thermique utilisé en chromatographie gazeuse. Toutefois, les tensioactifs anioniques les plus abondants, les alkylarylsulfonates, peut être facilement déterminés par le détecteur le plus courant HPLC, le détecteur d'absorbance UV. Le maximum d'absorbance de l'anneau de benzène substitué est

proche de 225 nm. Les tensioactifs aliphatiques sont plus difficiles à détecter. Avec les détecteurs UV modernes, sensibles, l'absorbance peut être contrôlée à des longueurs d'onde inférieure à 190 nm, permettant la détection de la plupart des composés. Toutefois, le rapport signal / bruit est faible parce que la plupart des solvants et des impuretés absorbent aussi dans cette région. Par conséquent, la sensibilité est faible.

b) Détection indirecte

Alternativement, une colonne en phase inverse peut être utilisée avec de l'eau ou le méthanol. Dans ce cas la détection se fait par le changement d'absorbance UV de la phase mobile.

c) Détection par Derivation

Le problème de la détection peut être éliminé par dérivation des anioniques avec un réactif qui peut absorber la lumière UV

✓ *Fluorescence*

L'utilisation de la fluorescence donne une sélectivité accrue pour la détection des LAS en présence d'autres composés [43]. Tous les homologues LAS dans la gamme habituelle des tensioactifs ont la capacité d'absorption molaire et le même rendement quantique de fluorescence [44].

✓ *Conductivité*

Tous les tensioactifs anioniques peuvent être déterminés avec détection de conductivité. Par exemple, les alkylsulfates et dialkylsulfosuccinates peuvent être analysés en utilisant une colonne en phase inversée avec méthanol / eau / acétate d'ammonium phase mobile [45].

✓ *Indice de réfraction*

La détection par l'indice de réfraction est généralement applicables à la détermination de tensio-actifs, voire tous les composés, mais cette détection est relativement insensible. Il est donc plus souvent utilisé pour la caractérisation des tensioactifs pure plutôt que pour leur détermination à faible concentration.

Une électrode sélective de surfactant a été utilisée comme un détecteur pour la séparation d'alkylsulfates [47]. L'effluent de la colonne a été dilué avec de l'eau pour éviter d'endommager la membrane à cause de la forte concentration en méthanol. Ces électrodes sont sujettes à une détérioration progressive de la réponse et ne sont pas aussi appropriées que d'autres détecteurs de routine **Tableau 6**.

Tableau 6. Analyse des tensioactifs anioniques par HPLC

Composés étudiés	Colonne	Phase mobile	Detecteur	Réf
Alkylarylsulfonates; déterminer dans les eaux de rivières; séparation par longueur de chaîne et le point d'attachement	Merck LiChrosorb RP-18 4.6 × 150 mm	Méthanol/eau 80:20, 0.1 M NaClO ₄	Fluorescence 225 nm excitation 295 nm emission	48
Alkylarylsulfonates et produits biodégradable; détermination dans l'environnement étudié.	Waters Bondapak C18 4 × 300 mm	Tetrahydrofuran/eau 51:49, contenant la tetra- butylammonium de phosphate	Fluorescence 232 nm excitation 290 nm emission	49
Alkylarylsulfonates; déterminer dans les matériaux environnemental; séparation la longueur de chaîne	Shim-pack CLC-ODS, 6.0 × 150 mm	Gradient, Eau/acétonitrile 0.02 M de NaClO ₄ dans l'eau	UV, 222 nm	50
Alkylarylsulfonates dans des échantillons environnemental; séparation la longueur de chaîne	Shandon ODS ou Whatman Partisil 5 ODS 3, 4.6 × 250 mm	Gradient, Eau-acétonitrile 0.1 M de NaClO ₄ dans l'eau	UV, 225 nm	44
Alkylarylsulfonates déterminer dans les eaux de rivières; séparation par longueur de chaîne	Alltech Spherisorb C18, 4 × 250 mm	45:55 THF/eau, 0.1 M de NaClO ₄	Fluorescence 225 nm excitation 290 nm emission	52
Linéaire alkylsulfates; séparation par longueur de chaîne	Colonne C18 TSK Gel 120T (Toyo Soda), 4.6 × 250 mm	90:10 methanol/eau, 0.05 M NaCl	Ion-selective electrode	[53]
Linéaire alkylsulfates; séparation par longueur de chaîne	IBM/Jones Chromatographie C8 ou C18, 4.6 × 250 mm	Methanol/eau ou acétonitrile/eau contenant NaNO ₃ ou NaI et phosphate buffers	UV Indirecte 242-260 nm	[54]
Alkyl sulfates et alkanesulfonates; séparation par longueur de chaîne	Hamilton polystyrene/divinylbenzene PRP-1, 4.1 × 50 mm	Acétonitrile /Eau, 10 ⁻⁴ M dans le sel de Fe(II) 1,10-phenanthroline, pH ajusté par les citrates ou l'acétate	Visible indirecte, 510 nm	[55]

Méthodes Spectroscopiques

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

En spectroscopie UV-Visible, les longueurs d'onde des bandes du cycle benzénique dépendent de la nature du substituant et du solvant. Pour le LAS, la plus faible des deux bandes se situe à 260 nm, la seconde 20 fois plus intense est à 223 nm [56].

La spectroscopie infrarouge est liée à la vibration des liaisons qui composent la molécule dont la structure détermine des fréquences spécifiques : Un solvant non aqueux est généralement exigé étant donné la forte absorption de l'eau (vibration des liaisons OH). On utilise généralement le chloroforme comme solvant.

La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN du proton (^1H) constitue une méthode puissante pour la détermination des structures moléculaires.

La RMN du carbone ^{13}C a été utilisée par Thurman [57] pour la détermination de la chaîne linéaire et ramifiée des alkylbenzène sulfonates.

L'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique peut être utilisée pour la détermination des tensioactifs anioniques après dérivation. Cette méthode repose sur la formation d'une paire d'ions [tensioactifs-(1,10 phénanthroline-Cu II)]. La paire d'ions est extraite dans la méthylisobutylcétone. La concentration en tensioactif anionique est déterminée par la mesure de la concentration en cuivre présent dans la couche organique. Cette méthode sélective est libre de toute interférence [58].

Spectrométrie de masse

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

Méthodes électrochimiques

- ✓ Electrode sélective d'ions

Il est possible de déterminer la concentration d'un tensioactif anionique contenu dans une solution en mesurant le potentiel développé par une électrode sélective d'ions. Le potentiel mesuré est approximativement proportionnel au logarithme de l'activité de l'ion. La limite de détection est environ 10^{-6} mol.L⁻¹. Cependant il faut noter que la réponse décroît au-delà de la concentration micellaire critique. L'électrode sélective au dodécylsulfate a été développée par BIRCH en 1972 [59]. Pour cela, il a utilisé 1 mmole d'une solution $(C_{16}M_{23}N)^+ (C_{12}OSO_3)^-$ dans le nitrobenzène.

- ✓ La polarographie

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

Méthodes chimiques spécifiques

- ✓ La méthode au bleu de méthylène

Relativement sensible et simple, elle est la plus largement utilisée. Le bleu de méthylène est un colorant cationique. Si le tensioactif anionique est présent, il s'associe avec le bleu de méthylène pour former un sel plus soluble dans un solvant organique qu'en solution aqueuse. L'intensité de la coloration mesurée à $\lambda=650$ nm permet de calculer la concentration de tensioactif anionique présente dans la solution. Cette méthode présente l'inconvénient de répondre non seulement aux tensioactifs anioniques mais à tout élément contenant un centre anionique assez fort pour former un ion stable. La réponse à une telle réaction dépend de différents facteurs dont les plus importants sont la stabilité de la paire d'ion et le coefficient de partition pour la séparation des deux phases aqueuse et organique [59,60].

- ✓ Dosage dans un système à deux phases

Cette méthode est applicable pour l'analyse des alkylbenzène sulfonates et alkylsulfates. Elle est généralement utilisée pour la détermination du tensioactif à un

seul groupement hydrophile. Le dosage de la matière active anionique dans un milieu composé des deux phases eau-chloroforme s'effectue par titrage volumétrique à l'aide d'une solution étalonnée d'un réactif cationique (chlorure de benzéthonium) et d'un indicateur mixte (bromure de dimidium / bleu de disulfine).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Prat, J., Giraud, A. (1964) « *The pollution of Water by detergents* ». Organisation for economic co-operation and development.
- [2] Leclerc, E. (1977) « *Les détergents et la pollution des eaux* ». Eyrolles, Paris.
- [3] Jungerman E. (1970) dans « *Cationic Surfactants* », M. Dekker Eds., New York.
- [4] Narkis N., Ben David, B. (1985) *Water Res*, 19 7 815
- [5] Furton, K.G., Norelus, A. (1993) « *Journal of Chemical education*, 70 3 254
- [6] Swisher, R.D. (1987) « *Surfactant Biodegradation* » (second edition), Surfactant Science **18**, Marcel Dekker Inc., New York.
- [7] Ravalason. H, Laczka, O. (2003). « *Application aux tensioactifs anioniques et plus particulièrement aux alkylbenzènes sulfonates linéaires (LAS)* » Bilan et critique de la législation européenne sur les détergents :
- [8] Vaillant, J.R. (1973) « *protection de la qualité des eaux et maîtrise de la pollution* ». Eyrolles Paris
- [9] Cabridenc, R. « *La pollution des eaux continentales*». Incidence sur les biocénoses aquatiques. P Pesson, Paris.
- [10] Sigoillot, J.C et Guyen, N. (1987) *C and journal of microbiology*, 3 10 929
- [11] Evoy, MC.J., Giger, W. (1986) *Environ Sci. technol.* 20 4 376
- [12] Mieure et al., (1990); De Wolf and Feijtel, (1998); Jensen, (1999). Jensen et al., (2001); HERA, (2004).
- [13] Prats, D., Lopez, C., Vallejo, D., Varo, P., Leon, V.M., (2006). « *Effect of temperature on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate and alcohol ethoxylate* ». *J. Surfact. Det.* 9 1, 69–75.
- [14] Rapaport, R.A. and Eckhoff, W.S. 1990. « *Monitoring linear alkylbenzene sulfonate in the environment* »: 1973-1986. *Environ. Toxicol. Chem.* 9 1245-1257.
- [15] Birch Ronald R (1992) *Journ. of chem technol and biotechnology* 50 3 411
- [16] Quiroba, JM., Sales, D. et Gomez-Parra, A. (1989) *Water Res*, 23 7 801
- [17] Sigoillot, J.C et Guyen, N.(1987) *Cand journal of microbiology*, 3 10 929
- [18] Cabridenc, R et Lundal, P. (1976) *TSM l'eau* 5 219
- [19] Martinez, J., Vives-Reggo, R., Sanchez, L.J. (1989) *water Res*, 23 5 569
- [20] Kimerle, R. A., Swisher, R. D. (1989) *Water Res*, 23, 7 801
- [21] Kimerle R.A. (1989). « *Aquatic and terrestrial ecotoxicology of linear alkylbenzene sulfonate* ». *Tenside Surfactants Deterg.*, 26 : 169-175
- [22] Yamane A.N., Okada M., Sudo R. (1982). « *The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents* ». *Water Res.*, 18 : 1101-1105
- [23] Lewis M.A., Hamm B.G. (1986). « *Environmental modification of the photosynthetic response of lake plankton to surfactants and signifiante to a laboratory-field comparison* ». *Water Res.*, 20 : 1575-1582.
- [24] Thoumelin G. (1995). « *Les tensioactifs dans les eaux douces et marines – Analyse, comportement, écotoxicologie* ». Repères Océan éditions IFREMER, N°9.
- [25] Swedmark M., Braaten B., Emanuelsson, E, Granmo A. (1971). « *Biological effects of surface active agents on marine animals* ». *Marine Biology* 9 183-201
- [26] Hwang D.F., Chen M.Y., Yoshida T., Jeng S.S. (1993). « *Toxic effects of linear alkylbenzene sulfonate on the tiger prawn, Penaeus monodon* ».
- [27] Thoumelin G. (1995). « *Les tensioactifs dans les eaux douces et marines – Analyse, comportement, écotoxicologie* ». Repères Océan éditions IFREMER, N°9.

- [28] Swedmark M., Braaten B., Emanuelsson, E, Granmo A. (1971). « *Biological effects of surface active agents on marine animals* ». Marine Biology 9: 183-201
- [29] Hwang D.F., Chen M.Y., Yoshida T., Jeng S.S. (1993). « *Toxic effects of linear alkylbenzene sulfonate on the tiger prawn, Penaeus monodon* ».
- [30] Vaughan, J.C., Falkental., R.P., Schmidt, R.C. (1956) JWWA 48 1 30
- [31] Urano, K., Saito, M., Murata, C (1984) Chemosphere, 13 2 293
- [32] Quiroba, J.M., Sales, D. et Gomez-Parra, A. (1989) Water Res, 23 7 801
- [33] Swisher, R.D (1981) Tenside detergents, 18 2 57
- [34] Kimerle, R. A., Swisher, R. D. (1989) Water Res, 23, 7 801
- [35] Adachi, A., Kobayashi, T (1984) EISEI KAGAKU, 30 6 377
- [36] Murakami, Y., Hagiwara, K., Higachi, K., Saito, T., Koshino, Z. and Inoue, H. (1976) « *Water purification and liquid water treatment* » (mizuhori Gijutsu), 17 3
- [37] Matsuura, T., Smith, J.M., (1971) Ind.Eng.Chem.Fundam 10 316,
- [38] Watanabe, S., (1977) Bull.Kanagawa P.H. Lab 7, 77,
- [39] Hidaka, H., Kubota, H., Gratzel, M., Serpone N., Pelizzetti, E. (1985) Nouveau Journal de Chimie, 19 2 67
- [40] Hidaka, H., Kubota, H., Gratzel, M., Pelizzetti, E. and Serpone, N (1986) J. Photochem. 35 219
- [41] Hidaka, H., Zhao, J., Pelizzetti, E. and Serpone N (1992), J. Phys. Chem. 96 2226
- [42] Gloor, R., E. L. Johnson (1977) « *Practical Aspects of Reverse Phase Ion Pair Chromatography* » J. Chromatogr. Sci., 15, 413-423.
- [43] Nakae, A., K. Tsuji, M. Yamanaka, « *Determination of Trace Amounts of Alkylbenzenesulfonates by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorimetric Detection* », Anal. Chem., 1980, 52, 2275-2277.
- [44] Castles, M. A., B. L. Moore, S. R. Ward, (1989) « *Measurement of Linear Alkylbenzenesulfonates in Aqueous Environmental Matrices by Liquid Chromatography with Fluorescence Detection* », Anal. Chem., , 61, 2534-2540.
- [45] Anonymous, Surfactant Analysis, « *Wescan Ion Analyzer* » (1986) Bulletin No. 100, 1011. Wescan Instruments, Inc. Santa Clara, CA.
- [46] Hofman, Y. L., H. P. (1987) « *Angstadt, Analysis of Enhanced Oil Recovery Formulations* », Chromatographia, 24, 666-670.
- [47] Masadome, T., T. Imato, N. Ishibashi, Anal. Sci., (1987) « *Surfactant-Selective Electrode Based on Plasticized Poly(vinyl chloride) Membrane and Its Application* » 3, 121-124.
- [48] Linder, D. E., M. C. Allen, (1982) « *High Performance Liquid Chromatographic Analysis of Intact and Partially Biodegraded Linear Alkylbenzene Sulfonates* », J. Am. Oil Chem. Soc., , 59, 152-155.
- [49] Inaba, K., K. Amano (1988) « *HPLC Determination of Linear Alkylbenzenesulfonate (LAS) in Aquatic Environment. Seasonal Changes in LAS Concentration in Polluted Lake Water and Sediment* » Int. J. Environ. Anal. Chem., 34, 203-213.
- [50] Kunkel, E. (1987) « *Analysis of Surfactants in the Environment (in German), Tenside* » 24, 280-285.
- [52] Boiani, J. A., (1987) « *Spectator Ion Indirect Photometric Detection of Aliphatic Anionic Surfactants Separated by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography* » Anal. Chem., , 59, 2583-2586.
- [53] Pietrzyk, D. J., P. G. Rigas, D. Yuan, (1989) « *Separation and Indirect Detection of Alkyl Sulfonates and Sulfates* », J. Chromatogr. Sci., 27, 485-490.

- [54] Bidlingmeyer, B. A., F. V. Warren, Jr., (1982) « *Effect of Ionic Strength on Retention and Detector Response in Reversed-Phase Ion-Pair Liquid Chromatography with Ultraviolet-Absorbing Ion Interaction Reagents*», Anal. Chem., 54, 23512356.
- [55] Conboy, J. J., J. D. Henion, M. W. Martin, J. A. Zweigenbaum, (1990) « *Ion Chromatography/Mass Spectrometry for the Determination of Organic Ammonium and Sulfate Compounds* », Anal. Chem., 62, 800807.
- [57] Saito, T. Higashi, K. Hagiware, K. (1982) « *Determination of Traces of Sodium Alkylbenzenesulfonate by High-Performance Liquid Chromatography. Application to Water* », Fresenius' Z. Anal. Chem., 313, 2123.
- [58] Nakamura, K., Morikawa, Y. (1982) « *Separation of Surfactant Mixtures and Their Homologs by High Performance Liquid Chromatography* », J. Am. Oil Chem. Soc., 59, 6468.
- [59] Thomas, D., J. L. Rocca, (1979) « *HPLC Analysis of Surface-Active Agents Used in Detergent Formulations* » (in French), Analysis, 7, 386394.
- [60] Taylor, P. W., G. Nickless, (1979) « *Paired-Ion High-Performance Liquid Chromatography of Partially Biodegraded Linear Alkylbenzenesulfonate* », J. Chromatogr., , 178, 259269.

II.2 LES OXYDES DE FER

Les oxydes de fer sont des composés largement répandus dans l'environnement et aisément synthétisés au laboratoire. Ils sont presque présents dans tous les différents compartiments de l'univers par leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques. Leur usage dans les peintures, le traitement des fumées ou l'agriculture montre leur importance croissante. Ils sont également essentiels à notre vie par leurs propriétés catalytiques omniprésentes dans le milieu industriel. Ils participent de ce fait à diverse interactions entre ces compartiments comme le montre **la Figure 1**.

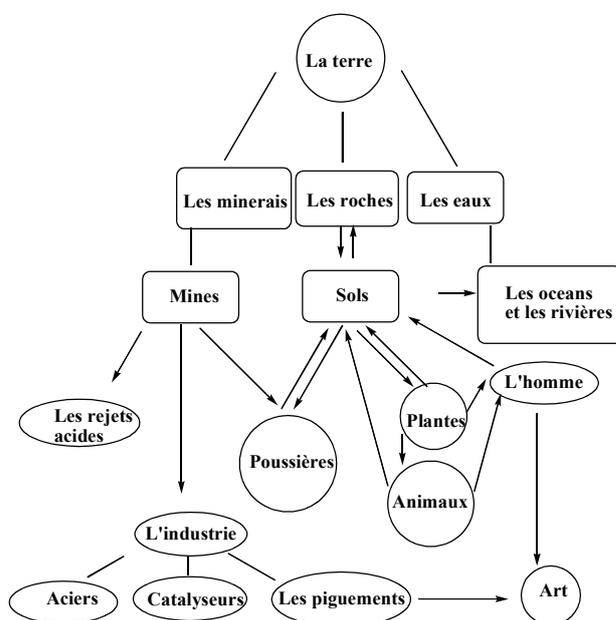


Figure 1. Implication des oxydes de fer dans le système globale

II.2.1 Définition

De manière générale, un oxyde est un composé chimique composé d'oxygène avec un autre élément chimique moins électronégatif. Selon le composé associé à l'oxygène et son degré d'oxydation, l'oxyde est moléculaire (eau, dioxyde de carbone) ou cristallin avec une structure qui va d'une forte ionicité (Na_2O , CaO) à des solides semi-conducteurs (FeO).

II.2.2 Origine

Les oxydes, hydroxydes ou oxo-hydroxydes de fer naturel résultent essentiellement de l'altération des roches renfermant des minéraux ferromagnésiens. Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières [1,2]. Les formes ioniques, solubles ou complexées sont minoritaires, sauf dans les sols très acides ou mal aérés (sols podzoliques). Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'oxydes insolubles. Au niveau des sols, ils peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu ou la présence de microorganismes. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces [1].

II.2.3 Classification

Constitués d'atomes de fer, d'oxygène et/ou de groupements hydroxyle OH, ils se différencient par leur composition, la valence des ions fer et par leur structure cristallographique. A ce jour, on connaît 16 sortes d'oxyhydroxydes de fer depuis des composés bien cristallisés jusqu'à des composés amorphes **Tableau.1**

Tableau.1 classification des oxydes de Fer(III) [3]

Oxyhydroxydes et hydroxydes	Oxydes
Goethite α -FeOOH	Hemathite α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocite γ -FeOOH	Magnetite Fe ₃ O ₄ (Fe ^{II} Fe ₂ ^{III} O ₄)
Akaganéite β -FeOOH	Maghemite γ -Fe ₂ O ₃
Schwertmannite Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ϵ - Fe ₂ O ₃
Feroxyhyte δ' -FeOOH	Wustite FeO
Ferrihydrite Fe ₅ HO ₄ .4H ₂ O	
Bernalite Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	
Green Rusts Fe _x ^{III} Fe _y ^{II} (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻) _z ; A ⁻ = Cl ⁻ ; 1/2SO ₄ ²⁻	

La formation de ces oxydes et oxyhydroxydes de fer dépend donc de différents paramètres tels que le pH, le taux d'oxygène, l'humidité relative (RH) et aussi de la composition en électrolyte ou contaminants.

II.2.4 Importance et intérêt des oxydes de fer

L'oxygène et les métaux, réunis, constituent près de 75 % de la masse de la croûte terrestre où le fer représente 5.9 % [4].

Les oxydes de fer tiennent une place très particulière dans l'environnement par leur abondance et leur capacité à limiter la migration des polluants dans de nombreux écosystèmes ainsi qu'à réguler la distribution des nutriments aux plantes (Phosphore, nitrates, sélénium) [5].

Ce sont des matériaux extrêmement importants grâce à leurs utilisations dans des différents domaines de recherche (médecine, biologie, chimie, géochimie....) et industriel. La figure 2 résume l'ensemble de ces domaines.

Par ailleurs, leur toxicité négligeable et leur bas coût de production explique leur grande utilisation dès la préhistoire: pigments inorganiques naturels, minerais pour la sidérurgie, matériaux de base pour la constitution d'aimants permanents...

Les hydroxydes de fer font l'objet de recherches appliquées dans quatre grands secteurs compte tenu de leurs caractéristiques qui ont, entre autre un fort pouvoir de coloration des matériaux, de grandes surfaces spécifiques et une réactivité importante vis-à-vis de nombreux éléments.

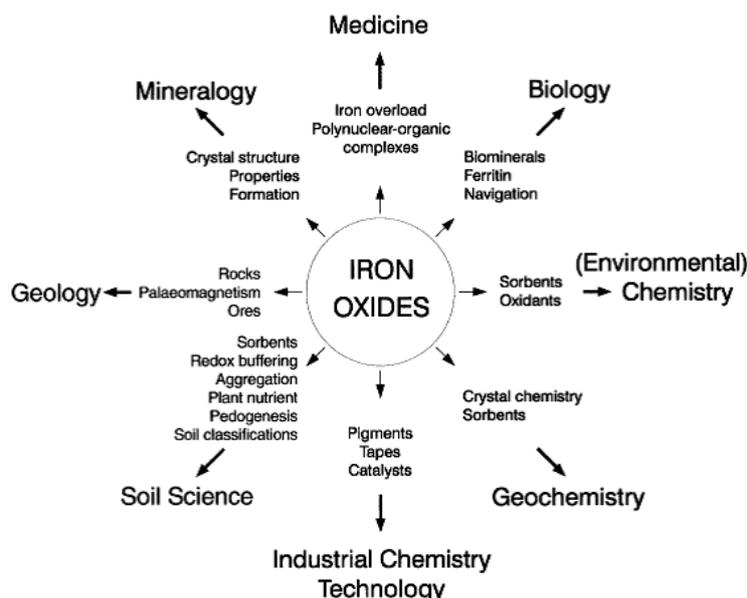


Figure.2 Les différents domaines d'application des oxydes de Fe [1]

II.2.5 Propriétés optique des oxydes de Fer(III)

Les oxydes de fer sont responsables des couleurs vives de beaucoup de roches et sols. Le typique jaune-rouge aux couleurs rouges pourpres des lits rouges prétendus sont en raison de hématisite. La forte influence de l'hématisite sur la couleur de sol est mentionnée dans des langues diverses et apparaît en termes des terres rouges.

A l'œil, La goethite et akaganéite apparaissent jaune-brun, la lepidocrocite orange. La Feroxyhyte et ferrihydrite sont le brun rougeâtre sombre, maghemite le brun à brunâtre rouge et magnetite et wustite sont noir.

Le **Tableau 2** regroupe quelque propriété optiques d'oxydes de fer

Tableau 2: Propriétés optiques d'oxydes de fer [3]

La couleur	L'Oxyde	Indice réfractif	Autre
Jaune – Marron 7.5 YR-10 YR	Goethite à 850 nm	$N_x = 2.185$ $N_y = 2.292$ $N_z = 2.304$ $N_{ave} = 2.36$	Anistropique Dispersion Extrême pléochroïque
Orange 5 YR-7.5 YR	Lepidocrocite	$N_x = 1.94$ $N_y = 2.20$ $N_z = 2.51$	Anistropique Faible Dispersion pléochroïque
Rouge vif R-2.5 RY	Hemathite à 689 nm	$N_0 = 2.98$ $N_e = 2.75$ $N_{ave} = 2.87$	biréfringent Forte dispersion
Noire	Magnetite	2.42	Isotropique
Noire	Wusite	2.32	Isotropique

La couleur est généralement mesurée en utilisant le système de classification de couleur de Munsell. Ce système définit en termes de nuance H (la position de couleur dans le spectre), le chroma C (la pureté de la nuance allant du gris à la couleur pure) et la Valeur (la légèreté de

la couleur à une échelle aux limites de noir à blanc). Les mesures de la réflexion peuvent être converties en paramètres caractéristiques. Les propriétés optiques les plus importantes des oxydes de fer comme des pigments sont la dispersion de lumière dans ces mélanges.

II.2.6. Synthèse des différents oxydes de fer

La Figure 3 illustre les méthodes de synthèse et de transformation des oxyhydroxydes de fer entre eux montrant notamment la place de la Goethite et de l'hématite [1].

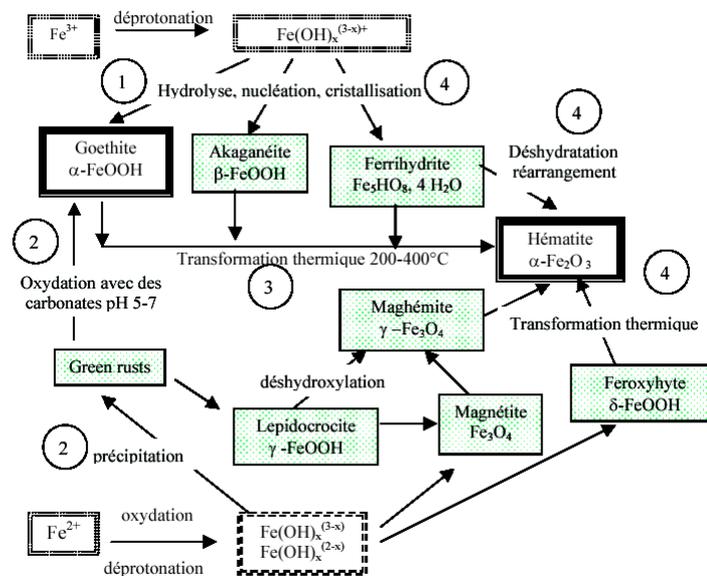


Figure 3 : Schéma des différentes méthodes de synthèse et de transformation des oxydes. Les cadres en pointillés indiquent les espèces en solution aqueuse et les numéros font référence aux principales voies de synthèse de la goethite et de l'hématite décrites dans le texte.

II.2.7. Caractérisation

Les méthodes utilisées pour la caractérisation des différents hydroxydes trouvées dans la bibliographie sont nombreuses. Ces méthodes impliquent la spectroscopie, diffractométrie, magnétométrie et la microscopie. D'autres méthodes, comme la dissolution et l'analyse thermique détruisent l'échantillon examiné.

La spectroscopie produit les spectres qui surgissent suite à l'interaction de radiation électromagnétique avec la matière. Le type d'interaction (la transition électronique ou nucléaire, la vibration moléculaire ou la perte électronique) dépend de la longueur d'onde de

la radiation. Les techniques les plus largement appliquées sont infrarouges (IR), UV-Visible, la spectroscopie d'électron de Foret (AES), la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la résonance magnétique nucléaire (NMR).

II.2.8 La Goethite α -FeOOH

Il est connu que la goethite est l'hydroxyde de fer le plus abondant des oxyhydroxydes de fer et le plus stable également. La Goethite (nommé d'après J.W. von Goethe) a une littérature particulièrement riche pour ses applications dans la science des sols, la géochimie, la médecine, la géologie... la Goethite prend naissance dans les endroits où des formations ferrugineuses sont exposées aux intempéries. Elle se forme aussi par précipitation et se dépose au fond des tourbières et des sources ; on la connaît sous le nom de minéral de fer des tourbières.

La goethite caractérisée par une dureté de 5,5 et une densité de 4,3 cristallise en fines aiguilles et en agrégats de stalactites dans le système orthorhombique dont les paramètres $a = 0.9956$ nm, $b = 0.30215$ nm, $c = 0.4608$ nm [6]. Elle contient en général plus de 63% de fer.

✓ Synthèse de la Goethite

Plusieurs méthodes permettent de synthétiser la Goethite [7]. Atkinson suggère une méthode par précipitation à partir d'une solution de $\text{Fe}_2((\text{NO}_3))_3$ en présence de KOH ou NaOH, le mélange est porté à 70°C pendant 60 h [8]. Dans ce cas, la goethite précipite directement en solution par un processus de nucléation et de croissance des cristaux.

D'autres méthodes sont référées dans la littérature, nous citerons seulement les plus importantes :

-Une précipitation d'une solution d'oxalate de Fe (II) en présence de NaOH ($([\text{OH}]/[\text{FeII}] = 2)$) pendant 1-2 semaines en milieu aéré et à température ambiante [4]

-La conversion de la Lepidocrocite dans une solution de KOH 1M à 70°C pendant 24 h [9]

-L'oxydation de sulfate de Fe II à 50 °C en solution contenant du fer métallique et la lepidocrocite en grain. [10]

✓ Morphologie

La goethite est présente sous différentes formes, et différentes tailles, mais elle a une

morphologie aciculaire ou fibreuse. La morphologie de la Goethite est fortement influencée par sa méthode de synthèse. La taille des cristaux aciculaire de la goethite peut s'étendre à quelques dizaines de nanomètre jusqu'à plusieurs microns.

Des études en microscopie à transmission haute résolution, en XRD et AFM [7] ont montré que la goethite était composée de plusieurs faces cristallographiques dont les plus importantes en proportion sont les faces latérales $\{110\}$ et sommitales $\{021\}$ **Figure 4**. D'autres faces peuvent apparaître également en plus faible proportion : les faces latérales $\{100\}$ ou bien $\{010\}$ et $\{001\}$ [1, 70, 71,72].

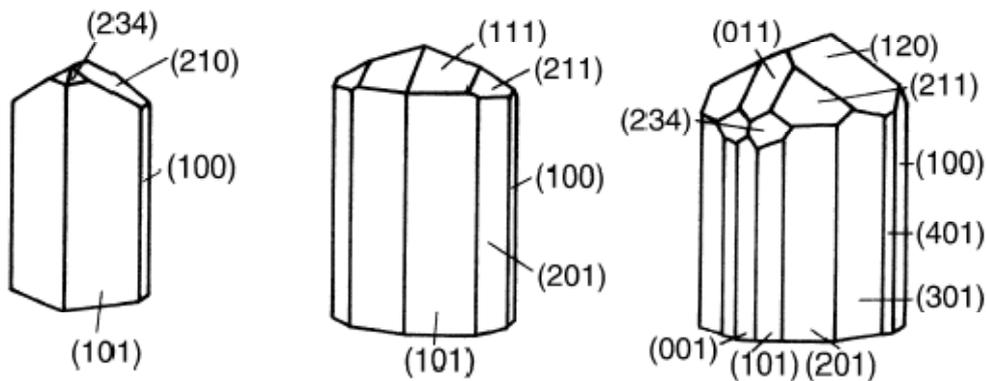


Figure 4: Représentation des différentes morphologies rencontrées pour les particules de goethite et répartition des faces cristallographiques qui composent les cristallites.

✓ **Structure**

Sa structure a été étudiée en 1968 par A. Szytula [11]. C'est un oxyde de fer hydraté de formule $\alpha\text{-FeOOH}$. L'ion Fe^{3+} est le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent 3 ions O^{2-} et 3 ions OH^- appelés ligands.

La structure tridimensionnelle est construite à partir d'octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ formant des tunnels qui s'étendent suivant la direction $[010]$ et où sont placés les atomes d'hydrogène (**Figure 5**). Chaque octaèdre de fer est relié à huit octaèdres voisins par 4 arêtes et 4 sommets ; les atomes d'oxygène se trouvant dans un environnement tétraédrique OFe_3H ou $\text{OFe}_3\text{-H}$ (liaison H forte). Les atomes d'oxygène définissent des couches de type hexagonal compact HC (ABA).

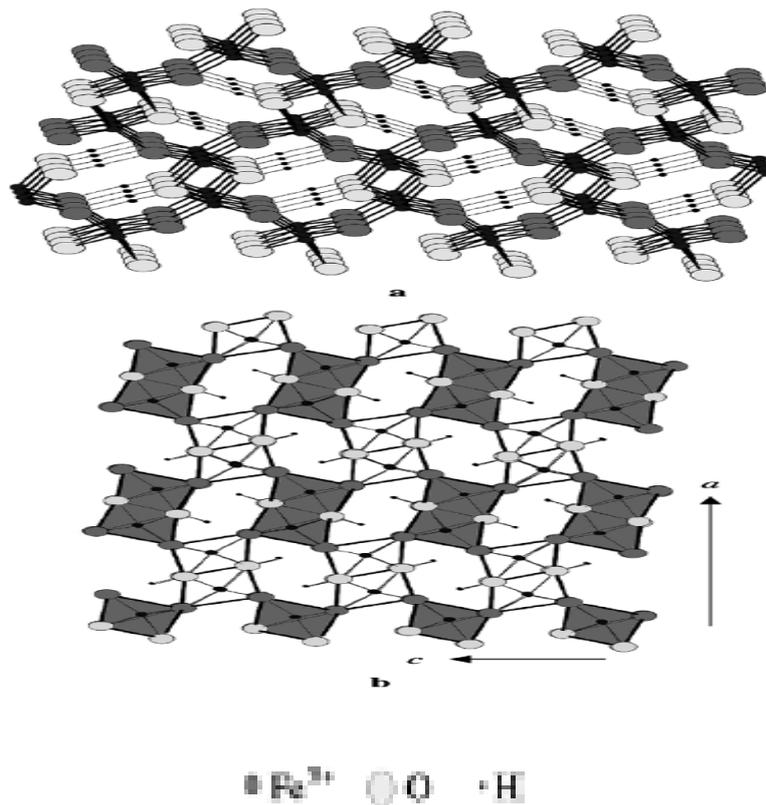


Figure 5. Structure de la goethite : (a) vue en perspective ; (b) projection suivant b , avec polyèdres.

✓ Stabilité de la Goethite

La goethite est la phase la plus stable thermodynamiquement et il n'est donc pas surprenant qu'elle constitue la variété la plus couramment trouvée dans la nature.

La Goethite et l'hématite sont stables à température ambiante (Junta-Rosso et al) [10] Yapp et Schwertmann [13,14] concluent qu'en dessous de 100°C et à 1 atm de pression, l'hématite ne se transforme pas en Goethite en présence d'eau ou d'air à moins qu'il ne se produise une dissolution initiale de l'hématite et ensuite une reprécipitation [15]. D'autres auteurs suggèrent par contre que l'hématite peut réagir en solution pour donner de la Goethite [16,17].

II.2.9 Caractéristiques physico-chimiques

II.2.9.1 Spectre de la lumière absorbée caractérisant la Goethite

Plus la liaison entre l'ion Fe³⁺ et les ligands est ionique, (plus le ligand est électronégatif) plus l'énergie correspondant au transfert de charge est importante et donc plus la bande d'absorption se déplace vers les faibles longueurs d'onde. Le front d'absorption de la goethite se situe ainsi à une longueur d'onde plus petite que pour l'hématite : la Goethite apparaît jaune et l'hématite rouge (**Figure 6**).

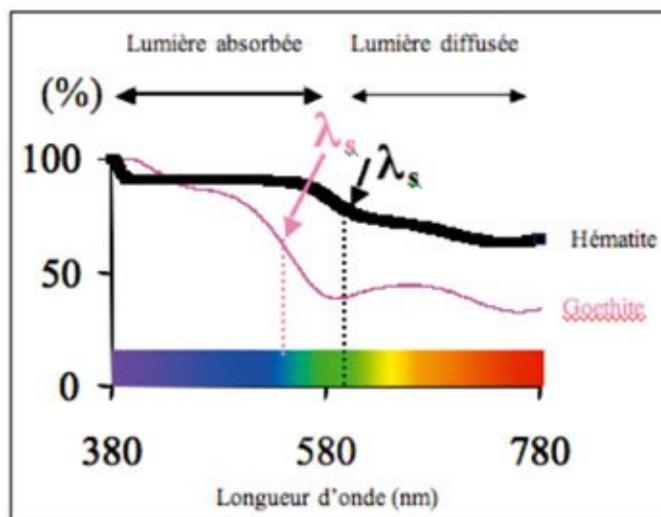


Figure 6 : Spectre de la lumière absorbée par la Goethite et hématite

II.2.9.2 Solubilité de la Goethite

Dans l'eau pure à pH voisin de 8, la solubilité de la Goethite est la plus basse (10^{-12} mol.L⁻¹). Dans les sols mesurés sur site où la valeur du pH est comprise entre 6 et 9 elle est très faible puisqu'elle varie entre 10^{-12} et 10^{-11} mol.L⁻¹ [18]. En général, la solubilité des oxydes de Fe III est faible alors que les oxydes de Fe II sont solubles avec modération.

II.2.9.3 Acido-basicité de la surface de la goethite

Une propriété importante caractérisant les oxydes est leur comportement vis-à-vis de l'eau. Beaucoup réagissent avec l'eau pour donner des acides d'autant plus forts que l'élément associé à l'oxygène est électronégatif ou fortement oxydé.

Le point de charge zéro est une caractéristique importante pour les surfaces car il représente une estimation de son acido-basicité [19]. Par définition, le PZC correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique s'annule [20,21].

$$\text{pH} = \text{PZC} \gg \gg \gg Q_H = 0$$

En d'autre terme, il s'agit du pH pour lequel les espèces $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont adsorbées en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface).

La charge Q_H peut être positive ($\text{pH} > \text{PZC}$), négative ($\text{pH} < \text{PZC}$) ou nulle lorsque $\text{pH} = \text{PZC}$.

Toutefois, si le PZC est très élevé ou très faible (le matériau très basique ou très acide), la

charge de surface est respectivement toujours positive ou négative quel que soit le pH de la solution.

D'après **Tableau 3**, une grande diversité des valeurs de point de charge zéro de la goethite est observée. Elle s'étale de 6,7 à 9,3.

Tableau 3 : PZC classés par valeurs décroissantes [7].

Auteurs	Méthode de synthèse, traitement préliminaire méthode de titrage de la goethite	PZC (pK ⁻ - pK ⁺)
Villalobos (2000)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1)*, 70 m ² /g, ss CO ₂ Méthode titrage identique à celle que nous avons employée (titrage aller retour après 18h à pH 4,5)	9,2 (3) NaCl 9,0 (3) NaNO ₃
Lumsdon et Evans (1994)	<u>Goethite</u> : sans CO ₂	9,1 (3) NaCl
Van Geen et al. (1994)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1), dialyse, 45 m ² /g, titrage sans CO ₂ DLM Ns = 2,3 sites /nm ²	8,9 (1) NaClO ₄ (7,9 - 10)
Zeltner et Anderson (1988)	Goethite meth. (1), 80 m ² /g non décarbonatée <u>Goethite</u> : sans carbonate (purge sur azote de 9 semaines)	8,1± 0,1 NaClO ₄ 9 ± 0,3 NaClO ₄
Filius et al. (1997)	<u>Goethite</u> :	9,2 - 9,3 NaNO ₃
Boily (2001)	<u>Goethite</u> : sans CO ₂ (purge sous azote) pendant 2 mois <u>Goethite</u> : meth (1)*, 23-37 m ² /g, lavage modèle MUSIC	9,3 (3) - 9,7 (2) 9,4 (2) NaNO ₃
Weerasooriya (2000)	<u>Goethite</u> : meth (3)*, 85 m ² /g, lavage modèle MUSIC	9,4 (2) NaNO ₃
d'après Hiemstra (1996)	<u>Goethite</u> : méth. (4), 95 m ² /g, modèle TLM C1 = 1,02 F / m ² C2 = 5 F / m ² Ns = 6,14 sites / nm ²	9,5 (1)
Evans (1979)	<u>Goethite non décarbonatée</u>	8,6 (3)
Lovgren (1990)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1), 40 m ² /g modèle CCM C= 1,28 F / m ² Ns = 1,7 sites / nm ²	8,49 (1) (7,47-9,51)
Palmqvist (1999)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1), 45 m ² /g NaNO ₃ , modèle 18 sites / nm ² C1= 1,4 F / m ² C2= 0,2 F / m ²	8,9 (2) - 8,5 ± 0,5 (3) (4,5-12)
Hsi et al. (1985)	<u>Goethite</u>	8,6
Hayes (1991)	<u>Goethite</u> : 182 m ² /g, utilisation d'électrodes séparées	8 (3) NaNO ₃
Davis and Leckie (1978)	<u>Goethite</u> : 14-77 m ² /g différentes méthode de synthèse	7,8 - 8,9
Atkinson (1969)	<u>Goethite</u> : Bayferrox (910) de chez Bayer (15 m ² /g), carbonate avant lavage : 1% (XPS), lavage eau UHQ + dessiccateur, modèle CCM: C = 2,9± 0,1 F / m ²	7,85 KNO ₃ (6,7/ 9)
Bonissel-Gissing (1999) et Muller et Sigg (1991)	<u>Goethite</u> : 70m ² /g, synthèse par précipitation (contamination par Si ?) puis dialyse	7,55 (1)
Atkinson et al. (1967)	<u>Goethite</u> : 48 m ² /g - modélisation Ns = 18,8 sites/nm ² C1 = 1F/ m ² C2 = 0,2F/ m ²	7,5 (1) KNO ₃ (4,2-10,8)
Yates (1975)	<u>Goethite</u> : méth. (1)*, 52m ² /g, modèle Ns = 2,5 sites / nm ² (titrée à pH 11 dans NaCl 1M) C1= 1,4 F / m ²	7,5 (3) (5,57 / 9,52) NaCl et KCl I = 0,1M
Balistreri (1981)	<u>Goethite</u>	7,3
Davis and Kent (1990)	<u>Goethite BASF</u> : 25 m ² /g modèle DLM	7,2 (7,1 / 8)
Masset (2000)		

*Meth. (1) méthode de Atkinson et al. (1967), Meth. (2) Méthode de Matijevic et al. (1978), Meth.(3) qui consiste à ajouté en mélangeant un totale de 2,4 L de KOH (2,5 mol.L-1) à 10 L de Fe(NO₃)₃ .9H₂O (2,5 mol.L-1) à une vitesse de 10 mL.min-1 à température ambiante. Evolution ensuite du précipité pendant 100 heures à 60°C ; Meth (4) méthode propodé par Hiemstra (1989).

** Les valeurs de PZC trouvées par modélisation sont suivies de (1), les valeurs de PZC (PIE) trouvées par des mesures électrocinétiques sont suivies de (2), et les valeurs PZC (=PZSE) obtenues à partir de la lecture graphique de l'intersection des courbes de charge pour différentes force ionique suivies de (3). Les valeurs (pK⁻ - pK⁺) correspondent aux valeurs de pK obtenues par modélisation.

II.2.9.4 pH et charge de surface de la Goethite

La charge de surface de la Goethite a déjà été mesurée par titrage acido-basique [22,23], la charge des groupes de surface dépend à la fois du pH et de la force ionique.

A pH faible, des groupes hydroxo –OH adsorbent des protons pour former des groupes aquo –OH₂⁺.

A pH élevé, d'autres groupes hydroxo perdent un proton pour former des groupes oxo –O⁻. Les particules sont chargées positivement à bas pH et négativement à fort pH. La charge globale des particules s'annule pour un pH appelé le point isoélectrique. L'équilibre de surface de la Goethite peut être écrit par les (1) et (2).

Dans la solution acide, le pH est plus bas que Pzc (Pzc = 6.4)



= : représente les espèces en fer attachées à la surface du catalyseur

II.2.10. Dissolution des oxyhydroxydes de fer en solution

Les oxydes de fer peuvent être dissous dans des minéraux fortement acides ou des réducteurs. Les mécanismes et les cinétiques de dissolution des oxydes ont été largement étudiés notamment par Stumm, Weiland, Furrer et Casey [24-25].

Selon Stumm, le facteur qui détermine la cinétique de dissolution pour la plupart des oxydes reste les processus mettant en jeu les espèces de surface (interactions avec les H⁺ les OH⁻ ainsi que les anions ou cations présents en solution) et non la diffusion ou les phénomènes de transport des espèces réactives (ou produits de dissolution) à travers la couche superficielle du solide [24]. En effet au cours d'une réaction de dissolution plusieurs étapes successives s'enchaînent:

- le transport des réactifs dissous vers la surface du solide,
- leur adsorption,
- le transfert des espèces réactives du réseau vers la surface,
- les réactions chimiques entre espèces réactives du solide et présentes initialement en solution,
- le détachement des espèces qui ont réagi, et leur transport vers la solution.

La cinétique de dissolution est suivie par la variation de la concentration de fer libéré dans la

solution. Le taux de dissolution et le mécanisme sont souvent établis sur la base de données correspondant au début de la réaction.

On remarque également qu'en général, les concentrations en produits dissous atteignent une valeur de saturation lorsque la dissolution s'accompagne d'une précipitation de phases secondaires.

Par ailleurs, la présence des additifs dans une solution dans laquelle la dissolution a lieu est d'une grande importance. En effet, ils peuvent accélérer ou retarder le processus. Ces additifs peuvent agir en solution (par complexation), mais le plus souvent adsorbés sur l'oxyde et augmenter ou d'abaisser l'énergie d'attachement entre les ions en surface et ceux de l'intérieur. Le mécanisme de la dissolution décrit dans la littérature se fait par plusieurs voies à savoir :

a) La protonation

Un mécanisme détaillé pour cette réaction hétérogène a été proposé par Stumm *et al* [26]. La dissolution des oxydes se traduit par une réaction générale entre les protons et les oxydes de Fe(III) qui peut être écrite comme suit :



A partir d'un atome de Fe de surface relié à une paire neutre OH/OH₂, la première étape consiste une adsorption d'un proton par le groupe OH de surface, transformant ainsi l'entité ≡ surface FeOHOH₂ dans une charge positive ≡ () . Par la suite, deux protons de plus par atome de Fe sont adsorbés. L'adsorption de proton affaiblit la liaison Fe-O, probablement en le polarisant, et favorise donc un détachement de Fe³⁺_(aq) de l'oxyde. La Figure 7 montre également, de manière schématique, les énergies d'activation (E_a) des différentes étapes. L'étape de détachement est limitante et peut être attribuée à une plus grande énergie d'activation E_a.

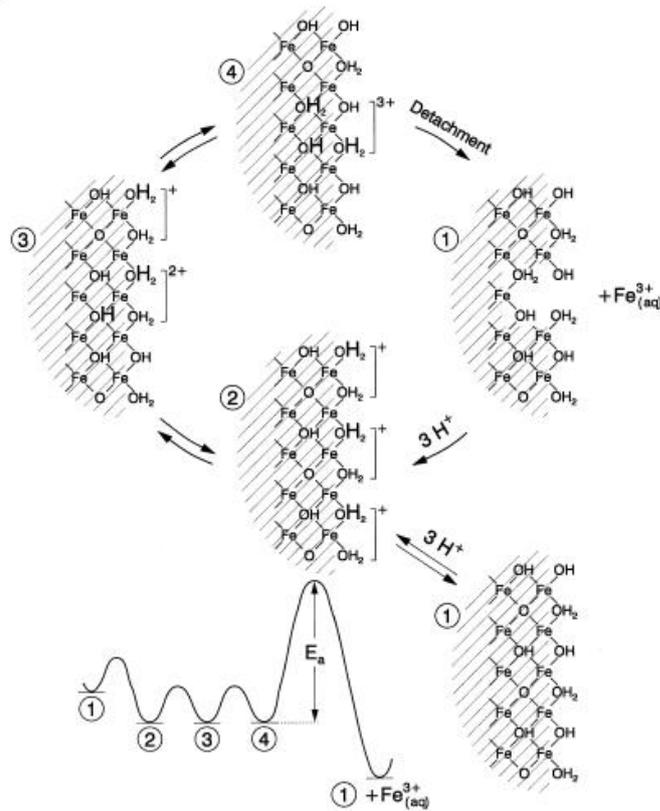


Figure 7 : Mécanisme de dissolution par protonation d'un oxy(hydroxyde) de Fe(III)

b) La Complexation

Les complexes formés avec les groupes fonctionnels de surface dont les ligands sont organiques ou inorganiques peuvent augmenter substantiellement le taux de dissolution des oxydes de fer. Le premier mécanisme consiste en une adsorption du ligand à la surface de l'oxyde de Fe. Cela affaiblit les liaisons Fe-O à des atomes voisins et conduit au détachement du complexe Fe(III). La réaction générale de dissolution du ligand peut être consignée comme suit:



Cette réaction se fait selon 3 étapes successives qui sont l'adsorption du ligand suivie d'une étape conduisant à un détachement du fer et enfin une restauration du site déficient **Figure 8**

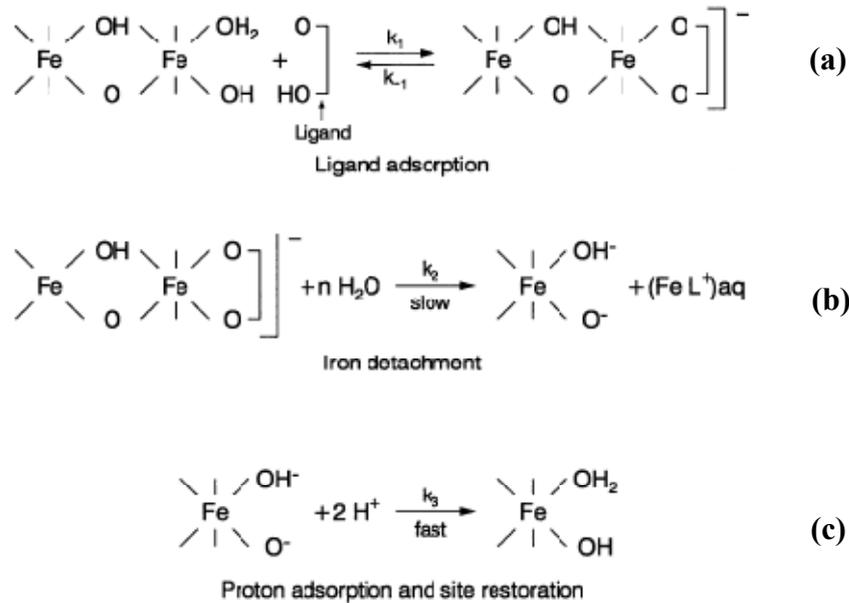


Figure 8 : Différentes étapes de dissolution d'un oxyde de Fe (III) par un ligand organique
(a) adsorption du ligand, (b) détachement du fer, (c) adsorption du proton.

c) Reduction

Un troisième mécanisme par lequel les liens structurels entre les atomes Fe dans les oxydes de fer peuvent être affaiblis implique la réduction du Fe (III) en Fe (II). Dans les milieux naturels, la dissolution réductrice est de loin le mécanisme de dissolution le plus important **Fig 9**. Il est assuré par voie biotique et abiotique.

Dans les conditions appropriées, la dissolution réductrice peut également être effectuée par voie photochimique. Comme dans le cas de la protonation, l'ampleur de la réduction peut être fortement influencée par le ligand et l'adsorption de protons sur la surface d'oxyde.

La dissolution réductrice implique des processus de transfert d'électrons. La Formation de Fe(II) par dissolution réductrice peut être effectuée par adsorption d'un donneur d'électrons.

Le transfert d'électrons provoque une réduction du Fe (III) en Fe (II). Ceci déstabilise la sphère de coordination du fer à la fois à la suite de la perte de charge et en raison de la taille plus grande du Fe(II) bivalent (0,078 nm vs 0,064 nm) et induit ainsi un détachement de Fe²⁺ de la structure.

Borghgi *et al* [27] ont étudié la dissolution de la magnetite par des acides carboxyliques. Les résultats obtenus ont mené ces auteurs à faire la distinction entre la réduction de Fe III dans un complexe de surface Fe (III)-Ligand suivie d'un détachement Fe (II) et la formation d'un

complexe soluble Fe (III)-Ligand suivie de sa réduction en solution. Il convient de mentionner que les deux processus sont cinétiquement équivalents ce qui rend leur séparation difficile.

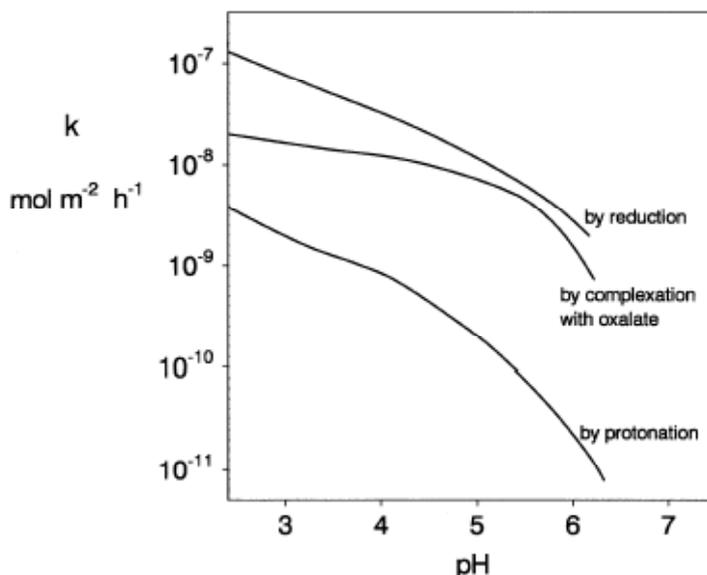


Figure 9. Taux de dissolution de la Goethite par différents mécanismes en fonction du pH

✓ *Reduction photochimique*

La longueur d'onde appropriée de la lumière peut favoriser la dissolution réductrice par apport au transfert de charge entre les groupes FeIII(OH) de surface à la fois par photolyse des complexes induisant FeIII-ligand et par la création de paires électron-trou dans les semiconducteurs. Souvent, les ligands tels que l'oxalate, le citrate et le thioglycolate qui aident à la dissolution de complexation peut dans le cas où il est photochimiquement activé, dissoudre les oxydes de fer par réduction

Banwar, S. *et al* [28] (1989) ont constaté qu'à pH 3, le taux de dissolution de l'hématite augmente dans l'ordre, complexation < protonation < réduction avec un facteur de 350 entre les deux extrêmes.

L'évaluation environnementale de la dissolution de l'hématite par l'acides mercapto carboxyliques en milieu acide en présence de rayonnement UV est plus faible ($64 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$) que celle de la dissolution en l'absence du rayonnement ($94 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$) [29]. La réaction dans les deux cas a été considérée comme impliquant la formation d'un complexe organique de surface-Fe intermédiaire qui se décompose à la suite du transfert d'électrons

intramoléculaire pour libérer du Fe (II).

Les facteurs qui influencent le taux de dissolution des oxydes de fer sont la propriété de l'ensemble du système (la température, la lumière UV), la composition de la phase de solution (pH, potentiel redox, la concentration des acides, des réducteurs et des agents complexants) et les propriétés de l'oxyde (la surface spécifique, stoechiométrie, chimie cristalline et la présence de défauts).

II.2.11. Adsorption

Dans la littérature de nombreuses études de l'adsorption sur la goethite ont été rapportées le **Tableau 4** regroupe les différents ligands ainsi que les anions étudiés.

Tableau 4 : Adsorption des acides organique sur la goethite

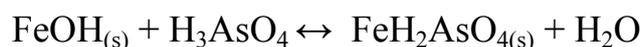
Oxyde	Ligand/molécule	Références
Goethite	Benzène-acide carboxylique	73,74
	Benzoate	75, 76, 77
	Acide carboxylique (dans CCl ₄)	78
	Citrate	3, 80
	EDTA	81
	Oxalate	3, 82
	Phénols	3
	Phthalate,Lactate	79,73, 80, 3
	Anions	
Goethite	Arsenate/Arsenite,Borate,Carbonate	3
	Chloride, Chromate, Ferricyanide, Fluoride, Iodate, Molybdate ,	
	Phosphate Selenate/Selenite, Silicate, Sulphate, Tungstate, Vanadate	

Eric et al [46] ont étudié l'adsorption du phénol à température, pH et force ionique constants. Il a pu montrer une adsorption non significative dans ces conditions. Il convient de mentionner que pour un pH de solution au-dessous du pKa (pKa = 10.0 [47], 9.89 [48]), le phénol est resté non chargé pendant l'expérience.

R. Rahnemaie *et al* ont étudié l'adsorption du carbonate sur la goethite en présence des phosphates. Le mécanisme d'adsorption du carbonate sur la goethite a été étudié par spectroscopie infrarouge [49,50]. Ces auteurs ont montré que les carbonates peuvent avoir une influence sur l'adsorption d'un certain nombre d'ion et que ces ions carbonate se lient

beaucoup plus faiblement que les phosphates à la surface goethite [51]. Ming-Chun Lu a montré que la quantité du 2-chlorophenol adsorbée sur la surface de la goethite est faible elle est moins de 8 % [52]. J.J. Wu *et al* ont montré que la quantité adsorbée de diméthyl sulphoxyde (DMSO) est en dessous de la limite de détection de la technique analytique utilisée [53]. Roger Matta *et al* ont montré que l'adsorption de 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) sur les différents minéraux de fer (ferrihydrite, hematite, goethite, lepidocrocite, magnetite et la pyrite) n'était pas significative (moins de 5 %). Cependant Bandara *et al* [54] ont observé que l'adsorption du colorant (Orange II) sur la surface de la Goethite est presque saturée en 30 minutes. La présence du groupe sulfonique dans la formule du colorant pourrait être à l'origine de ce résultat.

De faibles propriétés d'adsorption sur la Goethite ont été également annoncées pour les oxalates et les citrates [55,56]. L'étude de l'élimination de l'Arsenic par adsorption sur les oxydes de fer semble donner les résultats les plus encourageants [57]. Les résultats de Raven *et al* [78] montrent qu'à la fois As(V) et As(III) ont de fortes affinités pour les oxyhydroxydes de fer. L'As(III) est retenu en plus grande quantité qu'As(V) à pH > 7,5 au sein de la solution. L'adsorption spécifique d'AsO₄³⁻ sur la Goethite consiste en un échange de ligand avec les groupements hydroxyle de surface selon [58] :



II.2.12 Propriétés Semi conductrices des oxydes de Fer(III)

Afin de promouvoir les électrons de la bande interdite dans la bande de conduction, une énergie supérieure à celle de la bande interdite est nécessaire. Lorsque la bande interdite est faible, l'excitation thermique est suffisante pour atteindre cet objectif. Dans le cas des oxydes de fer avec la plupart des propriétés des semi-conducteurs, l'excitation d'électrons est obtenue par irradiation avec une lumière visible de longueur d'onde appropriée.

La photo absorption conduit à la formation du couple électron/trou (e⁻ / h⁺) à l'interface du solide et, en présence d'un champ électrique (le solide est tenu dans un électrolyte), les électrons migrent à l'intérieur vers la plus grande partie du solide, le mouvement du trou vers la surface et réagissent avec les groupements FeOH, donc une séparation de charges a lieu.

La réaction superficielle est, Fe-OH + h⁺_{VB} → Fe (OH)⁺_s où s = la surface et le trou h⁺. Une

caractéristique des oxydes de fer est la recombinaison rapide de paire (électron/trou) pour reconduire à la neutralité qui diminue la photo-activité du solide. La mesure de recombinaison dépend dans une certaine mesure du pH de la solution et son effet sur la proportion de groupes FeOH à la surface. [59]

L'activité photocatalytique d'oxydes de fer via des propriétés de semi-conducteur a lieu de deux manières. Les trous à la surface solide peuvent oxyder les espèces de solution ou adsorbés ou bien ces trous se combinent avec les électrons pour inciter la dissolution de la phase solide.

La Goethite est un semi-conducteur de type de n. La bande de conduction est composée d'orbitales d (Fe^{3+}) vide et la bande de valence pleine

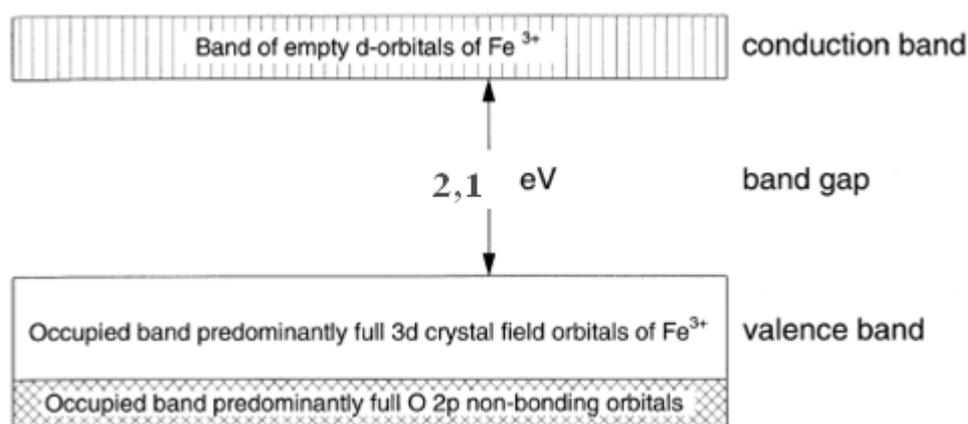


Figure 10. Structure de la bande GAP de la Goethite.

Malgré les recherches intensives, il y a toujours une controverse concernant les propriétés semi-conductrices de l'hématite. Bien que l'on considère généralement l'écart de bande égal à 2.2 eV, Sherman (1990) a suggéré que cela correspond au transfert de charge entre $O^{2-}-Fe^{3+}$ (4,7eV) dans tous les cas l'hématite n'est pas hautement photoréactive sous l'influence des rayonnements solaire.

La photoactivité est induite par la lumière dans le cas de l'hématite la transition de transfert de charge correspondant à O_2-Fe^{3+} avec une énergie de 4.7 eV. Dans un tel cas l'hématite ne devrait pas être fortement photo réactive sous l'influence de radiation solaire; Une cause possible de l'incertitude concernant les propriétés de semi-conducteur est leur forte dépendance aussi bien sur l'épaisseur de l'échantillon que sur les propriétés superficielles, le tableau suivant nous donne les valeurs de gap de quelque oxyde de fer [3]

Le tableau 5 : gap de quelque oxyde de fer

L'Oxyde de fer	Bande de gap (eV)
Hematite	2,2
Magnétite	0,1
Goethite	2,1
Lepidocrocite	2,06
Akaganéite	2,12

II.2. 13. Réactivités des oxyhydroxydes de fer

Les hydroxydes de Fe (III) sont parmi les composantes le plus chimiquement réactives dans les systèmes aquatiques. Il a été également mentionné que ces espèces sont parmi les composants de la matière en suspension les plus chimiquement réactifs spécialement dans l'eau atmosphérique [47]. Ils peuvent présenter de ce fait différentes réactivités thermiques ou photochimiques. La Figure 11 schématise les transformations les plus importantes du fer en solution. Ce qui montre la complexité de cet élément en chimie aqueuse.

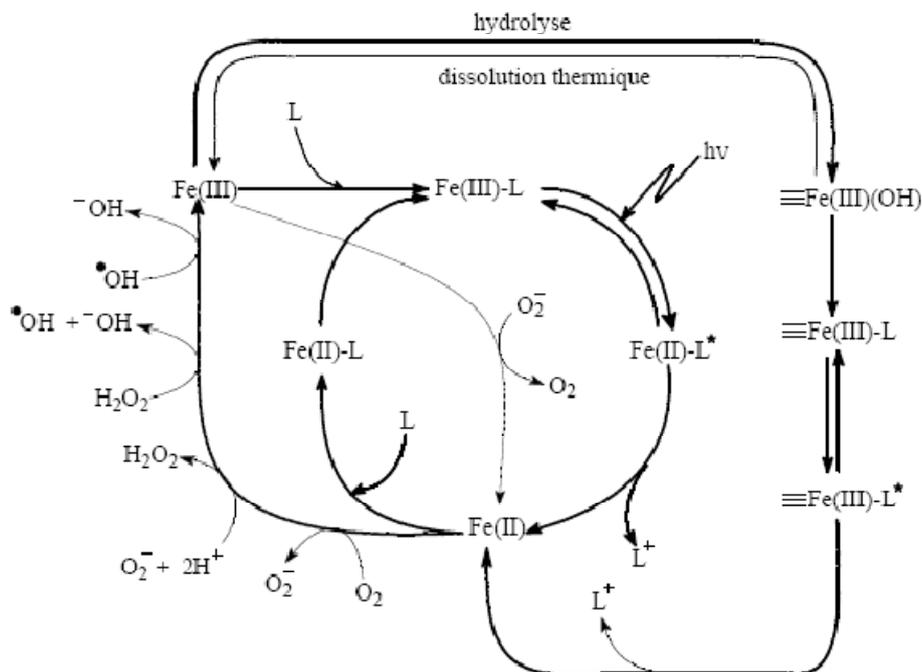


Figure 11 : Schéma des différentes transformations de Fe(III) et Fe(II) qui peuvent se produire en solution aqueuse : Fe(II)-L et Fe(III)-L représentent le fer Ferrique et ferreux complexés par un ligand L, ≡Fe(III)(OH) et ≡Fe(III)-L représentent les espèces attachées à la surface d'oxyhydroxydes de fer et Fe(II) et Fe(III) représentent les ions ferreux et ferrique aqueux

II.2.13.1 Réactivité de la Goethite en présence de composés organiques

Ju He *et al* ont étudié la photodégradation de différents composés organiques aromatiques simples à une concentration initiale de 0.2 mM avec de différentes sortes de groupes fonctionnels, comme l'attraction électrostatique entre la surface de la Goethite ($pH_{PZC} = 8,0$) et le complexe organique est très faible à pH neutre [61], l'attachement des composés organiques à la Goethite peut être décrit par un modèle de complexation à la surface (Vasudevan et stone 1996), les différentes structures des complexes de dérivés aromatiques formés sur la surface de la Goethite sont montrées sur **la Figure 12** [62]

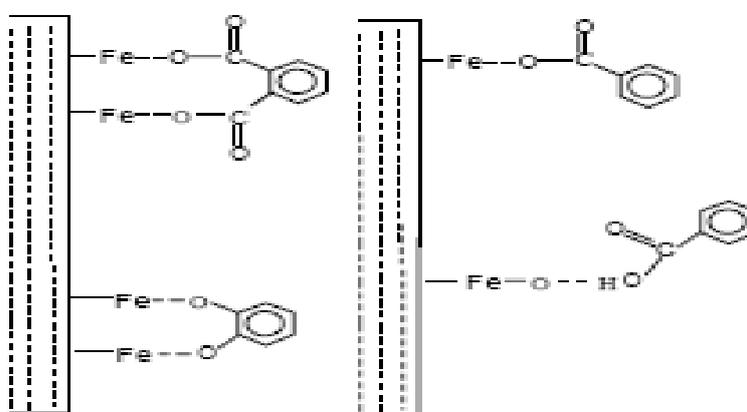


Figure 12: Structures possibles des complexes de surface des acides organiques et catéchols adsorbés sur la Goethite

L'ordre des taux de réaction de substances organiques est le suivant : l'acide salicylique \approx acide m-hydroxylbenzoïque > acide p- hydroxylbenzoïque \approx acide benzoïque > acide p-biphthalique > phénol > acide benzenesulfonique.

Cet ordre est tout à fait en accord avec leur capacité de sorption à la surface de Goethite [61].

II.2.13.2 Réactivité de la Goethite en présence de peroxyde d'hydrogène

La Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) avec le peroxyde d'hydrogène ont été utilisés comme un oxydant efficace pour les substances organiques en raison de la catalyse sur la surface de la Goethite et la génération d'ion ferreux [63,64].

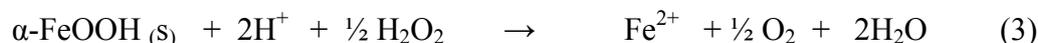
Les ions ferreux produits de la dissolution réductrice de goethite sont montrées ci-dessous [64].



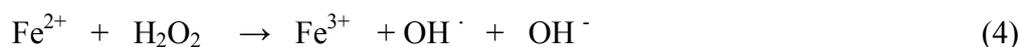
L'eau oxygénée produit des électrons



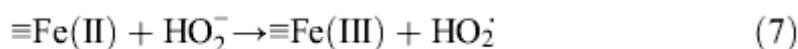
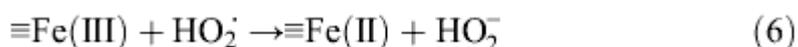
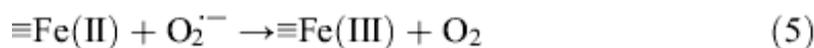
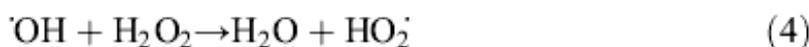
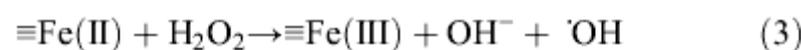
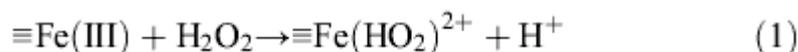
La combinaison des équations (1) et (2) donne l'équation suivante :



La présence des ions ferreux dans une solution contenant du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyle selon la réaction Fenton :



D'autres part, certains auteurs ont proposé un autre mécanisme d'interaction entre la Goethite et le peroxyde d'hydrogène ayant lieu à la surface de l'oxyde de Fe(III) [109]. Cette réaction se déroule dans la séquence :



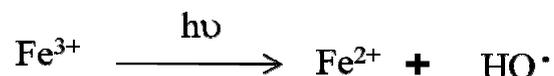
Lin et Gurol [66] ont constaté que le chlorure de n-butyle a été oxydé par les radicaux hydroxyles produits par l'action d'eau oxygénée avec les particules de Goethite. Lu [63] a aussi indiqué que 2-chlorophenol peut être décomposé avec H_2O_2 catalysé par la Goethite.

Ming-Jer Liou et al ont étudié la dégradation catalytique d'explosifs aromatiques nitrés (l'acide picrique et picrate d'ammonium) en utilisant le processus Goethite/ H_2O_2 [67].

Les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation de la réaction fenton [68-69]. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle. Ce procédé est appelé le Photofenton :

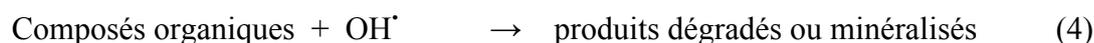
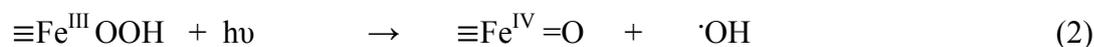
Les ions ferriques formés dans l'étape antérieure de décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux (réaction de fenton) et leurs complexes absorbent en effet dans l'UV et une partie du visible. En conséquence, l'irradiation dans ces domaines de longueurs d'ondes contribue à l'accélération de la décomposition du substrat.

Photoréduction de $Fe(III)$:



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

De la même manière en phase hétérogène, un mécanisme de réaction (réactions de (1) à (4)) a été proposé pour le système α - $FeOOH/H_2O_2$ à pH neutre [61].



$\equiv Fe^{III}$ représente le fer de la Goethite

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Schwertmann U., Cornel R.M., (1991) « *Iron Oxides in the laboratory-preparation and Characterization* », édition VCH.
- [2] Jolivet J.P., (1994). « L'interface oxyde-solution », chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254,.
- [3] Cornell, R.M., Schwertmann, U., (1996) « *The iron oxides. Structure; properties; reactions; occurrences and uses* », VCH, Weinheim,.
- [4] Taylor S.R., (1964) « *Abundance of chemical elements in the continental crust*»: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta* , ,28, p 1273-1285.
- [5] Jenne E.A., (1968) « Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water », *ASC Advances in Chemistry*, vol 73, p 337 *Am. Chem. Soc.*, Washington DC.
- [6] Myriam D., (2002) Thèse de doctorat, Ecole centrale paris, « *Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide* » : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes,.
- [7] Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P., (1967) « *Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface* », *J. Phys. Chem.*, ,71, 3, p 550-558.
- [8] Descoste M., (2001) d'après les données de J. Chivot (Chivot, 1998 ; 1999).
- [9] Sherman D., *A.C.S. Symposium Series* (1990), 415, 284-309, copyright
- [10] Junta-Rosso J.L., Hochella M.F., (1996) « *The chemistry of hematite (001) surfaces* », *Geochim. Cosmochim. Acta* , , 60, p 305.
- [11] Szytula, A. et al., (1968); Goldsztaub, (1932); Hoppe, (1941); Forsyth et al., (1968); Sampson, (1969).
- [12] Yapp C.J., (1983) « *Effect of AlOOH-FeOOH solid solution on goethite - hematite equilibrium* », *Clays Clay Miner.*, ,31, p 239-240.
- [13] Schwertmann U., (1971) « *Transformation of hematite to goethite in soils, Nature* », 232, p 624-624.
- [14] Schwertmann U., (1988) « *Goethite and hematite formation in the presence of clay minerals and gibbsites* », *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, ,52, p 288-291.
- [15] Shwertmann, U. & Taylor, R.M (1972) « *The influence of silicate on the transformation of Lepidocrocite to goethite* ». *Clays Clay min.* 20 :159-164.
- [16] Onoda G.Y., de Bruyn P.L., (1966) « *Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface* ». I - A kinetic study of adsorption, *Surf. Sci.*, ,4, p 48-63.
- [17] Berubé Y.G., Onoda G.Y., de Bruyn P.L., (1967) « *Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface* » II- Analysis of the kinetic data, *Surf. Sci.*, ,8, p 448-461.
- [18] Delphine NEFF, (2003) thèse de doctorat , Université de Technologie de Compiègne, « *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols* ».
- [19] Pechenyuk S.I., (1999) « *The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides* », *Russ. Chem. Bull.* , 48, 6, , p, 1017-1023.
- [20] Parks G.A., (1965), « *The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complexes systems* », *Chem. Rev.*, 65, p 177-198.

- [21] Morrison S.R., (1980). « *The solid-liquid interface (Chap 2), dans 'Electrochemistry at semi-conductor and oxidised metal electrodes* », Plenum Press, New York, , p 49.
- [22] Hernandez J., (1998) thèse de doctorat de chimie inorganique, Université Paris 6,.
- [23] Atkinson R.J., Posner A.M. et Quirk J.P.. (1967), Phys.Chem.,71, 550.
- [24] Stumm W., (1991) « *Chemistry of the solid-water interface - processes at the mineral-water and particles-water interface in natural systems*», Wiley - Interscience publication, John Wiley and sons, New York.
- [25] Stumm et Furrer (1987) « *The dissolution of oxides and alumium silicates* »: Exemples of surface-coordination-controlled kinetics
- [26] Banwar, S. ; Davies, S. & Stumm, W.(1989) « *The role of oxalate in accelerating the reductive dissolution of hematiteby ascorbate* ». Colloids & Surfaces 39:303-309)
- [27] Borghi, E.B ; Morando, P.J.& Blesa, M.A. (1991) « *Dissolution of maghettite by mercaptocarboxylic acids* ». Langmuir 7: 1652-1659).
- [28] Banwar, S. ; Davies, S & Stumm, W (1989) « *The role of oxalate in accelerating the reductive dissolution of hematiteby ascorbate* ». Colloids & surfaces 39 :303-309
- [29] Waite, T.D. ; Torikow ; A. & Smith, J.D. (1986) « *Photoassisted dissolution of colloidal iron oxides by thiol-containing compounds* ». I. Dissolution of hematite. I. Colloid interface Sci. 112 :412-420
- [30] Boily, J.F.; Persson, P. & Sjoberg, S. (2000) « *Benzene carboxylate surface complexation at the goethite (α-FeOOH)/water interface. III. The influence of particle surface area and the significance of modelling parameters* ». J. Coll. Int. Sci. 227: 132-140
- [31] Evanko, C.R. & Dzombak, D.A. (1998) Influenceminerals. Min. Soc. London, 539 p. of structural features on sorption of NOM-Farmer, V.C.; Russell, J.D.; McHardy, W.J.; New-analogue organic acids to goethite.
- [32] McBride, M.B. & Kung, K.H. (1991) « *Adsorption of phenol and substituted phenols by iron oxides* ». Environ. Toxic. Chem. 10: 441-448
- [33] Tejedor-Tejedor, M.& Anderson, M.C.factants on particle adhesion. (1990) « *Chracterization of sal-tions of monodisperse colloidal hematite paricylic complexes at the goethite/aqueous solu-ticles with glass beads in the presence of solution interface*». Environ Part I Interac-Insitu CIR-FTIR. Sci. Technol. 24: dium 4-octyl benzene sulphonate.822-828 Surf. A 125, 171
- [34] Tejedor-Tejedor, M.I.; Yost, E.C. & Anderson,nuclear microanalysis for studies of anodic M.C. (1992) « *Characterization of benzoic acidcorrosion film formation on Fe-Cr single crys- and phenolic complexes at the goethite/aqu-tals* ». J. Electrochem. Soc. 135: 305-310
- [35] Avena, M.J. & Koopal, L.K. (1999) « *Kinetics of humic acid adsorption on solid-water interfaces* ». Environ. Sci. Techn. 33: 2739-2744
- [36] Bowden, J.W.; Nagarajah, S.; Barrow, N.J.; (1980) Pos-Sci. 41: 443-449 ner, A.M. & Quirk, J.P.
- [37] Nitshmann, H. (1938) « *Reaktionslenkung durch keime.Beobachtungen bei der Oxydation von Eisen in Eisen (III) Sulfatlosung* ». Helv. Chim Acta(1997) 21 :1609-1618.
- [38] Filius, J. D.; Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, Wilmette, Illinois, 585-599 W.H.

- [39] Nowack, B. & Sigg, L. (1996) « *Adsorption of Phosphate complexation at the surface of EDTA and metal EDTA complexes onto goethite* ». Chem. Spec. Bioavail. 4: 121-130 goethite. J. Colloid Interface Sci. 177: 106.
- [40] Szytula A., Burewicz A., Dimitrijevic Z., Krasnicki S., Rzany H., Todorovic J., Wanic A., Wolski W., (1968) « *Neutron diffraction studies of α -FeO(OH)*, *Physica Status Solidi* » 26,429.
- [41] Parfitt, R.L. & Russell, J.D. (1977) « *Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanisms of ad-Patermarakis, G. & Paspaliaris, Y. (1989) The sorption of various ions on goethite. J. Soilleaching of iron oxides in boehmite-bauxite* » Sci. 28: 297-305
- [42] Casey W.H., (1995) « *Surface chemistry during the dissolution of oxide and silicate materials dans 'Mineral surfaces'*, de Vaughan D.J., et Patrick R.A.D., The Mineralogical Society Series, publié par Chapman & Hall, London.
- [43] Shwertmann and Taylor, (1972) a: « *The transformation of lepidocrocite to goethite* ». Clays clay Min. 20: 151-158
- [44] Ramdohr & Strunz, (1978); with permission; Peacock, (1942), with permission
- [45] Atkinson, R.J. (1976) « *The formation of iron(III) oxide hydroxides from iron(III) oxalate* ». Aust.J. Chem.29 : 2149-2158
- [46] Eric C. Yost" and Marc A. Anderson , (1984) « *Absence of Phenol Adsorption on Goethite Environ* ». Sci. Technol., 18, 101-106.
- [47] Merck Index, Ninth ed., (1976).
- [48] Luh, M.-D.; Baker, R. A. Eng. Ext. Ser. (Purdue Uniu.) (1970), NO.137, 534-542.
- [49] H. Wijnja, C.P. Schulthess, (2000) Soil Sci. Soc. Am. J. 65 , , 324.
- [50] M. Villalobos, J.O. Leckie, J. Colloid Interface (2001) Sci. 235 , , 15.
- [51] Rasoul Rahnemaie , Tjisse Hiemstra ., Willem H. van Riemsdijk , (2007) « *Carbonate adsorption on goethite in competition with phosphate, Journal of Colloid and Interface Science* » 315,415–425.
- [52] Ming-Chun Lu , (1999) « *Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite* »,.
- [53] Wu J.J., Muruganandham M., Yang J.S., Lin S.S., (2006) « *Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH* ».
- [54] Bandara, J.; Mielczarski, J. A.; Kiwi, J. Langmuir (1999), 15, 7670.
- [55] Hsu W., Yu R., Matijevic E., Dyes Pigments (1992) 19 , , 179.
- [56] Giesche H., Matijeve E., Dyes Pigments (1991) 17 , , 323.
- [57] Driehaus W., Jekel M., Hildebrandt U. (1998) « *Granular ferric hydroxide- a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water* », J. Water Suppl. Res. Technol.- Aqua., 47, 30 35.
- [58] Wang Y., Reardon E. J. A (2001) « *Siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters* », Appl. Geochem., ,16, 1241-1249.
- [59] Cunnigham K.M., Goldberg M.C. et Weiner E.R. (1988) Environ.Sci.Technol., ,22,1090.
- [60] Nitschmann, H (1938) « *Reaktionslenkung durch keime. Beobachtungen bei der Oxydation von Eisen in Eisen in Eisen(III)-Sulfatlosung* ». Helv. Chim. Acta 21 : 1609 -1618
- [61] Wanhong Ju He, Wenjing Ma, Song, Jincai Zhao, Xinhua Qian, Shibo Zhang, Jimmy C. Yu, (2004) « *Photoreaction of aromatic compounds at α -FeOOH/H₂O interface in the presence of H₂O₂* »: evidence for organic-goethite surface complex formation,.

- [62] Vasudevan, D., Stone, A.J, (2000) «*Adsorption of Catechols, 2-Aminophenols, and 1,2-Phenylenediamines at the metal (Hydr)oxide/water interface: effect of ring substituents on the adsorption onto TiO₂*». Environ. Sci. Technol. 1996,30, 1604–1613.
- [63] Lu M.C., «*Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite*», Chemosphere 40 , ,125–130.
- [64] Zinder B., Furrer G., Stumm W., (1986) «*The coordination chemistry of weathering. II. Dissociation of Fe(III) oxides*», Geochim. Cosmochim. Acta 50 , , 1861–1869.
- [65] Zinder, B., Furrer, G., Stumm, W., (1986) «*The coordination chemistry of weathering: II. Dissociation of Fe(III) oxides*» Geochimica Cosmochimica Acta, , 50, 1861-1869.
- [66] Lin, S.S., Gurol, M.D., (1996). «*Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide*». In: Proceedings of the 18th IAWQ Biennial International Conference, vol. 5, pp. 48-55.
- [67] Ming-Jer L, Ming-Chun L, (2007) «*Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide*»,.
- [68] Von Sonntag C and Isak V.G. (1991) «*The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods*». Angew Chem Int Ed Engl , 30,1229-1253.
- [69] Walling C, Goosen A. J Am (1973) Chem Soc , 95, 2987-2991.
- [70] Schwertmann U, Cambier P., Murad E., (1985) «*Properties of goethites of varying crystallinity*», Clays Clay Min., 33, 5, p 369-378.
- [71] Smit W., Holten C.L.M., Stein H.N., De Goeij J.J.M., Theelen H.M.J.,A (1978) «*Radiotracer determination of the adsorption of sodium ion in the compact part of the double layer of vitreous silica*», J. Colloid Interface Sci., , 63, 1, p 121-128.
- [72]]Torrent J., Barron V., Schertmann U., (1990) «*Phosphate adsorption and desorption by goethite differing in crystal morphology*», Soil Sci. Soc.54, p 1007-1012.
- [73] Ju H, Wanhong Ma, Wenjing Song, Jincai Zhao, Xinhua Qian, Shibo Zhang, Jimmy C. Yu, (2004) «*Photoreaction of aromatic compounds at α -FeOOH/H₂O interface in the presence of H₂O₂: evidence for organic-goethite surface complex formation*»,.
- [74] Vasudevan, D., Stone, A.J, (2000) «*Adsorption of Catechols, 2-Aminophenols, and 1,2-Phenylenediamines at the metal (Hydr)oxide/water interface: effect of ring substituents on the adsorption onto TiO₂*». Environ. Sci. Technol. 1996,30, 1604–1613.
- [75] Lu M.C., «*Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite*», Chemosphere 40 , ,125–130.
- [76] Zinder B., Furrer G., Stumm W., (1993) «*The coordination chemistry of weathering. II. Dissociation of Fe(III) oxides*», Geochim. Cosmochim. Acta 50 ,1986 , 1861–1869..
- [77] Zhang, Z. ; Boxall, C & Kelsall, G. H. «*Photoelectrophoresis of colloidal iron oxides*».73, 145-163
- [78] Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H. (1998) «*Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium and adsorption envelopes*», Environ. Sci. Technol., 32, 344 349.

- [79] Ali, M.A. & Dzombak, D.A. (1996 b) «*Effects of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on goethite*». *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 291-304
- [80] Kwan WP, Voelker BM. (2003) «*Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems*». *Environ Sci Technol*;37:1150 8.
- [81] Kwan WP, Voelker BM. (2003) «*Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems*». *Environ Sci Technol*;37:1150 8.

CHAPITRE III

Techniques Expérimentales

III. Techniques expérimentales

III.1. Réactifs et solvants

Les produits suivants ont été utilisés :

- L'octylbenzènesulfonate de sodium, (**OBS**) 99% Lancaster
- Peroxyde d'hydrogène, Labosi, 30 %
- Acide perchlorique (HClO₄), Merck, 60 %
- Sel de Mohr (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O, Labosi, 99 %
- Hydroxyde de sodium, Prolabo, >97%.
- Acide perchlorique (HClO₄), Merck, 60 %

- **Pour les dosages chimiques**
 - 1,10-phénantroline, Fluka, >99%.
 - Acétate de sodium, Prolabo, >99%.
 - Tertiobutanol, Prolabo, >99%.
 - Acide sulfurique, Biochem, 96-98 %

- **Pour l'analyse**
 - Acétonitrile, qualité chromatographique, Carlo Erba Reagenti.
 - Perchlorate de sodium, >99%, Prolabo.
 - Eau bi distillée et filtrée.

III.2. Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée. Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA » équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH entre 4-7 ou 7-10).

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

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

III.3. Dispositif d'irradiation

- Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. La lampe UV utilisée est une lampe Philips HPW 125 émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante), est placée dans le sens vertical du cylindre. Un réacteur en Pyrex de diamètre égal à 2cm est placé au centre, entouré par une circulation d'eau de façon à éviter l'échauffement des solutions. La solution est agitée durant l'irradiation afin d'assurer son homogénéisation (**Figure 1**).

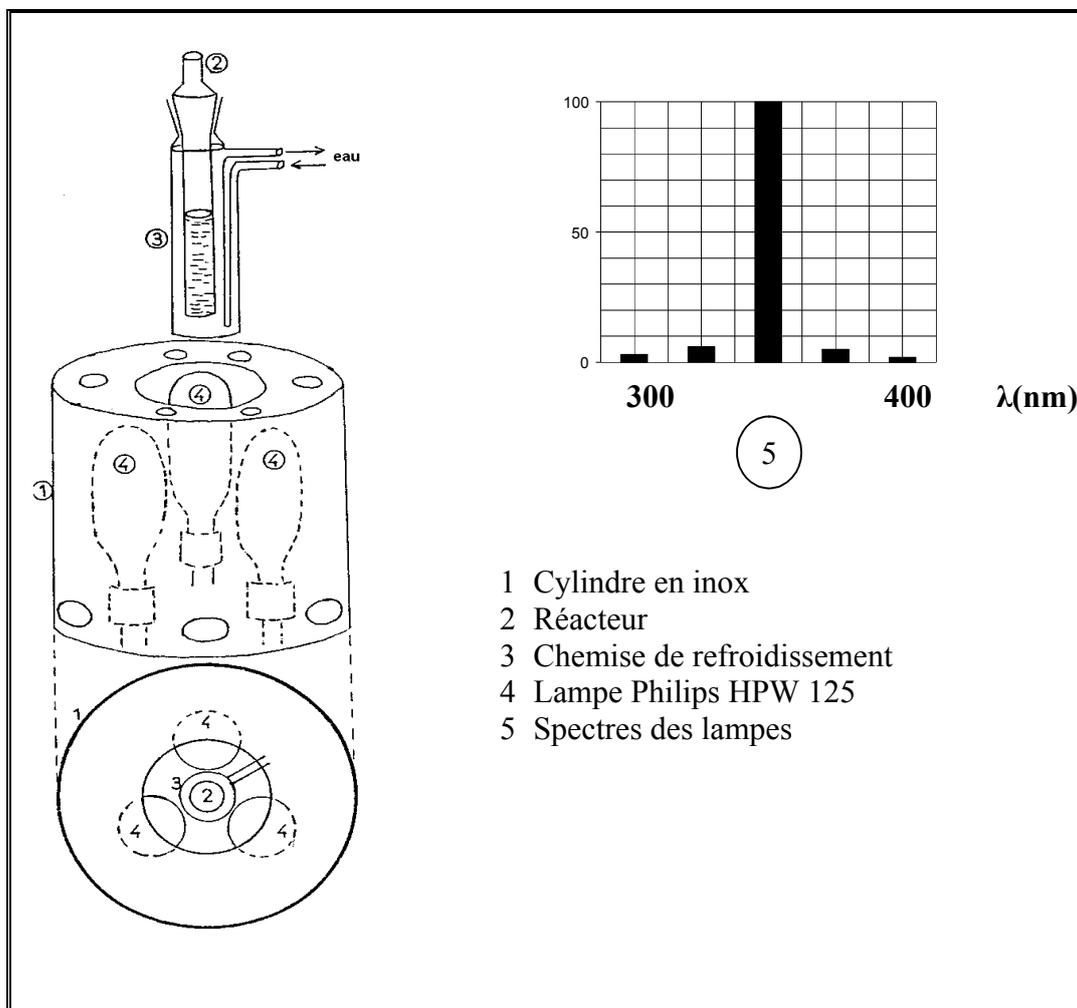


Figure 1 : Enceinte d'irradiation à 365 nm.

- **Irradiation en lumière polychromatique à 365 nm**

Le dispositif utilisé est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips TLAD 15 W/05 » (**Figure 2**). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm. Le réacteur, en Pyrex est muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

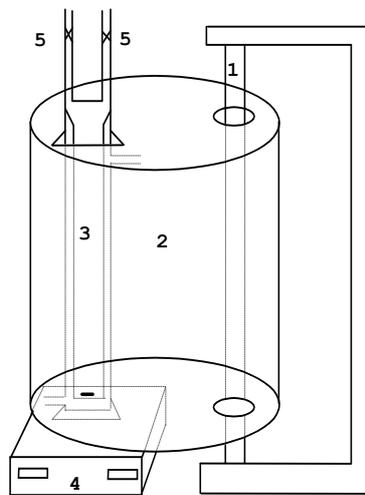


Figure 2: Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.

- 1- Lampe
- 2- Cylindre à base elliptique
- 3- Réacteur en Pyrex
- 4- Agitateur
- 5- Robinet de remplissage

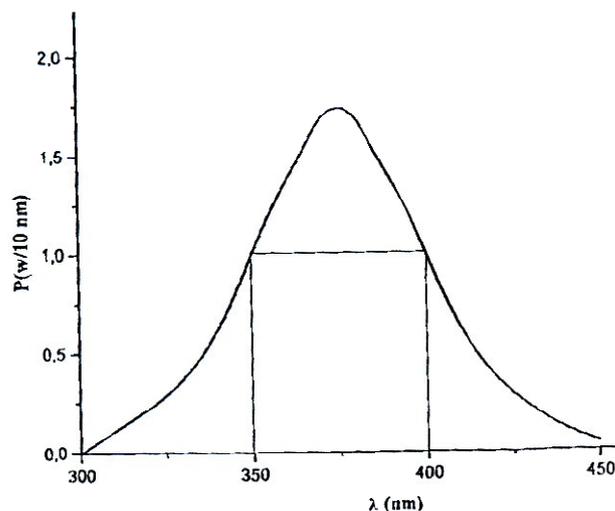


Figure 3 : Spectre d'émission de la lampe polychromatique.

III.4. Méthodes d'analyse

III.4.1. Méthode de dosage chimique

III.4.1.1. Dosage du Fe (II)

Nous avons suivi la formation du Fe (II) par le dosage complexométrique, ou la méthode est basée sur la formation d'un complexe entre le Fe(II) et la 1,10-phénanthroline. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm, le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est connu et est égale à $11180 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en **Figure 4**.

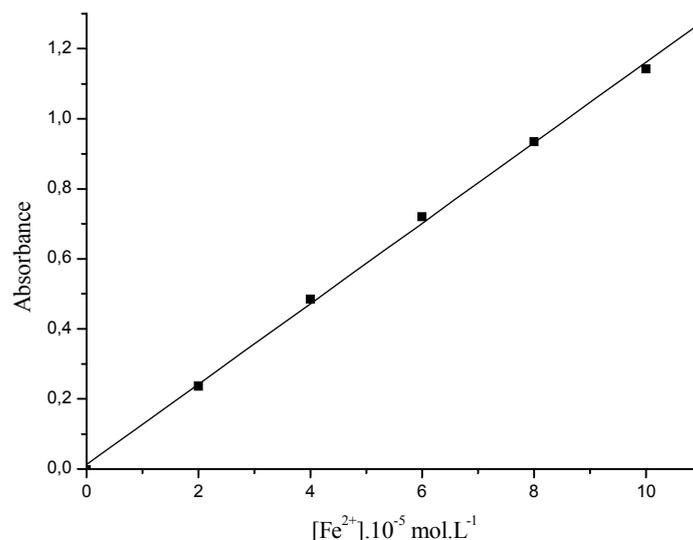


Figure 4 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du Fe(II).

III.4.2. Méthode spectroscopique :

III.4.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible :

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre Unicam de type «Helios» informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

III.4.2.2 Chromatographie liquide à haute performance HPLC

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile et la détection du produit séparé se fait par spectrophotométrie. Nous avons travaillé en phase inverse où la phase mobile (ou l'éluant) est polaire et la phase stationnaire est apolaire.

Afin de suivre la cinétique de disparition de OBS et de ses produits de dégradation, nous avons utilisé un appareil HPLC de type Shimadzu à barrette diodes.

Le système HPLC est équipé de :

- Deux pompes model LC 8A assurant la circulation de la phase mobile à travers la colonne..
- Injecteur L'injection doit se faire en un temps très bref afin de perturber le moins possible le régime dynamique établi dans la colonne et le détecteur. L'échantillon, en solution, est introduit avec une seringue dans un petit volume tubulaire appelé boucle. Dans la position injection, l'échantillon, gardé dans la boucle à pression atmosphérique, est inséré dans le flux de phase mobile.
- D'un détecteur ultraviolet à longueur d'onde variable model SPD-M10A VP à barrettes diode.
- D'un contrôleur model SCL-10A VP.
- D'une colonne analytique de type Waters C18 μ BODAPAK de longueur 250 mm et de 4,6 mm de diamètre.

Le système est contrôlé par un logiciel « Class VP5 » pour la mémorisation et le traitement des chromatogrammes.

L'éluant utilisé est un mélange d'eau et d'acétonitrile dont les pourcentages étaient ajustés à 30/70 respectivement, afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics.

III.5. Synthèse de la Goethite

Plusieurs méthodes permettent de synthétiser la goethite. Nous avons choisi la méthode de Atkinson [1] qui consiste en une précipitation en présence de NaOH d'une solution nitrate de Fe(III). En effet 180 grammes de ce sel sont dissous dans 730 ml d'eau bi distillée. Nous ajoutons 250 ml de NaOH 3mol.L⁻¹ et le mélange est agité lentement pendant deux jours à température ambiante. Ensuite, nous ajoutons de la soude en solution aqueuse saturée jusqu'à l'obtention d'un pH dont la valeur est comprise entre 12 et 13. La suspension est alors chauffée pendant 4 jours à 60°C sans agitation. Le mélange est centrifugé à une vitesse de 8000 tour/min pendant 10 minutes. Enfin le précipité est lavé plusieurs fois jusqu'à ce que la valeur du pH de l'eau surnageante soit de l'ordre de 7,5. Le précipité est alors récupéré et séché à 45°C **Figure 5 [2]**.

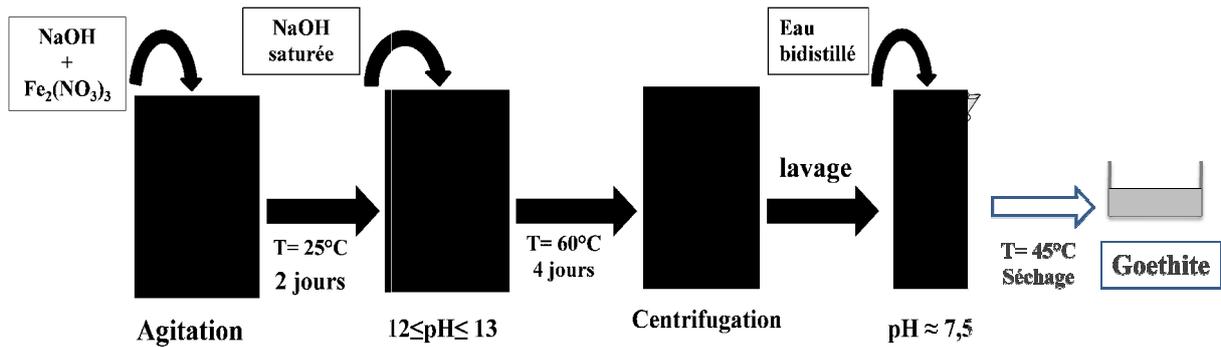


Figure 5 : Schéma de synthèse de la goethite.

III.5. 1. Caractérisation de la Goethite

Spectroscopie infrarouge :

Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré sur un spectrophotomètre Nicolet 5 SXC FT-IR. L'analyse a été réalisée sur l'échantillon de la goethite en pastille de KBr.

Diffraction des rayons X : spectre de poudre.

Le spectre de diffraction des rayons X sur poudre d'oxyhydroxyde de Fe (III) ont été enregistrés sur d'un diffractomètre Siemens.

III.6. Démarche expérimentale

Au cours de ce travail un tensioactif anionique a été choisi. Pour cela, la démarche suivie a été sensiblement la même.

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

Il convient de mentionner que le tensioactif étudié en solution aqueuse est stable à l'obscurité et à température ambiante.

III.6.1. Etude du mélange substrat - Goethite en phase hétérogène

La première partie de cette étude a été consacrée au suivi de l'évolution thermique (à température ambiante et à l'obscurité) du système OBS - Goethite, afin de détecter à l'état fondamental une éventuelle réaction de complexation, d'adsorption et/ou dégradation des composés étudiés.

Au cours de cette étude nous avons utilisé la spectrophotométrie pour voir l'évolution spectrale des différents mélanges étudiés. Pour quantifier la disparition de notre substrat au cours du temps nous avons utilisé la HPLC.

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

• Irradiation des mélanges OBS - Goethite à 365nm

Avant d'utiliser la goethite comme semi conducteur, nous avons procédé préalablement à une caractérisation par IR et RX qui nous a confirmé sa structure. Des tests préliminaires ont été réalisés pour optimiser l'utilisation de cet oxyhydroxyde.

Les solutions sont irradiées à 365 nm, cette longueur d'onde est représentative de la lumière naturelle et fait partie du spectre d'émission solaire et elle est de plus suffisamment énergétique pour provoquer la réaction redox souhaitée. Au cours de ce travail, nous avons pu suivre la cinétique de disparition du polluant étudié.

Sous excitation lumineuse du mélange substrat – Goethite, La réaction a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible et par analyse chromatographique. Ceci nous a permis de quantifier la disparition du polluant. La formation du Fe(II) lors de l'irradiation a été déterminée par complexométrie.

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

- La concentration initiale du polluant.
- Le pH initial du mélange.
- La concentration de la Goethite.
- L effet du tertiobutanol utilisé comme piège à radicaux hydroxyle.
- Irradiation en lumière naturelle

Les irradiations solaires ont été réalisées à Constantine dans une station solaire du laboratoire LSTE comme le montre l'image (figure6) durant les mois de juillet

2010 pendant des journées très ensoleillées (latitude N, 600 m au-dessus du niveau de la mer) dans des réacteurs cylindriques en Pyrex, posés verticalement. L'intensité lumineuse a été mesurée à l'aide d'un radiomètre VLX-3W de Vilber équipé de sondes centrées sur 254 et 366 nm et positionnées à hauteur de l'échantillon



Figure 6 un radiomètre VLX-3W de Vilber équipé de sondes centrées sur 254 et 366 nm.



Figure 7. Montage des irradiations naturelles à la station solaire LSTE

Pour améliorer la cinétique de la réaction photochimique induite par la Goethite, nous avons étudié le système OBS-Goethite- H_2O_2 en absence et en présence de la lumière. L'étude

spectrale de H₂O₂ était une étape préliminaire nécessaire pour la suite de notre recherche. L'effet de certains paramètres sur le cours de la réaction a été également étudié.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1. Propriétés des LAS en solution aqueuse

Les tensioactifs les plus fréquemment utilisés dans les formulations des détergents sont des alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS). Le dodécylbenzène sulfonate (DBS) est de loin le plus utilisé de cette famille. Il se présente sous forme d'un mélange d'homologues; de ce fait il peut poser des problèmes lors de l'analyse par HPLC et lors de l'étude photochimique. De plus, l'identification des intermédiaires issus de la réaction peut s'avérer fort complexe lors de l'élaboration du mécanisme de dégradation. Malheureusement, jusqu'à présent le DBS pur est indisponible sur le marché. Ceci nous a donc amené à choisir l'octylbenzène sulfonate (OBS) qui possède une structure voisine de celle du DBS et qui présente l'avantage d'être un produit pur (ne contenant pas d'homologues): sa quantification au cours des différents processus ne pose pas de difficultés. Les résultats obtenus à l'issue de cette étude pourront nous aider à mieux situer les différents comportements des LAS en milieu aqueux.

IV.1.1. Caractérisation de OBS

Nous nous proposons dans cette partie de présenter les propriétés physico-chimiques des LAS que nous avons choisi d'étudier. La figure 1 montre la structure du tensioactif indiquant la position du groupement sulfonate. Celui-ci est en para par rapport à la chaîne hydrophobe linéaire.

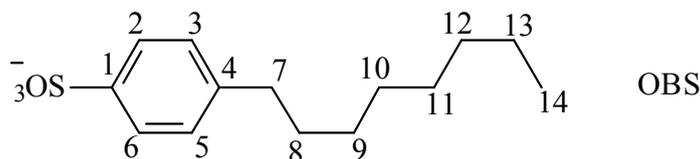


Figure 1 : Formule chimique de OBS

IV.1.1.1 Propriétés physico-chimique :

Les propriétés physico-chimiques de l'OBS sont récapitulées dans le **Tableau.1**

Tableau.1 : Propriétés physico-chimique de OBS.

Propriétés	OBS	Réf
Solubilité (g.L ⁻¹) à (20° C)	4,9	[1]
CMC (mol.L ⁻¹)	1,14 x10 ⁻² (25°C)	[1]
λ ₁ max (nm)	224	-
Coefficient d'extinction molaire théorique (à 224 nm) M ⁻¹ cm ⁻¹	13100±1000	-
Coefficient d'extinction molaire expérimental (à 224 nm) M ⁻¹ cm ⁻¹	13094,56	-
λ ₂ max (nm)	260	-
Coefficient d'extinction molaire théorique (à 260 nm) M ⁻¹ cm ⁻¹	400±50	-
Coefficient d'extinction molaire expérimental (à 260 nm) M ⁻¹ cm ⁻¹	-	-
pH de la solution 10 ⁻⁴ mol /L	5,4	-

Nous avons travaillé avec des concentrations inférieures à la CMC (concentration micellaire critique) ce qui se traduit par l'absence de micelles dans notre cas.

Les solutions aqueuses de ce tensioactif se sont révélées stables et peuvent être conservées plusieurs semaines à l'obscurité et à température ambiante.

IV.1.1. 2 Propriétés spectrales

Le spectre d'absorption UV-Visible présente une forte bande d'absorption correspondant à la transition du cycle benzénique π- π* situées à 224 ±2 nm et une seconde bande à 260 nm de faible intensité correspondant à la transition n -π*(**Figure 2**).

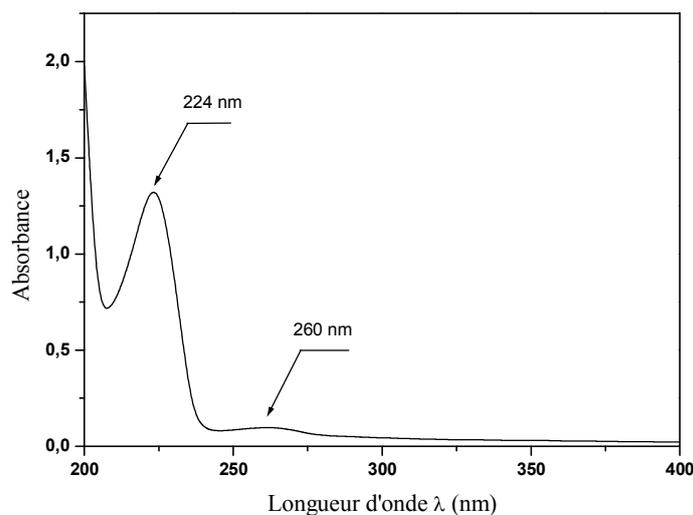


Figure 2 : Spectre UV-Visible d'une solution 10^{-4} mol.L⁻¹ de OBS

Influence du pH

Le pH joue un rôle essentiel sur la forme moléculaire et anionique du composé étudié. Il nous est donc apparu, comme une étape préalable et essentielle pour la suite du travail, d'étudier l'influence de ce paramètre sur le comportement de la molécule et par suite sur le comportement thermique de notre système afin de mieux comprendre son comportement photochimique.

Lors de cette étude nous avons suivi l'évolution du tensioactif à différents pH soit 3 ; 6 et 10 en ajustant le milieu aux valeurs désirées avec NaOH ou HClO₄.

Le spectre de OBS à différents pH montre l'absence de déplacement de la bande à 224 nm **Figure 3** ce qui suppose donc que cette molécule est présente majoritairement sous forme anionique ceci rend difficile la détermination du pK_a expérimentalement. Ce résultat est en accord avec la bibliographie qui donne une valeur inférieure à 1[2].

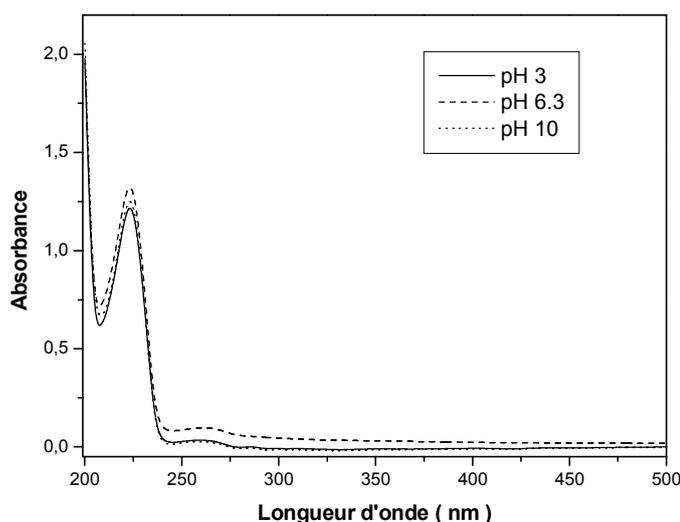
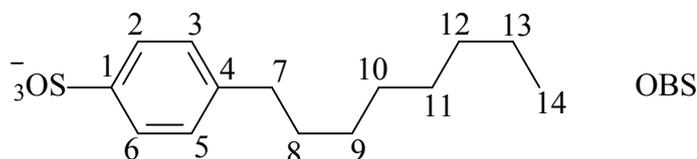


Figure 3 : Spectre UV-Visible de OBS a différents pH ($[OBS] 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

IV.1.1.3. Caractérisation par RMN

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



Spectre RMN du proton (400 MHz): (D_2O), δ (ppm): 7.69 (2H, d ($J_{2-3} = 8.2 \text{ Hz}$), H_2 et H_6), 7.37 (2H, d ($J_{3-2} = 8.2 \text{ Hz}$), H_3 et H_5), 2.67 (2H, t ($J_{7-8} = 7.5 \text{ Hz}$), H_7), 1.61 (2H, m, H_8), 1.24 (10H, m, H_9 to H_{13}), 0.83 (3H, t ($J_{14-13} = 6.6 \text{ Hz}$), H_{14}).

IV.1.1. 4 Caractérisation chromatographique

Nous avons utilisé les mêmes conditions d'élution pour le suivi de ce tensioactif. Cependant, lors des différentes analyses, que ce soit en thermique ou en photochimique, nous avons adapté les conditions (proportion des éluants) qui permettent d'optimiser sa quantification. L'éluant utilisé est un mélange eau/acétonitrile (70/30). La phase aqueuse contient du perchlorate de sodium 0.1M utilisé comme contre ions.

Sur le chromatogramme (**Figure 4**), l'OBS sort sous forme d'un seul pic à 4.99 minutes.

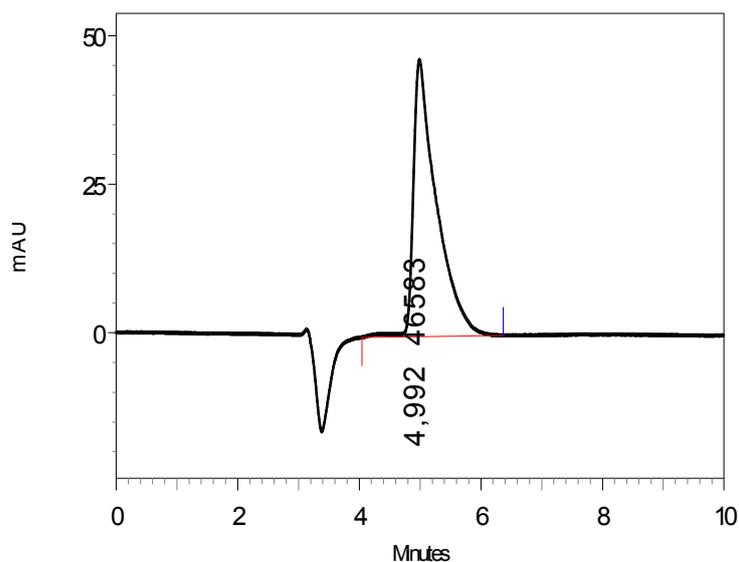


Figure 4: Chromatogramme d'une solution OBS, 10^{-4} mol.L⁻¹ (à pH libre et à température ambiante, λ de détection = 224 nm) Conditions d'élution : eau/acétonitrile (70/30)

IV.2.en solution aqueuse

IV.2.1.Synthèse

L'oxyhydroxyde de Fe(III) (α -FeOOH) utilisé pour induire la dégradation des polluants organiques a été synthétisé selon la méthode décrite par Atkinson (cf partie expérimentale chapitre III). Nous avons caractérisé ce produit par deux techniques spectroscopiques :

IV.2.2.Caractérisation de la Goethite (α -FeOOH)

Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

Le spectre de diffraction des rayons X relevé d'un échantillon de Goethite synthétisée montre que cet hydroxyde a bien une structure cristalline (**Figure 5**).

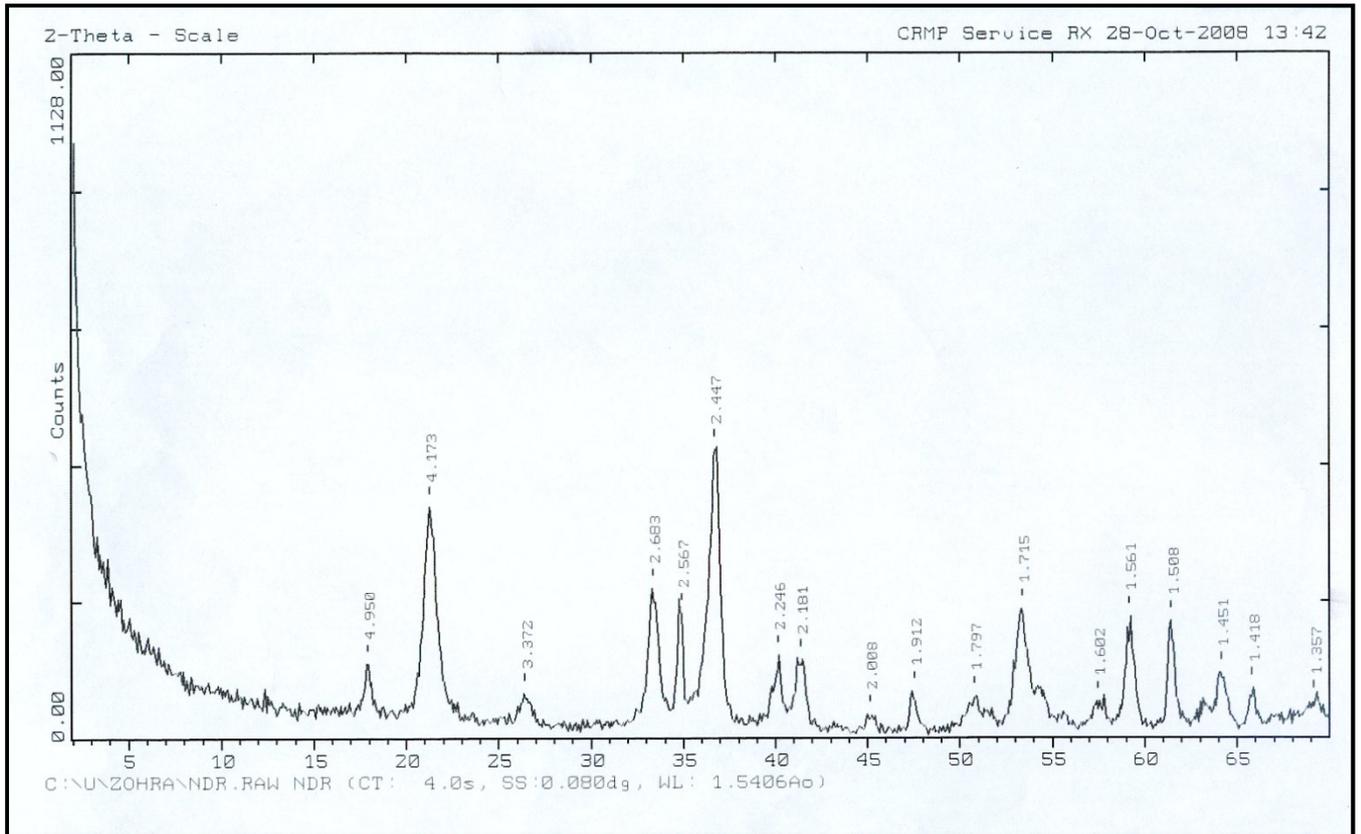


Figure 5 : Spectre de diffraction des rayons X de la Goethite ($I=f(2\theta)$).

Outre cela, la comparaison avec les fiches ASTM des produits de référence montrent que ce solide est bien la Goethite (**Figure 6**). Le spectre de diffraction des rayons X obtenu est parfaitement similaire au spectre de Goethite pur présenté dans la littérature [1].

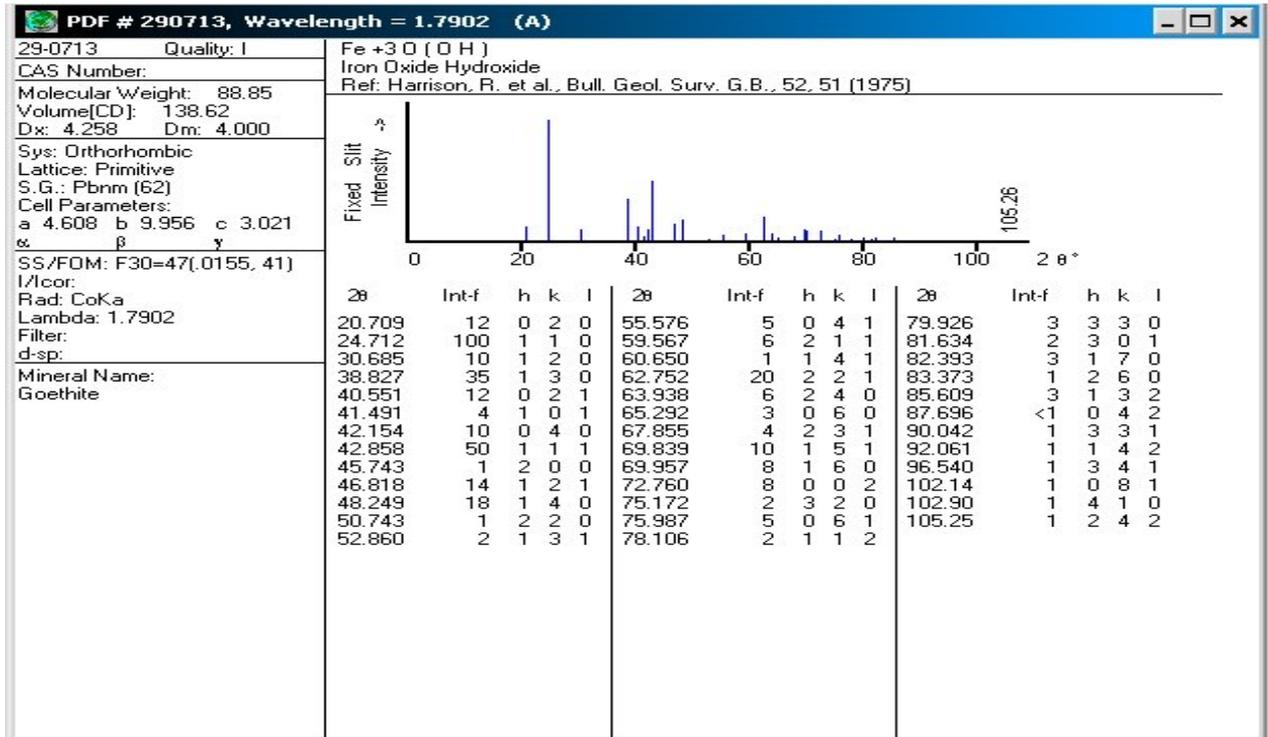


Figure 6 : Fiche ASTM de la Goethite

✓ *Spectroscopie infrarouge*

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. Nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales de spectre infrarouge de notre produit synthétisé.

La bande de forte intensité située à $\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être attribuée à une vibration de valence du groupe O-H, tandis que celle apparaissant à 1022 cm^{-1} serait associée à une vibration de déformation de ce même groupe. Outre cela, les vibrations apparaissant à environ 630 cm^{-1} pourraient être attribuées à deux types de vibration : déformation au delà du plan du groupe O-H et à une vibration de valence de la liaison Fe-O (**Figure 7**).

Il est intéressant de noter que les vibrations inférieures à 620 cm^{-1} pourraient caractériser la liaison Fe-O de la Goethite. Ces résultats sont en accord avec Kustova et al qui a étudié par spectroscopie IR plusieurs oxyhydroxydes de fer tels que de l'hématite, la lepidocrocite et la Goethite [2].

Les résultats obtenus par le spectre infrarouge confirment et complètent ceux obtenus par Spectroscopie de diffraction (RX).

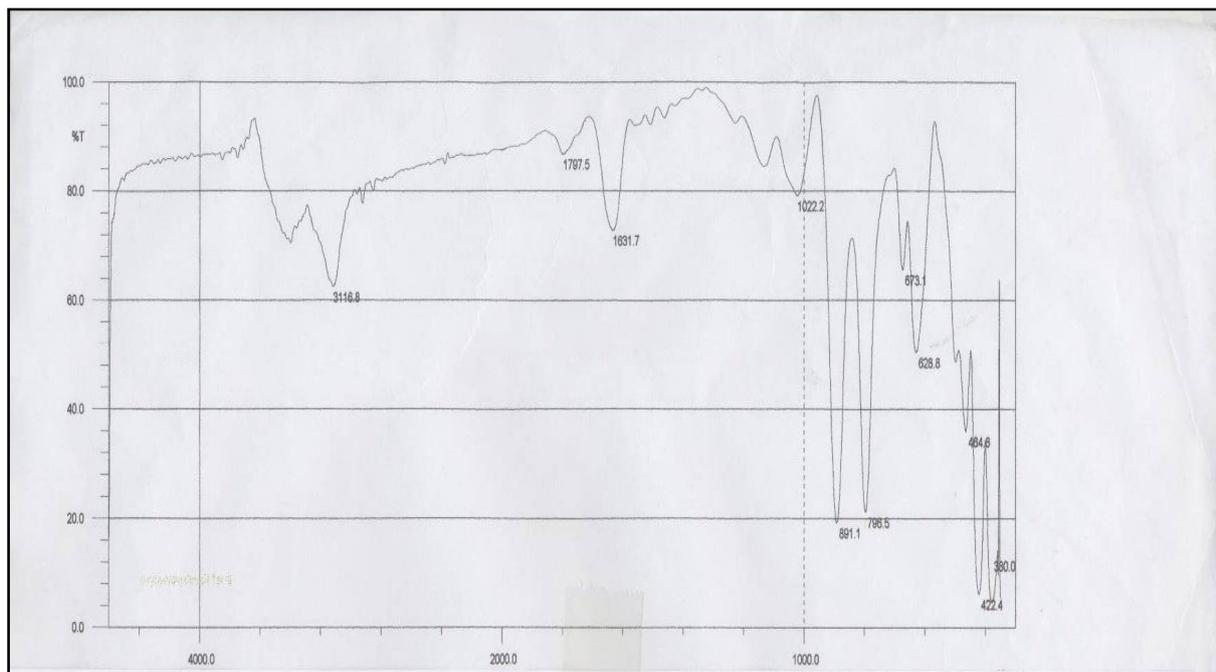


Figure 7: Spectre IR de la Goethite

IV.2.3. Comportement de la Goethite en suspensions en solution aqueuse

Cette Goethite synthétisée a été lavée une dizaine de fois à l'eau bidistillée afin de la débarrasser d'un maximum d'impuretés jusqu'à ce que la valeur du pH de l'eau surnageante soit de l'ordre de 7,5. Après filtration, elle a été séchée à l'étuve à 45°C. Nous avons broyé le solide pour avoir une granulométrie exigée par l'analyse.

Nous avons suivi l'évolution de la Goethite (1g.L^{-1}) en maintenant la solution sous agitation à température ambiante et à l'obscurité pendant une semaine. Le pH naturel était de 7,5. Une filtration de l'échantillon a été réalisée, à l'aide d'un filtre millipore $0,45\ \mu\text{m}$ après chaque prélèvement. Le spectre d'une solution aqueuse contenant de la Goethite (1g.L^{-1}) en suspension maintenu sous agitation ne présente aucune absorbance appréciable (**Figure 8**).

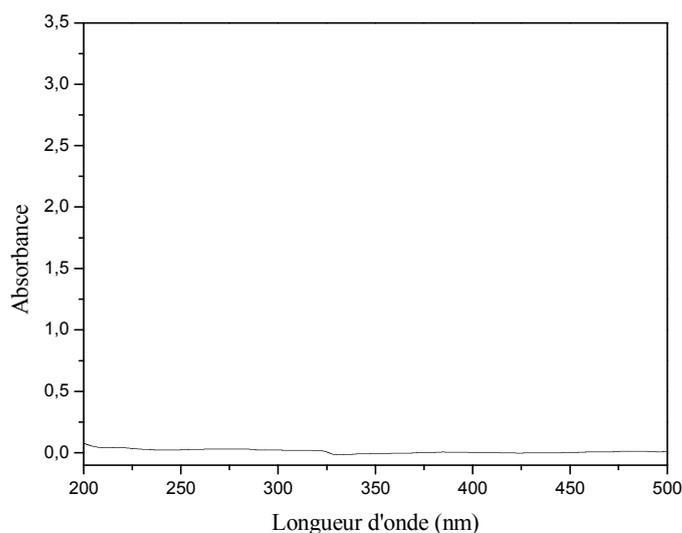


Figure 8 : Spectre UV-Visible d'une solution de Goethite 1g.L⁻¹ à pH neutre et à température ambiante

- Stabilité de la Goethite en fonction du pH du milieu

L'évolution thermique (à l'obscurité) de la Goethite (1g.L⁻¹) en solution aqueuse a été suivie en maintenant la solution sous agitation pendant une semaine à température ambiante (20°C) et à différents pH. Dans chaque expérience, une filtration de l'échantillon a été réalisée, à l'aide d'un filtre millipore 0,45 µm, après chaque prélèvement.

- Stabilité de la goethite A pH neutre (7,5)

Le Spectre UV-Visible d'une eau contenant de la Goethite (1g.L⁻¹) en suspension à pH =7,5 et maintenue à l'obscurité et à température ambiante T=23°C pendant une semaine, n'a montré aucune évolution décelable.

Nous avons suivi également la formation de Fe (II) lors de l'évolution thermique de la Goethite en suspension pendant une semaine. Les résultats ne montrent aucune formation de Fe(II) par complexation avec la phénanthroline dans la solution, ce qui confirme bien l'absence de dissolution de la Goethite synthétisée.

- Stabilité de la Goethite en fonction du pH

Pour mettre en évidence l'implication du pH dans la dissolution de la Goethite, nous avons travaillé en milieu acide (pH=3) et basique (pH=10) en ajustant le milieu aux valeurs désirées

avec NaOH ou HClO₄. Il ressort à travers les spectres présentant l'évolution de la solution au cours du temps qu'une petite modification à pH acide est apparue au fur et à mesure que la solution vieillit (**Figure. 9**). Ceci pourrait être attribué à une dissolution de la Goethite en milieu acide. Comme on a pu le voir dans la partie bibliographique, la dissolution de la goethite dans ce cas peut se produire par protonation causée par l'acidité du milieu. La faible augmentation observée sur le spectre est attribuée aux espèces de Fe (III) dissous qui absorbent dans ce domaine.

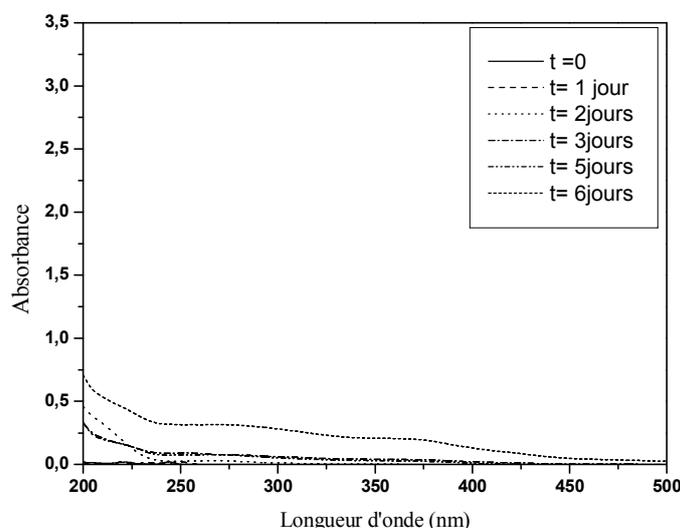


Figure 9 : Evolution spectrale d'une eau contenant de la Goethite (1g.L⁻¹) en suspension à pH=3, T=22°C maintenue à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine.

Dosage du Fe (II)

Les ions ferreux sont produits de la dissolution réductrice de goethite montrée comme ci-dessous [5].



Pour mettre en évidence la présence de Fe²⁺ dans la solution, nous l'avons dosé par complexométrie à l'orthophénanthroline à différents temps de vieillissement de la solution. Les valeurs trouvées sont faibles **Figure 10**.

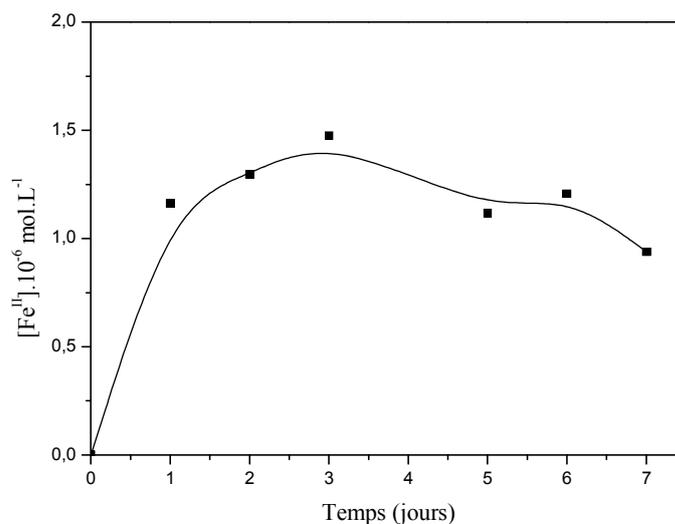


Figure 10 : Formation de Fe(II) lors de l'évolution thermique d'une eau contenant de la Goethite en suspension 1g.L⁻¹ à pH =3

A pH 10, les spectres obtenus ont des allures similaires montrant une augmentation négligeable au cours du temps. Cependant pour des temps plus longs cette évolution devient importante. Ce fait est expliqué par la formation d'espèces de Fe (III) formé par précipitation à pH élevé **Figure 11**.

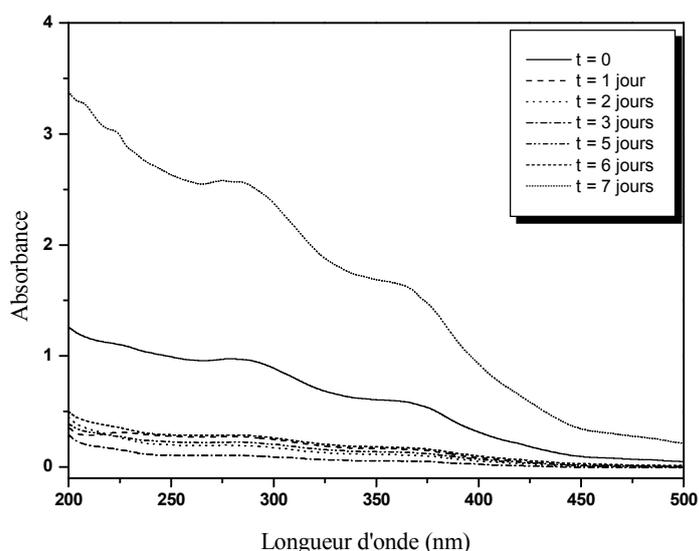


Figure 11 : Evolution spectrale d'une eau contenant de la Goethite (1g.L⁻¹) en suspension à pH=10, T=22°C maintenue à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine.

Conclusion

A travers cette étude préliminaire, nous pouvons conclure que le pH a un effet sur le comportement de la Goethite en solution aqueuse en phase hétérogène. L'étude concernant le mélange tensioactif -Goethite a donc été réalisée en prenant compte de ce paramètre.

IV.3. Etude du système Goethite- OBS en solution aqueuse

IV.3.1. Etude du comportement thermique du système Goethite- OBS

Cette étude a pour but de cerner le comportement thermique du tensioactif vis à vis de l'oxyhydroxyde de Fe (III) (Goethite) dans différentes conditions. Pour mettre en évidence l'existence d'une éventuelle interaction entre la Goethite et le polluant organique, nous avons suivi l'évolution des mélanges OBS - Goethite maintenus sous agitation à température ambiante et à l'obscurité pendant une semaine. Deux techniques analytiques ont été utilisées pour suivre cette évolution : HPLC, Spectrophotométrie UV-Visible. L'influence sur le cours de la réaction de quelques paramètres importants tant sur le plan fondamental que sur le plan environnemental, sera abordée. Ces paramètres sont essentiellement : la concentration en Goethite, le pH et la concentration en tensioactif.

IV.3.1.1 Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche contenant un mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹), maintenue à l'obscurité et à différents temps de vieillissement. En examinant les spectres obtenus, il ressort qu'une diminution progressive est obtenue quand le mélange vieillit (**Figure 1**).

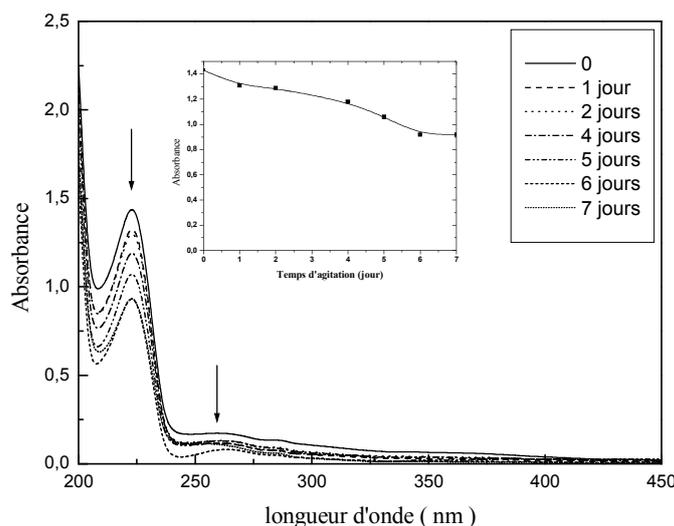


Figure1 : Evolution du spectre UV-Visible lors du vieillissement du mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, pH = 6.3, T= 20 °C. Figure en insert: Evolution de l'absorbance à 224 nm du mélange

Pour bien cerner le lieu de la modification, nous avons réalisé un traitement spectral. En effet, le spectre différentiel obtenu par soustraction (spectre t - spectre $initial$) montre une diminution notable au niveau de la bande située à la longueur d'onde 224 nm caractéristique de OBS. Par ailleurs l'absence d'une nouvelle bande est révélatrice d'une simple adsorption de OBS sur la Goethite (**Figure 2**).

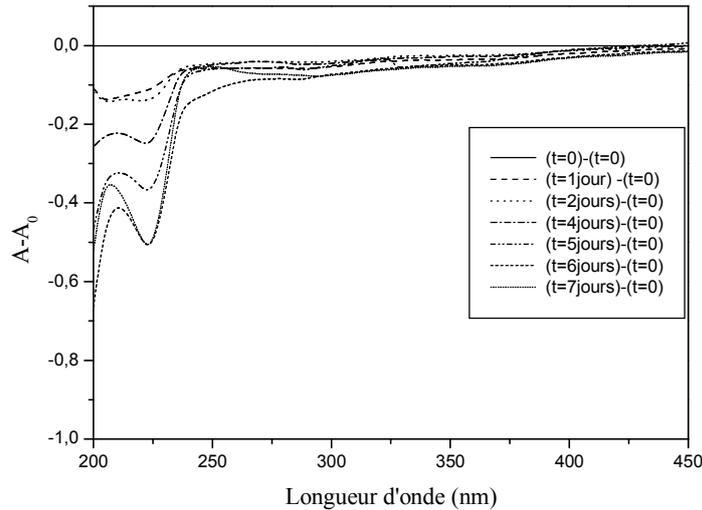


Figure2: Spectre différence (spectre t -spectre $_{initial}$) du mélange OBS-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) à différents temps, pH= 6.3

IV.3.1.2.Quantification de la disparition par HPLC

L'étude par spectroscopie UV-Visible a été complétée par une étude analytique. En effet, la disparition d'OBS lors du vieillissement de ces solutions, dans les mêmes conditions, a été suivie par HPLC.

Les résultats obtenus par HPLC confirment ceux obtenus par spectrophotométrie. En effet une légère diminution est observée au bout d'un jour et qui devient de plus en plus importante quand la solution vieillit. Les cinétiques de disparitions obtenues par HPLC et spectrophotométrie reportées sur la **Figure 3** indiquent des allures similaires montrant une disparition purement physique du substrat.

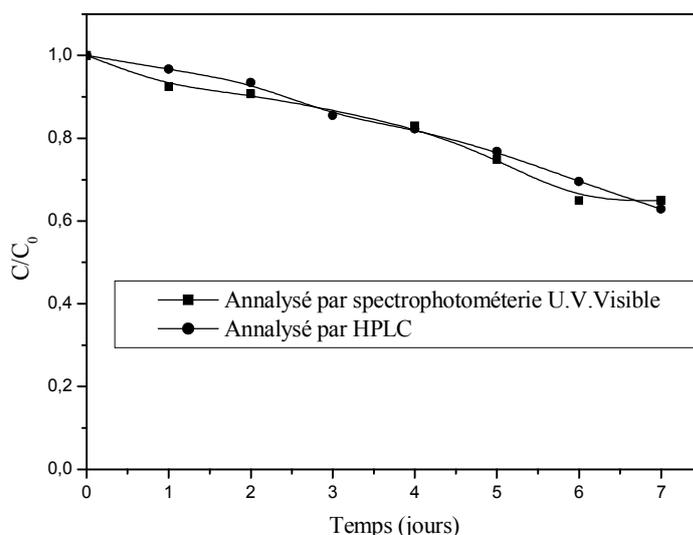


Figure 3 : Cinétique de disparition de OBS dans le mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$) obtenues par HPLC et par spectrophotométrie lors de la réaction thermique libre (pH=6.3, T=20°C)

Par ailleurs l'examen des chromatogrammes obtenus au cours de cette réaction ne montre aucune formation de produit intermédiaire **Figure 4**. Ces résultats concordant sont en faveur d'une adsorption à la surface de la Goethite. T.W. Healy [6] a émis l'hypothèse d'hémi-micelles qui offre une compréhension de processus d'auto-assemblage à l'interface.

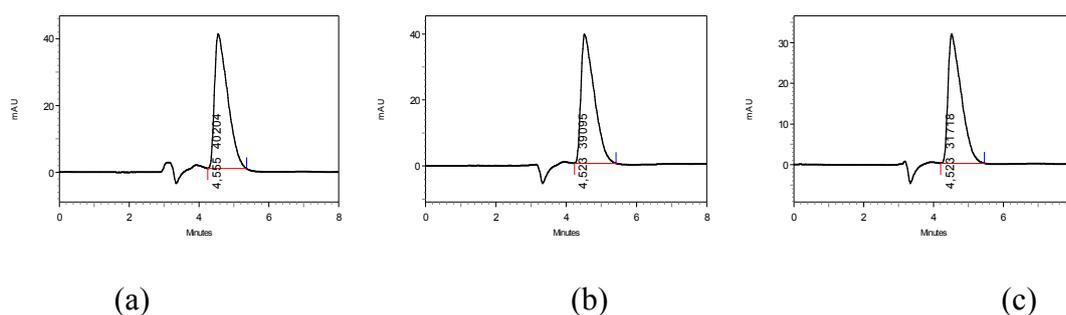


Figure 4 : Chromatogrammes de OBS dans le mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$) lors de la réaction thermique pH=6.3, T=20°C) à différents temps (a) à t = 0 min, (b) à t = 2 jours, (c) à t = 5 jours.

IV.3.1.3 Formation du Fe(II)

Le Fe (II) a été également suivi par dosage complexométrique à l'*ortho*-phénanthroline lors de l'évolution thermique.

La **Figure 5** donnant la formation de Fe(II) au cours du temps reflète la faible présence de cet élément dans la solution. Outre cela, cette valeur est restée quasiment constante pendant toute l'expérience. Ceci confirme l'absence d'un processus d'oxydoréduction thermique significatif entre le substrat et le fer dans le mélange étudié.

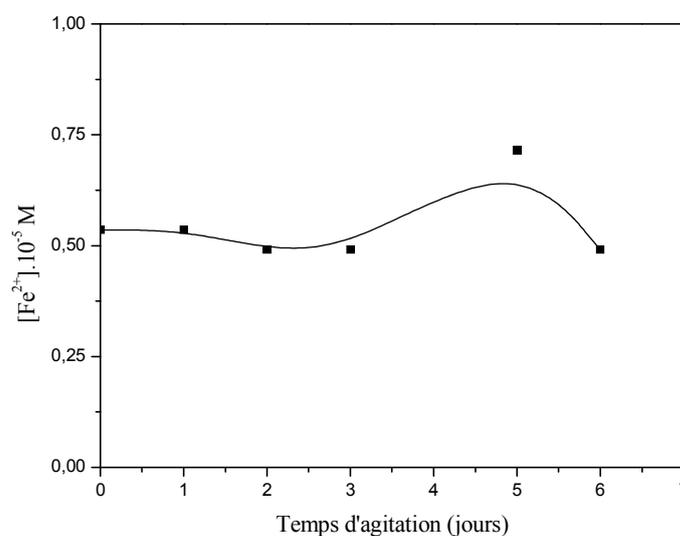


Figure 5 : Evolution de Fe(II) lors de la réaction thermique du système OBS-Goethite à l'obscurité et à température ambiante pH6.3

➤ Influence du pH sur la réaction thermique

Le pH est un facteur très important puisque qu'il influe directement sur la charge de la goethite. En effet, la surface de cet hydroxyde possède des groupes hydroxyle, qui selon la valeur du pH, va être chargée positivement ou bien négativement. (cf partie bibliographique). Pour mettre en évidence l'effet du pH, nous avons donc entrepris une étude sur l'influence de ce paramètre sur le déroulement de la réaction thermique. Les mélanges OBS – Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) à pH=3, pH=6,25 et pH=10 ont été suivi à différents temps de vieillissement.

- **A pH acide (pH =3)**

Etude par spectrophotométrie U.V. Visible

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche à pH=3 contenant un mélange OBS-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}), maintenue à l'obscurité et à différents temps de vieillissement montre une disparition identique à celle qui a été obtenue à pH libre (6.3) (**Figure 6**). Cependant il faut noter que dans ce cas la vitesse de disparition est nettement plus rapide.

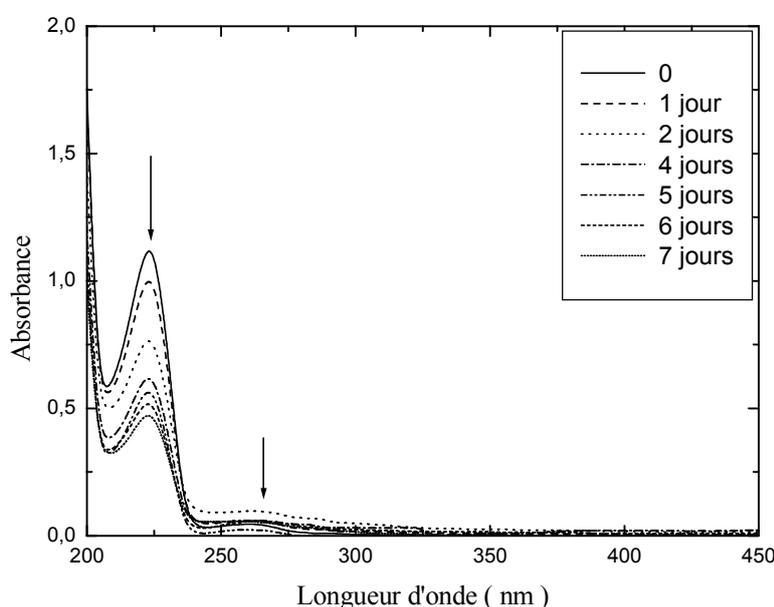


Figure 6 : Evolution du spectre UV-Visible dans le mélange thermique OBS-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} , $T=20 \text{ °C}$ pH =3)

Pour mettre en évidence la nature de la réaction ayant lieu à pH acide, nous avons procédé à un traitement spectral identique à celui fait pour le premier mélange (pH libre). En effet, le spectre différentiel obtenu à différents temps de réaction révèle un phénomène analogue à celui observé précédemment mais avec une ampleur plus prononcée (**Figure 7**).

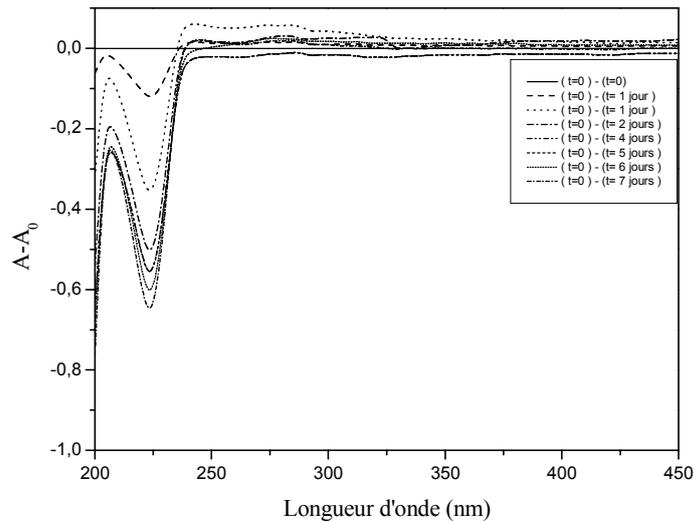


Figure7: Spectre différence du système OBS-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$) à différents temps et à pH 3.

Ceci est attribué à une plus grande affinité de la Goethite à pH acide à adsorber ce genre de polluant. En effet, à pH 3.0, la surface de la Goethite est protonnée et la densité de ce groupe fonctionnel (FeOH_2^+) se comporte comme un centre électrophile.

A ce pH, l'attraction électrostatique entre la charge positive de la surface de Goethite (FeOH_2^+) et le groupe sulfonique chargé négativement cause la forte adsorption. Bandara et al. ont observé l'adsorption du colorant (Orange II) sur la surface Goethite par la présence du groupe sulfonique dans le colorant [7].

En comparant les cinétiques de disparition thermique de OBS à pH acide et neutre il ressort que ces derniers ont des allures similaires montrant une amélioration de la réaction quand le pH devient acide **Figure 8**.

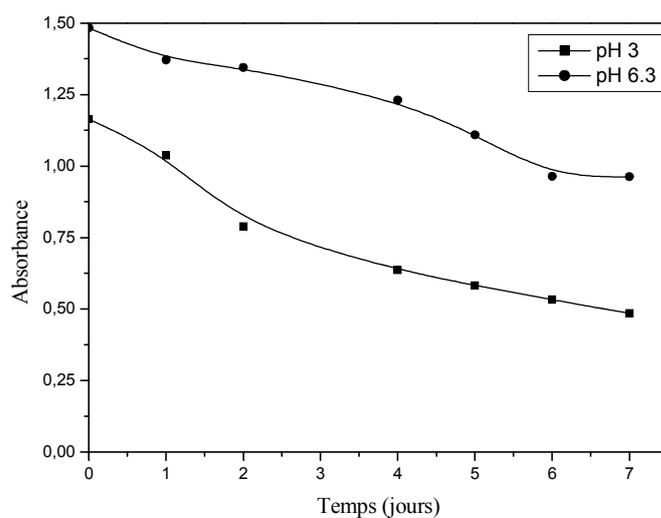


Figure 8 : Cinétique de disparition de OBS dans le mélange OBS-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) lors de la réaction thermique à pH=3 ; 6,3 et à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$)

Quantification de la disparition par HPLC

La quantification de la disparition du tensioactif a été réalisée par HPLC (**Figure 9**). En effet, la courbe montre une disparition plus rapide à pH acide, ou le taux de disparition est de 30% au bout d'un jour et devient de plus en plus important quand le mélange vieillit. Les valeurs illustrées dans le **Tableau 2** montrent que l'efficacité de l'adsorption est nettement plus élevée en milieu acide.

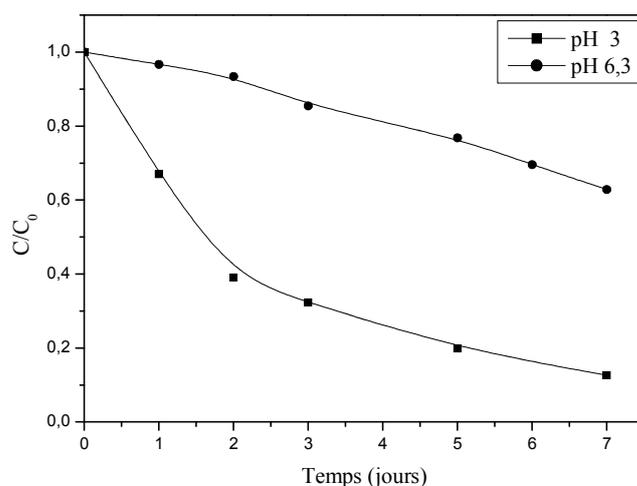


Figure 9 : Cinétique de disparition de OBS dans le mélange OBS-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) lors de la réaction thermique à pH 3 ; 6,3 et à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$).

Tableau 2. Taux de disparition de OBS à différents temps et à pH acide et neutre.

Temps (jours)	1	2	3	5	7
Taux (%) de disparition à pH = 3	30	59	68	80	87
Taux (%) de disparition à pH = 6,3	1	3	8	21	37

A cette valeur de pH des interactions de nature chimique peuvent également intervenir dans le processus d'adsorption :

- *Liaisons covalentes* : sont observées sur des surfaces minérales.
- *Liaisons hydrogène* : elles se forment surtout pour des interactions entre des surfaces hydrophiles minérales possédant des groupements hydroxyles et des tensioactifs possédant des groupes donneurs d'électrons (groupes phénoliques, carboxyliques...) [9].
- *Polarisation d'électrons π* : il a été montré que l'adsorption de certains groupes se produit par polarisation d'électrons p ou π sur une surface possédant une forte charge positive.

A pH basique (pH=10)

Etude par spectrophotométrie U.V. Visible

Nous avons mené une expérience à pH basique dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons ajusté le pH à la valeur désirée avant ajout de OBS pour exclure toute possibilité d'une éventuelle adsorption instantanée.

Le spectre obtenu présente des différences notables pour des temps plus long (**Figure 10**). Outre cela l'augmentation de la bande caractéristique de OBS à 224 nm ne peut être expliqué que par la présence des espèces de Fe (III) se trouvant en phase dissoute.

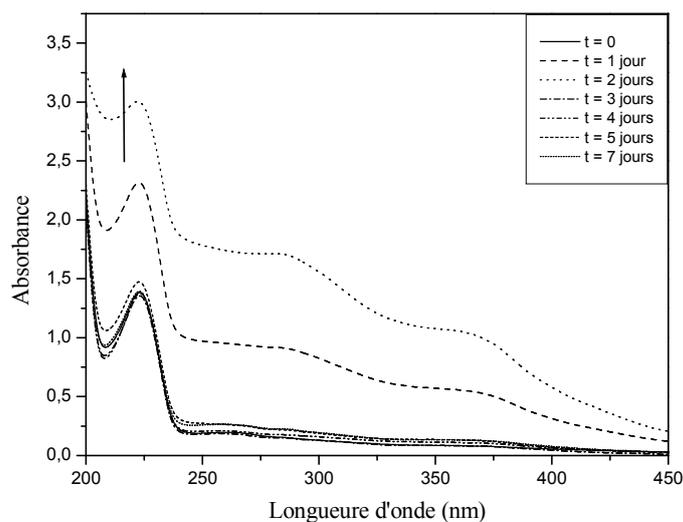


Figure 10: Evolution thermique du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$ (T=20 °C , pH =10)

Ceci est expliqué par la précipitation d'hydroxyde de Fe (III) obtenu par solubilisation des espèces de Fe (III) de la goethite au fur et à mesure que la solution vieillit.

Pour confirmer ce phénomène nous avons soustrait le spectre de OBS du spectre mélange et nous l'avons comparé à celui de la Goethite seule dans les mêmes conditions opératoires. La **Figure 11** montre une évolution exactement semblable à celle d'une solution de Goethite seul à pH basique (cf partie IV.2)

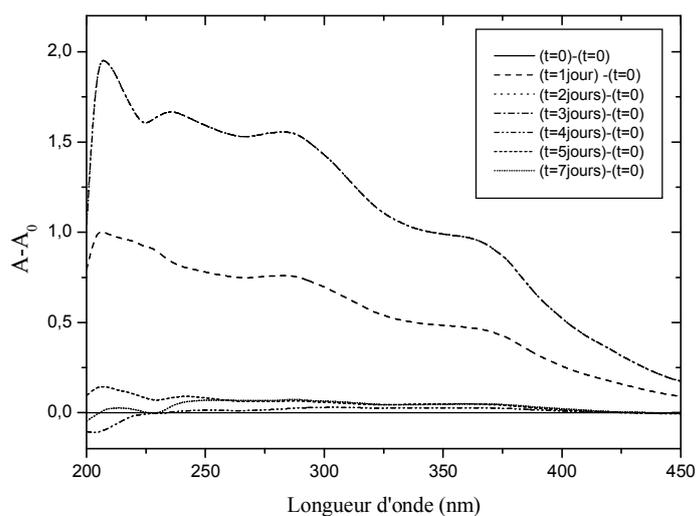


Figure11: Spectre différence du mélange (OBS-Goethite) et d'une solution OBS à différents temps et à pH 10 dans les mêmes conditions expérimentales

Quantification de la disparition par HPLC

Le suivi de la disparition par HPLC montre des résultats tout à fait en accord avec ceux trouvés en spectrophotométrie. En effet la disparition est négligeable pour des temps courts. Ceci montre la faible interaction de la Goethite avec le tensioactif à pH basique **Figure11**.

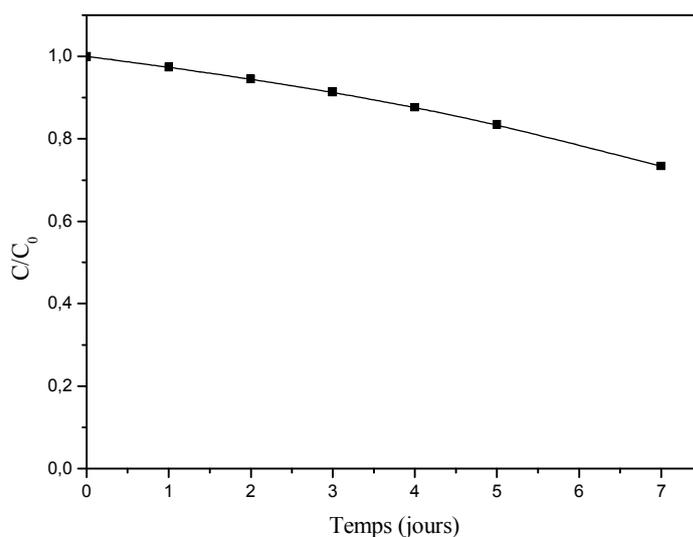


Figure 11: Cinétique de disparition de OBS lors de l'évolution thermique du système OBS-Goethite à température ambiante et à pH 10

La comparaison des cinétiques de disparition pour les trois pH montre que la disparition est significative pour un pH acide **Figure 12**.

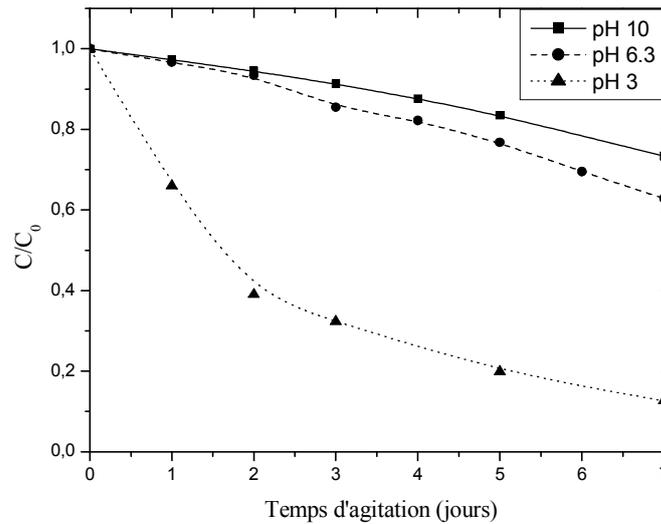


Figure.12: Cinétique de disparition de OBS (suivi par HPLC) lors de l'évolution thermique du système OBS-Goethite à température ambiante et à différents pH

Tableau 1 : Vitesse initiale de disparition de OBS dans le système OBS-Goethite lors de la réaction thermique à différents pH.

pH	3	6.3	10
V_0 (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	$2,81.10^{-4}$	$0,182.10^{-4}$	$0,18.10^{-4}$

Cette faible adsorption ne peut être expliquée par le point isoélectrique de la surface qui se trouve dépassé à pH 10. L'adsorption du tensioactif qui se poursuit alors que la surface est devenue de signe identique à celui du tensioactif, peut s'expliquer par l'implication d'autres contributions à l'adsorption, notamment par la partie hydrophobe. Les interactions électrostatiques influent sur l'adsorption dans les premiers stades, lorsque la concentration en tensioactif en solution est faible. Les mécanismes entrant en jeu dans l'adsorption sont l'appariement et l'échange d'ions. L'appariement d'ions correspond à l'adsorption du tensioactif sur des sites de la surface non occupés par des contre-ions, tandis que l'échange d'ions consiste à remplacer un contre-ion sur la surface par un tensioactif.

Conclusion

L'étude du comportement thermique du système Goethite- OBS a montré une interaction mise en évidence par spectrophotométrie et par HPLC. Cette interaction a pour conséquence une perte du substrat.

L'effet du pH a été également étudié et montre que cette réaction est plus marquée à pH acide ou nous avons observé une élimination significative du tensioactif. Par ailleurs à pH basique où le rendement d'élimination est le plus faible, est expliqué par attraction électrostatique à la surface de la Goethite.

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

IV.3.2 Etude du comportement photochimique du système Goethite- OBS

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

IV.3.2.1 Photo transformation de OBS sous excitation directe

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

La photo transformation de OBS a été réalisée par irradiation à 365 nm. Comme on le voit sur la **Figure13**, le tensioactif ne montre aucune disparition sous irradiation directe pour la longueur d'onde étudiée. On peut donc conclure que l'apport de la photolyse directe est insignifiant en raison du recouvrement quasi nul du spectre d'absorption de l'OBS et du spectre d'émission de la lampe étudiée.

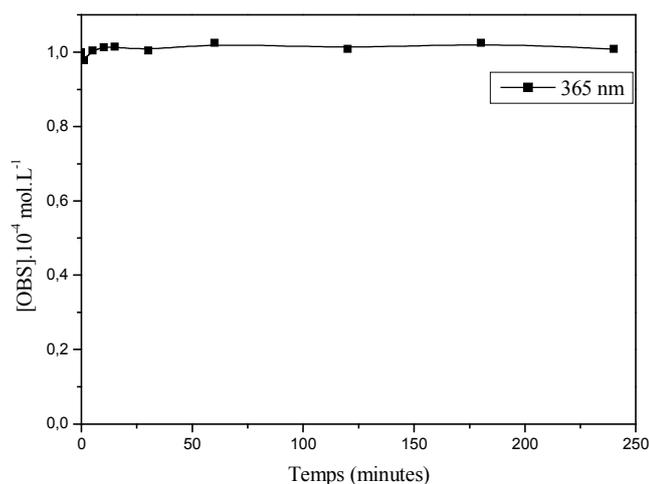


Figure 13 : Disparition de OBS dans une solution à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sous irradiation monochromatique à 365nm, pH= 5.5

IV.3.2.2 Photodégradation de OBS induite par la Goethite ($\lambda = 365\text{nm}$)

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, une réaction en absence de lumière a eu lieu lors de l'addition de OBS à une solution aqueuse contenant de la Goethite en suspension. Celle-ci est caractérisée par une diminution lente de la concentration de OBS. Pour mener les expériences photochimiques, on s'est placé dans les conditions où la contribution du processus thermique est la plus faible possible. Ainsi ces irradiations ont été réalisées juste après mélange des réactifs.

Lors de l'irradiation du mélange OBS – Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) à 365 nm à différents temps, nous avons suivi par spectrophotométrie UV-Visible l'évolution spectrale du mélange et par HPLC l'évolution de la concentration du polluant utilisé.

Etude par spectrophotométrie UV- Visible

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) lors de l'irradiation à 365nm est présentée dans la **Figure 14**. Le spectre UV- Visible à $\text{pH}=6$ est marqué par la diminution du maximum d'absorption situé à 224 nm montrant une dégradation du substrat. Outre cela, la présence d'un point isobestique à 235 nm reflète une transformation des constituants du mélange.

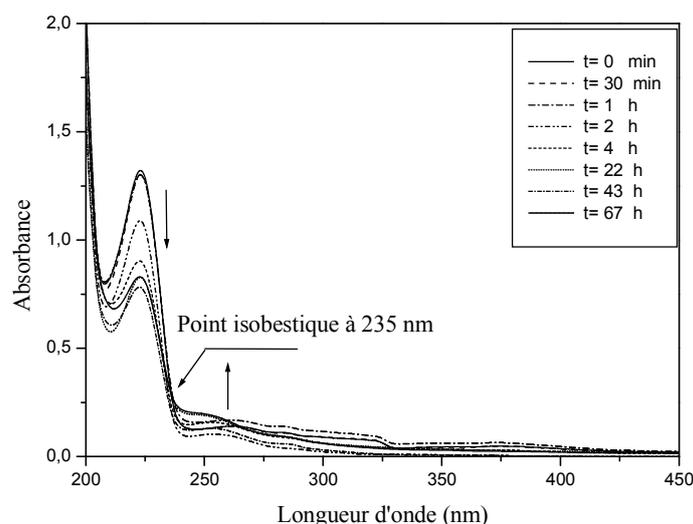


Figure 14: Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$; 1 g.L^{-1}) lors d'irradiation à 365 nm à pH libre (6,3)

Les spectres différentiels représentés dans la **Figure 15** présente une diminution notable à 224 nm. Outre cela la formation des bandes entre 235 et 265 nm peut être due à la formation d'intermédiaires réactionnels qui absorbent dans ce domaine.

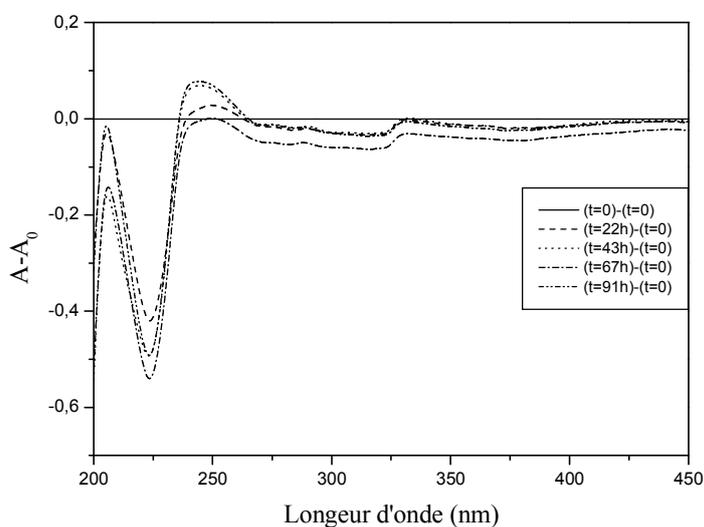


Figure 15 : Spectre différence (mélange $t-t_i$) OBS-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$; 1 g.L $^{-1}$) lors d'irradiation à 365 nm à pH libre (6,3)

Quantification de la disparition du substrat par HPLC

L'irradiation à 365 nm d'une solution contenant un mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$; 1 g.L $^{-1}$) dans les conditions naturelles de pH et de température conduit à une diminution de la concentration de OBS.

Nous avons représenté la courbe de disparition de OBS suivie par chromatographie liquide dans le mélange irradié à 365 nm. La cinétique de disparition de OBS montre que ce dernier disparaît lentement de la solution **Figure 16**.

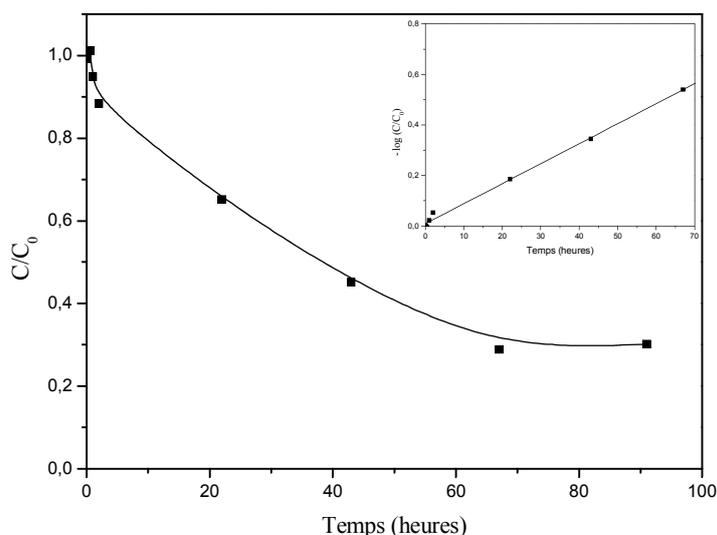


Figure 16 : Cinétique de disparition de OBS dans le système OBS-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$) lors de l'irradiation à 365 nm, à température ambiante et à pH libre (6.3)

Dans ces conditions, sa photodégradation peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 étant donné que les variations de la concentration en fonction du temps vérifient l'équation $-\ln(C_0/C) = kt$, où k représente la constante apparente de réaction. Etant vérifiée expérimentalement, elle nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse apparente ($6,95 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1} \cdot h^{-1}$) et du temps de demi réaction ($t_{1/2} = 38$ heures).

Sur le chromatogramme nous constatons la formation de photoproduits provenant de la dégradation du substrat et qui sont en majorité, plus polaires que le produit de départ (**Figure 17**).

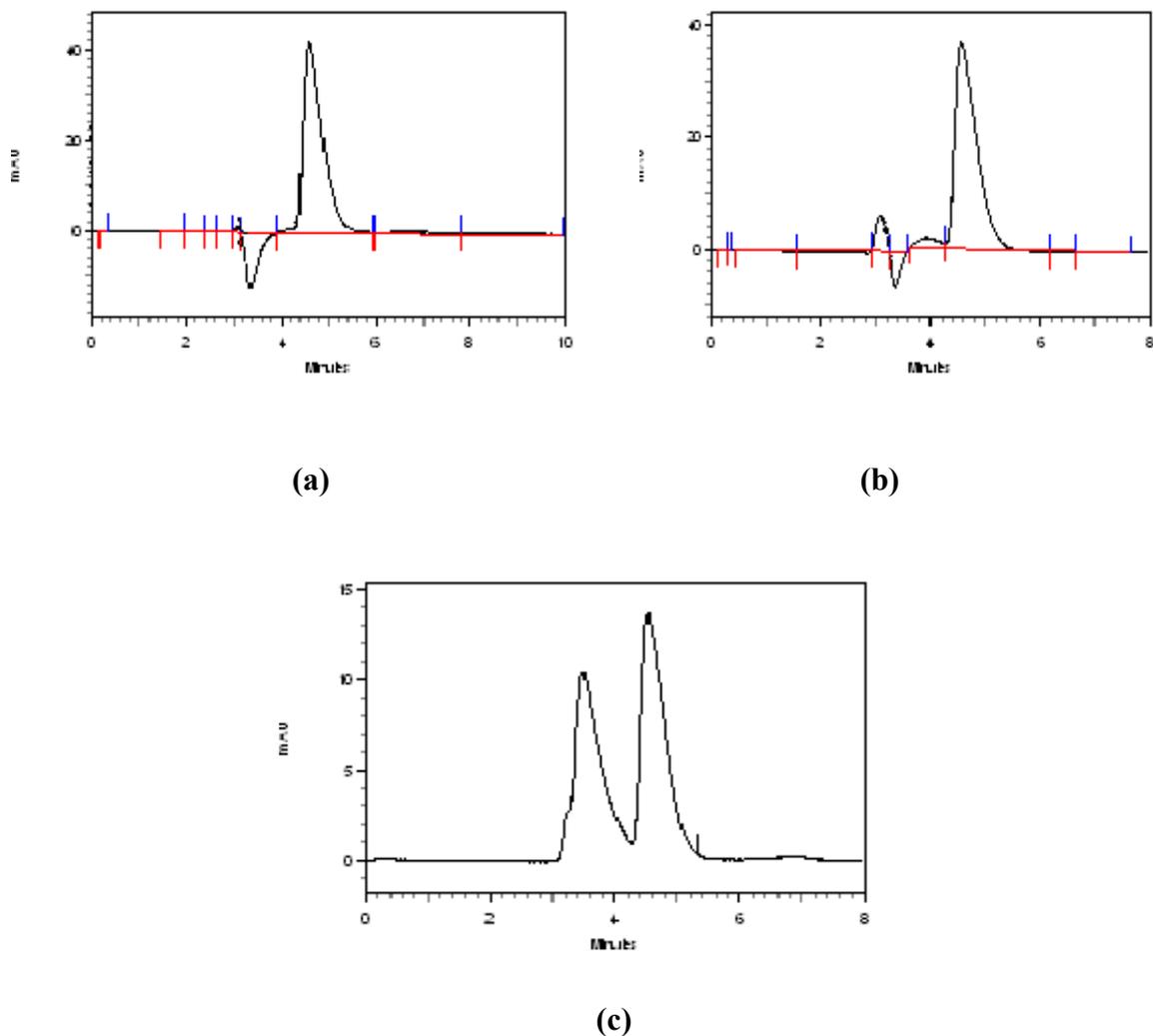


Figure 17 : Chromatogrammes de OBS dans le mélange OBS-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) lors d'irradiation à 365 nm, pH=6,3, conditions d'élution : eau/acétonitrile (70/30) λ de détection = 224 nm ((a) à t = 30 min, (b) à t = 2 heures, (c) à t = 91 heures).

✓ **influence du pH sur la réaction photochimique**

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie thermique, le pH influe directement sur la charge de la Goethite et donc sur son comportement vis à vis du tensioactif. Pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre, nous avons donc entrepris une étude pour voir si une modification est parvenue sur le déroulement de la réaction photochimique. Les mélanges OBS-Goethite à différents pH (3 et 10) ont été irradiés à 365nm.

- **A pH acide (pH =3)**

Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Le mélange OBS – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹) à pH =3 a été irradié à 365nm. Les résultats expérimentaux obtenus reportés dans la **Figure 18** montrent donc, une similitude presque parfaite à pH libre et acide.

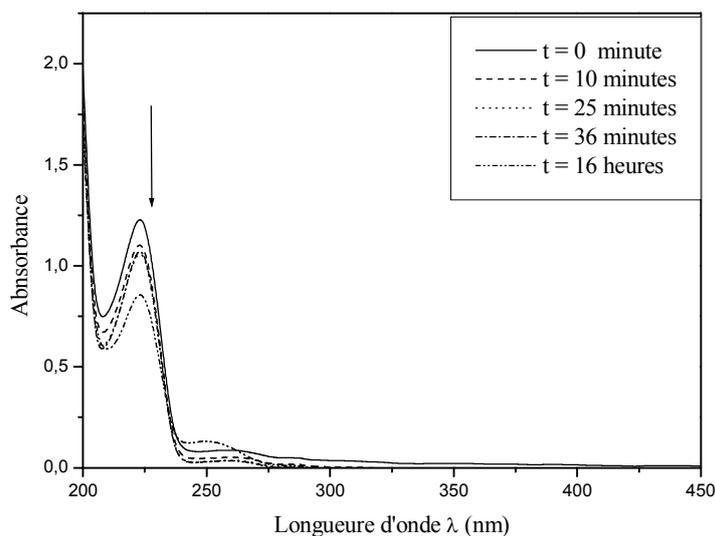


Figure 18 : Evolution du spectre UV-Visible de OBS dans le mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹) lors d'irradiation à 365 nm, pH= 3.

Quantification de la disparition du substrat

Nous avons également suivi la cinétique de disparition photochimique de OBS ($\lambda=365$ nm) pour le mélanges OBS – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹) à pH =3 par HPLC. Sur la **Figure 19**, on constate que la réaction photochimique ne s'est pas formellement améliorée par l'acidité du milieu. Ceci peut concorder avec les résultats obtenus par certains auteurs qui l'ont expliqué par le fait que dans cette gamme de pH le point PZC est le même.

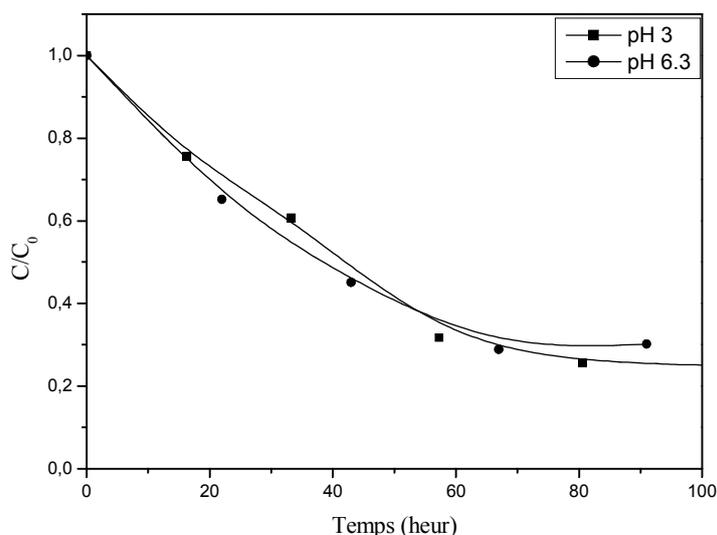


Figure 19: Disparition de OBS lors d'irradiation du mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1g.L $^{-1}$) à 365 nm à différent pH (3 ; 6,3)

Formation du Fe (II)

Le Fe (II) provenant de la photoréduction du Fe (III) a été également suivi par dosage complexométrique à l'*ortho*-phénanthroline.

Sur la **Figure 20** on observe que la concentration du Fe (II) augmente au fur et à mesure que la réaction évolue jusqu'à atteindre un maximum de $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$ au bout de 43 heures. Cependant pour des temps plus longs, la concentration de Fe (II) diminue alors que la disparition de OBS ralentit.

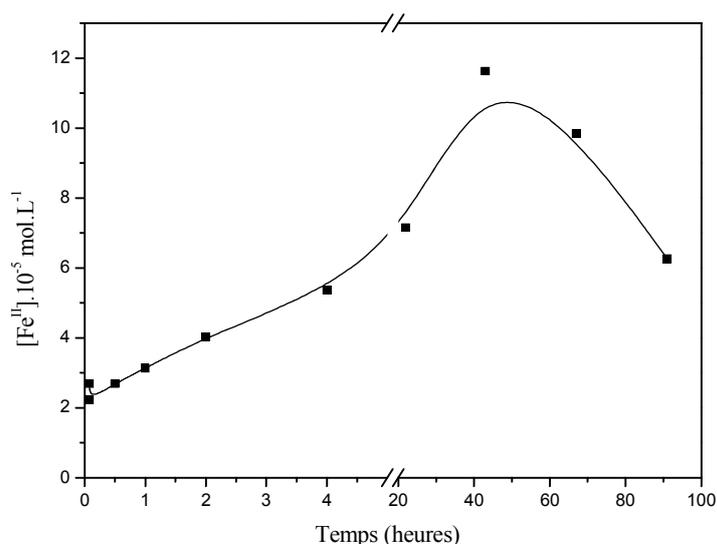


Figure 20 : Formation de Fe (II) dans le mélange OBS–Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹), pH=3, T= 22°C

Ce phénomène peut être expliqué par la réoxydation du Fe (II) en Fe (III), probablement, par le biais des différentes espèces présentes dans la solution. L'intervention de l'oxygène moléculaire est confirmée par l'étude en milieu désoxygéné où nous avons enregistré une valeur supérieure en Fe (II).

- **A pH basique (pH =10)**

Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Sur la **Figure 21**, nous reportons le spectre d'absorption d'un mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, pH=10) à 365nm et à différents temps d'irradiation. On observe que contrairement au pH neutre et acide, l'évolution dans le milieu basique montre une allure différente. En effet, une augmentation du maximum d'absorption de OBS situé à 224 nm, au cours de l'irradiation a été notée. Outre cela, nous avons constaté, comme dans l'évolution thermique, une augmentation de l'absorbance au-delà de 360nm ; la valeur du pH est à l'origine de cette variation.

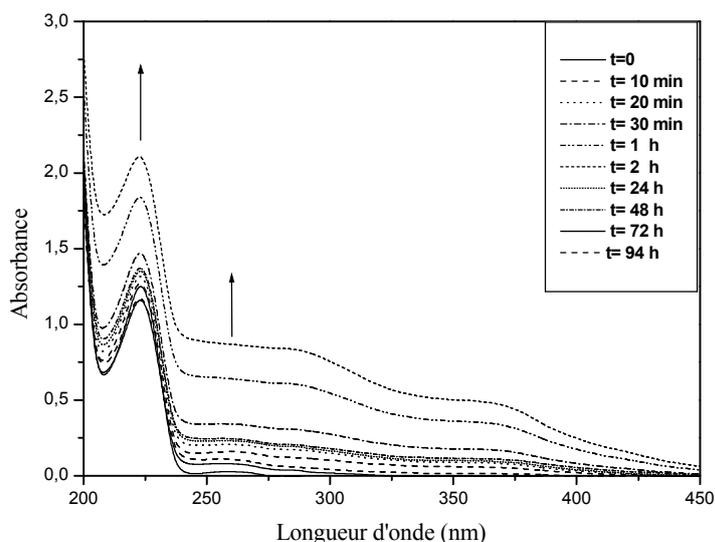


Figure 21 : Evolution du spectre UV-Visible de OBS dans le mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$) lors de l'irradiation monochromatique à 365 nm à pH 10 et à température ambiante.

L'augmentation de la densité optique observée également en thermique est expliquée par la formation de hydroxydes de Fe (III) à une concentration non négligeable.

Quantification de la disparition du substrat

Contrairement au pH acide et neutre, les courbes représentant les cinétiques de disparition du tensioactif à pH=10 révèlent que l'élimination du polluant est insignifiante, ceci est dû à des changements dans la spéciation du Fe (III) au cours de l'expérience. L'évolution spectrale singulière confirme ce fait (**Figure 22**).

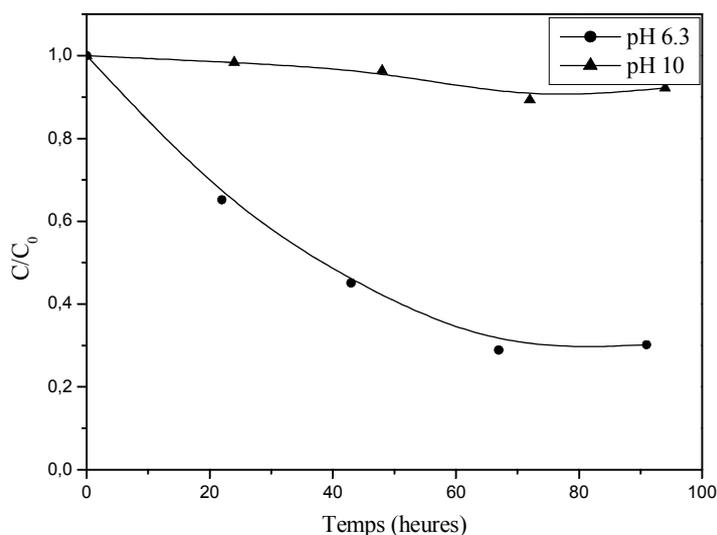


Figure 22 : Disparition de OBS lors d’irradiation du mélange OBS – Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) à 365 nm à différent pH

Les vitesses initiales déduites des courbes illustrées dans le **Tableau 2** montrent que la vitesse de disparition à $\text{pH}=6.3$ est environ 18 fois plus forte que celle obtenue à $\text{pH} 10$. Cet écart est attribué d’une part au PZC et d’autre part à la précipitation du Fe (III) .

Tableau 2 : Vitesses initiales de disparition de OBS à différent pH

pH	3	6.3	10
$V_0 \text{ (mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1})$	$2,1.10^{-2}$	$1,6.10^{-2}$	$1,13.10^{-3}$

Les résultats indiquent qu’en milieu basique ($\text{pH}=10$), l’élimination est presque exclusivement physique et le processus photochimique est insignifiant dans ce cas.

✓ **Influence de la nature de la lumière**

Dans le but de voir l’influence de la nature de la lumière sur l’efficacité du processus photochimique induit par la Goethite, un mélange OBS – Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) a été irradié à 365 nm par une lampe polychromatique dont les caractéristiques ont été reportés dans la partie expérimentale. La **Figure 23** montre que l’effet de la lampe se retrouve sur la

vitesse de dégradation de OBS: la disparition est d'autant plus rapide que l'intensité d'émission de la lampe est plus forte.

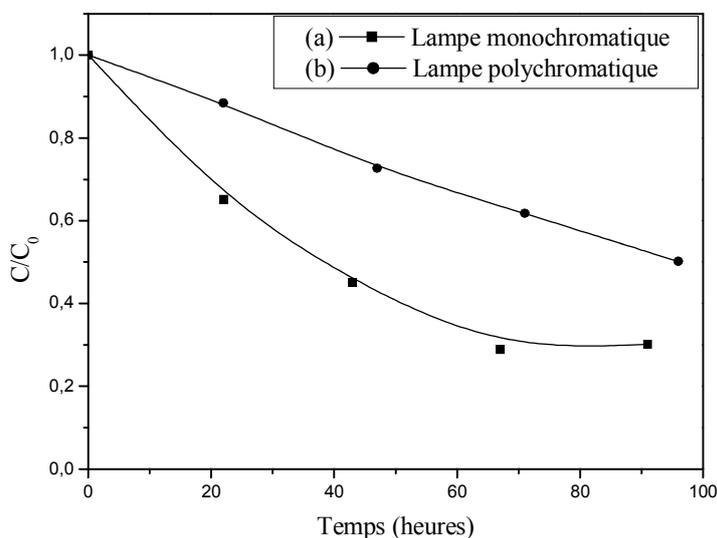


Figure 23 : Disparition d'OBS dans le mélange OBS-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹)
a) Lampe 365nm monochromatique
b) Lampe 365nm polychromatique.

Les valeurs des vitesses initiales déduites des courbes reportées sur la figure précédente illustrent ce fait **Tableau 3**.

Tableau 3 : vitesses initiales et taux d'élimination pour les deux lampes

La lampe utilisée	Monochromatique	Polychromatique
V_0 (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)	$1,41.10^{-2}$	$0,65.10^{-2}$
Taux d'élimination à t = 90 h	70,5 %	48

✓ **Influence de la concentration initiale de la Goethite**

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale de la Goethite sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier la concentration de la Goethite en gardant la concentration initiale de OBS constante et égale à 10^{-4} mol.L⁻¹.

Les cinétiques de disparition obtenues pour les différentes concentrations de la Goethite ont des allures similaires comme le montre la **Figure 24**. En effet, la vitesse de disparition de OBS augmente sensiblement lorsque la concentration de la Goethite diminue.

Il est intéressant de noter qu'en augmentant la concentration initiale du semi conducteur, la vitesse initiale décroît jusqu'à atteindre une valeur limite au delà de laquelle on observe un ralentissement voire une inhibition du processus de dégradation. Ceci peut être expliqué en terme de flux photonique reçu par les particules du semi conducteur qui est d'autant plus efficace que la solution est moins chargée.

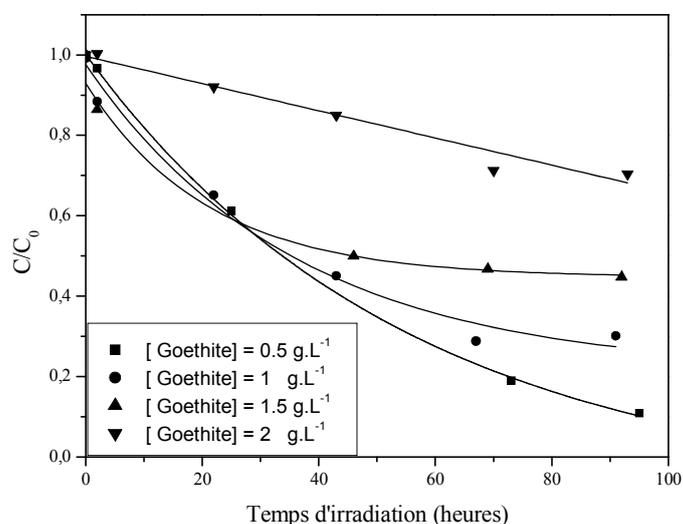


Figure 24 : Disparition d'OBS lors de l'irradiation à 365 nm du système OBS-Goethite pour différentes concentration de Goethite $[OBS] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

✓ **Influence de la concentration initiale de OBS**

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale de OBS sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier sa concentration de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en gardant la concentration de la Goethite constante (1 g.L^{-1}).

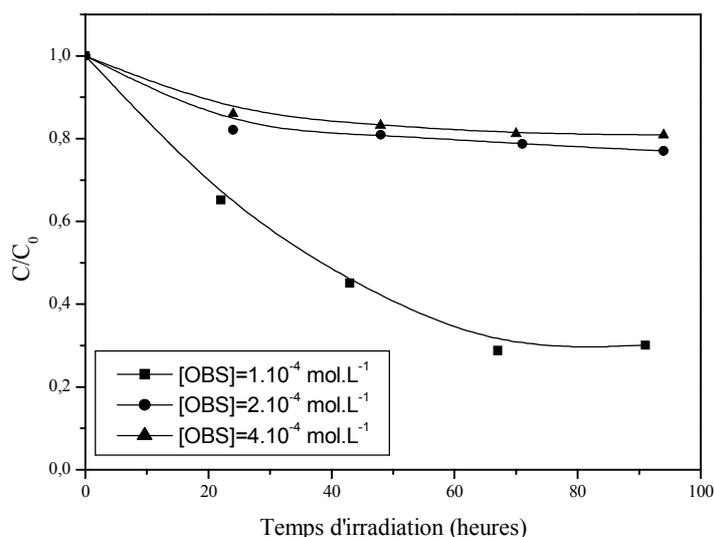


Figure 25 : Disparition de OBS lors de l'irradiation à 365 nm du système OBS – Goethite pour différents concentration de OBS. Goethite = 1g.L⁻¹

La **Figure 25** montre que les courbes décrivant les cinétiques de disparition du substrat ont des allures similaires révélant une disparition d'autant plus rapide que la concentration du substrat est faible. Ceci s'explique simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles est naturellement plus faible. Le taux d'élimination obtenu au palier confirme bien ce fait **Tableau 4**.

Tableau 4 : Taux d'élimination au plateau pour différentes concentration de OBS

[OBS] (mol.L ⁻¹)	10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁴
Taux d'élimination (%)	70.4	22.2	18.6

✓ **Effet du tertiobutanol**

L'addition du tertiobutanol (1% v/v), utilisé comme piège à radicaux hydroxyle lors de l'irradiation à 365nm d'un mélange de OBS - Goethite (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹ inhibe la réaction photochimique **Figure 26**.

Cette inhibition bien qu'elle ne soit pas totale permet de mettre en évidence l'implication d'espèces radicalaires intervenant dans le processus. Ce résultat inattendu montre que le comportement photochimique de la Goethite dépend de la nature du polluant. En effet, au niveau de notre laboratoire S. Bellatar et coll [4] ont montré que la photodégradation des xylénols induite par la Goethite se fait via un mécanisme photoinducteur. Dans le cas des xylénols aucune adsorption en absence de lumière n'a été décelée.

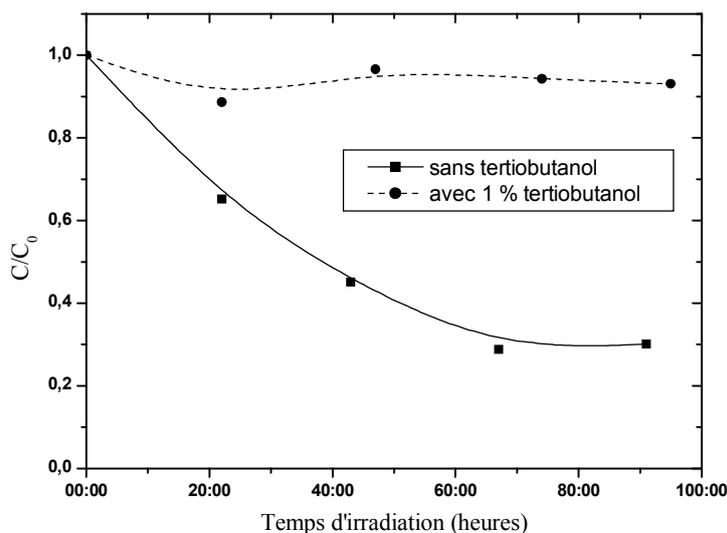


Figure 26 : Cinétique de disparition de OBS lors de l'irradiation de suspensions OBS – Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$) à 365 nm en présence et en absence de tertio butanol

IV.3.2.3 Etude en lumière naturelle

Pour se rapprocher des conditions naturelles, une étape importante de notre étude a concerné le suivi de la dégradation des tensioactifs sous irradiation solaire. Pour cela notre mélange OBS - Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$) a été exposé à la lumière solaire en été à Constantine. Les irradiations solaires ont été réalisées durant le mois juillet 2010. L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée, la valeur moyenne avoisine 0,840 mw.cm $^{-2}$.

Lors de cette étude réalisée avec OBS, nous avons suivi la réaction par spectrophotométrie UV-Visible. Nous avons également suivi la dégradation du substrat, la formation du Fe (II) pendant un jour à pH naturel et acide.

Etude par spectrophotométrie U.V. Visible

L'étude spectrale a permis de montrer une faible diminution de la bande caractéristique du groupement benzène sulfonique durant cette période de temps. La Figure 27 montre que la disparition du substrat est plus rapide en irradiation solaire.

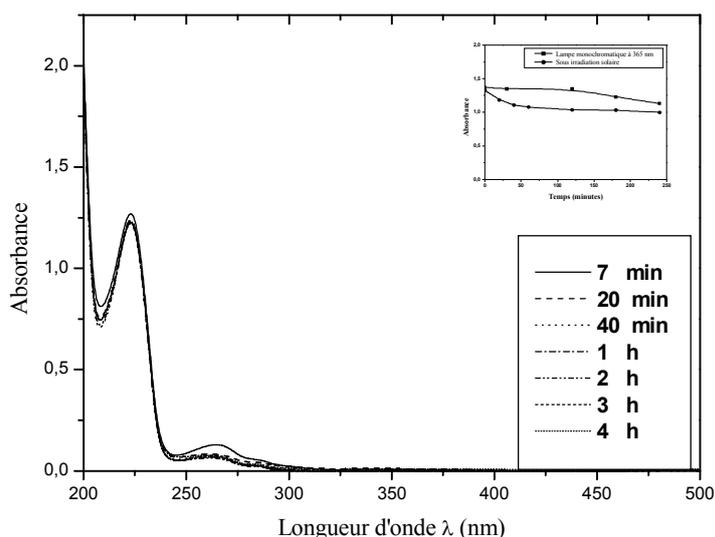


Figure 27 : Evolution spectrale du mélange OBS – Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) lors de l'irradiation solaire à pH libre (6.35) Figure en insert : Evolution de l'absorbance à 224 nm lors de l'irradiation naturelle et à 365nm

L'effet du pH est aussi retrouvé en irradiation solaire, en effet la réaction est plus importante à pH acide quand le mélange subit une irradiation naturelle **Figure 28**.

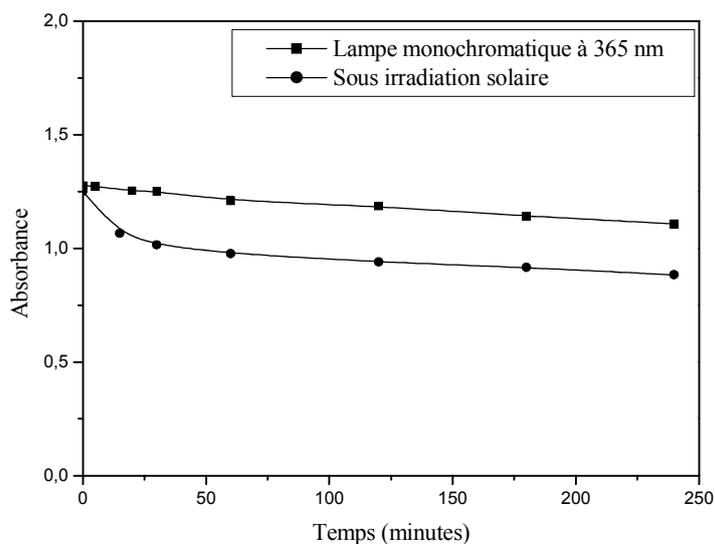


Figure28 : Evolution de l'absorbance à 224nm de OBS dans le mélange OBS-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à pH=3.

Quantification de la disparition par HPLC

L'examen de la **Figure 29** montre que la photo transformation directe du tensioactif par la lumière solaire est quasiment nulle. Ce résultat attendu est expliqué par un recouvrement quasi nul entre le spectre d'absorption du tensioactif et de l'émission solaire.

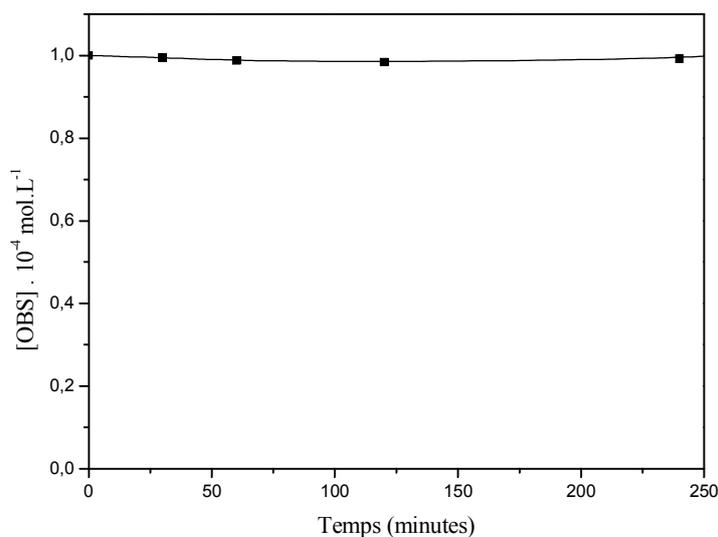


Figure 29 : Disparition de OBS dans une solution à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sous irradiation solaire à pH= 5.5

Cependant en présence de la Goethite utilisée comme photoinducteur, la dégradation du substrat est amorcée mettant ainsi en évidence l'efficacité du processus photo catalytique en milieu naturel. En effet, en comparant les cinétiques de disparition en lumière naturelle et artificielle, il s'avère que malgré la faible différence, la vitesse de dégradation est plus rapide sous irradiation solaire **Figure 30**.

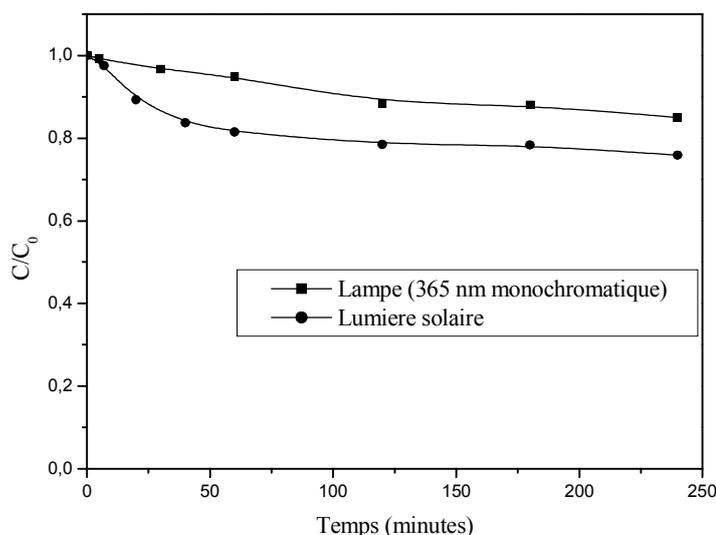


Figure30 : Cinétique de disparition de OBS sous irradiation naturelle et par une lampe à 365 nm et à pH libre (pH=6,3).

✓ Influence du pH

Comme nous l'avons signalé, le pH joue un rôle essentiel dans le comportement de la Goethite en suspension en solution aqueuse. Il nous est donc apparu, comme une étape essentielle de ce travail, d'étudier l'influence de ce paramètre sur le comportement photochimique de ce système afin de mieux comprendre son comportement dans l'environnement. Nous avons réalisé une expérience à pH acide en maintenant la concentration de OBS et la Goethite constante. Comme dans le cas de la réaction artificielle, nous avons comparé dans la réaction naturelle l'effet du pH sur le cours de la réaction **Figure 31**. Le résultat obtenu est similaire à celui trouvé à pH neutre mettant en évidence l'efficacité de dégradation sous irradiation solaire.

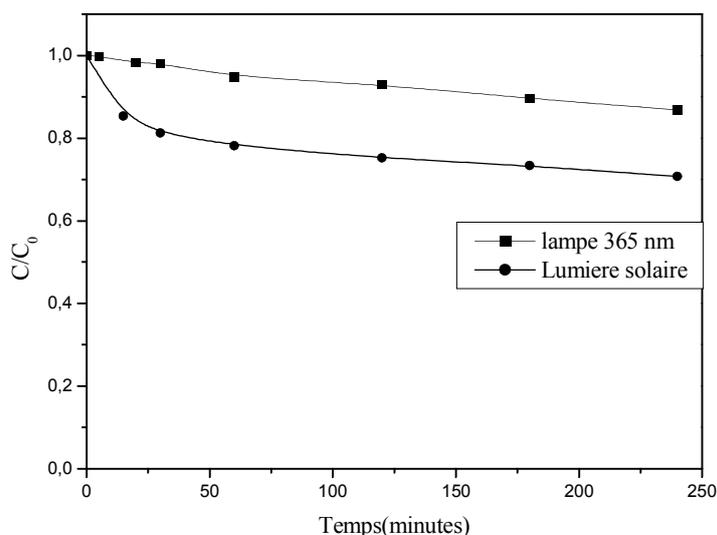


Figure 31 : Cinétique de disparition de OBS dans le système OBS-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) sous irradiation naturelle et par une lampe monochromatique à 365 nm et à pH acide (pH=3)

En examinant la **Figure 32**, nous retrouvons les mêmes tendances qu'en milieu artificiel, en effet l'efficacité est presque identique pour des valeurs de pH inférieur à la valeur du PZC.

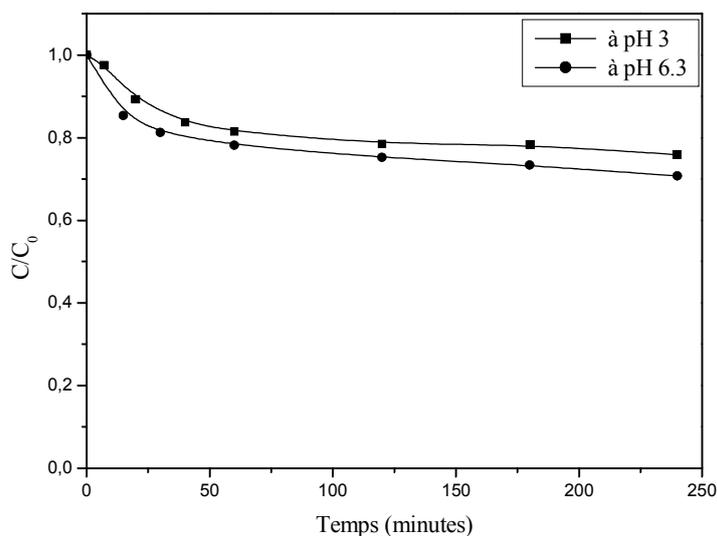


Figure 32 : Cinétique disparition de OBS dont le mélange OBS-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) sous irradiation solaire et à différents pH

Formation du Fe (II)

La cinétique de formation de Fe (II) représentée sur la **Figure 33** est caractérisée par deux phases distinctes. La première phase correspond à une période d'induction qui s'étale sur une demi-heure. En effet, au départ une formation lente du Fe (II) peut correspondre à la formation d'un éventuel complexe entre le Fe (III) et OBS à la surface de la Goethite. Pour des temps plus longs, une seconde phase caractérisée par une cinétique rapide accédant à un maximum au bout de deux heures. Il est à noter, que la quantité maximale de Fe (II) formé est égale à environ la moitié de la concentration de Fe (II) obtenue en irradiation artificielle.

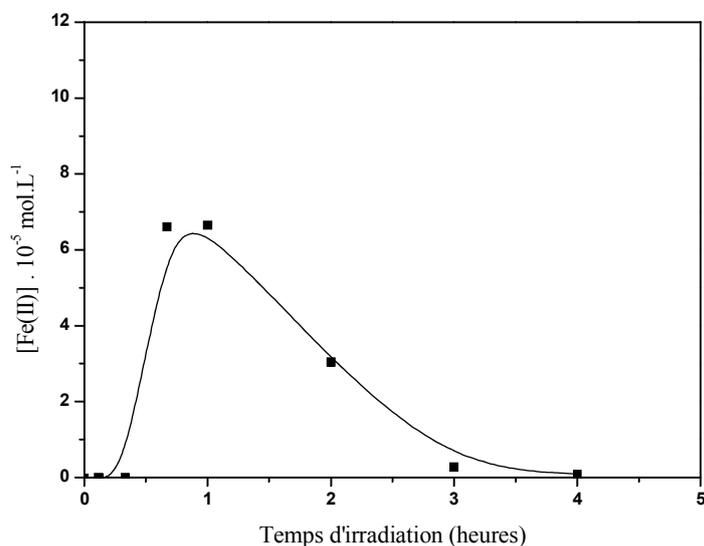


Figure 33: Formation de Fe (II) dans le mélange OBS – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹) lors d'irradiation solaire à pH (3)

Pour interpréter ce résultat rappelons que deux sources principales sont à l'origine de cette diminution :

Une éventuelle interaction entre le Fe (II) et les photoproduits. Dans ce cas le Fe (II) peut subir une réaction de complexation avec les produits intermédiaires [5]. Le complexe ainsi formé pourrait subir à son tour une dégradation à 365nm.

-Une réoxydation en Fe (III) à 365nm. Ce processus pourrait alors résulter de différentes sources ; parmi lesquels les radicaux OH^o, l'excitation à 365nm du Fe (II) en présence d'oxygène.

Conclusion

Lors de cette étude, la dégradation de OBS photo induite par un oxyhydroxyde de Fer (Goethite) en solution aqueuse a été mise en évidence.

Sous irradiation monochromatique à 365 nm, une disparition lente du polluant étudié a été observée dans le système substrat - Goethite.

L'influence sur le cours de la réaction de paramètres importants tels que le pH, la concentration en tensioactif et la concentration en Goethite, a été abordée.

Pour un domaine de pH compris entre [3 - 6], la cinétique de photodégradation du tensioactif en présence de la Goethite est faiblement affectée.

Les expériences réalisées sur le tertiobutanol ont montré que la réaction photochimique se fait par transfert de charge d'un complexe probablement formé à la surface de la Goethite. Par ailleurs l'analyse de Fe (II) montre la formation de cet élément, ce qui confirme la dissolution de la Goethite par photoréduction lors de la réaction photochimique.

Des essais en irradiation naturelle ont montré une dégradation plus rapide de ce polluant sous excitation solaire. Ces résultats permettent de montrer l'efficacité du système Goethite/UV à dégrader ce genre de polluant, ceci sans autre ajout de réactifs à l'environnement.

IV.4 Activation du système OBS-Goethite par le peroxyde d'hydrogène

Nous avons constaté que la vitesse de dégradation de OBS dans le système OBS – Goethite est lente. En effet une disparition d'environ 70% du substrat est obtenue au bout de 90 heures. Cette disparition représente en réalité une combinaison d'un ensemble de phénomènes concomitants et qui se passent dans des intervalles de temps bien différents. Le couplage de l'oxyhydroxyde de Fe (III) avec le peroxyde d'hydrogène se trouvant naturellement dans l'environnement donnera le photo-Fenton en présence de lumière, qui améliore nettement l'efficacité du système précédent. Par un mécanisme de dissolution réductrice de la Goethite, le peroxyde d'hydrogène permet, en libérant des ions ferreux dans la solution, de générer des radicaux hydroxyle.

IV.4.1 Etude du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse

Etant donné que notre étude est axée essentiellement sur l'effet du peroxyde sur la dissolution de la Goethite. Nous avons donc jugé utile de faire une étude préliminaire sur l'effet de la concentration de ce réactif sur la forme du spectre UV-Visible et de déterminer la concentration de saturation. Ceci va nous permettre lors du mélange OBS-Goethite-H₂O₂ de voir sa contribution dans l'allure du spectre total et de détecter une éventuelle interaction en absence de lumière entre les constituants du mélange.

✓ Etude de H₂O₂ en solution aqueuse par spectrophotométrie UV-Visible

Il est connu que le spectre du peroxyde d'hydrogène présente une absorbance dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 300 nm et en particulier à 254 nm. A cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène à pH libre est de l'ordre de 18,8 l mol⁻¹ cm⁻¹ [5].

Nous avons travaillé entre 10⁻³ mol.L⁻¹ et 5x10⁻² mol.L⁻¹, où nous avons trouvé des différences spectrales appréciables. En effet, à faible concentration 10⁻³ mol.L⁻¹, le spectre obtenu montre que le peroxyde d'hydrogène absorbe entre 200 et 300 nm **Figure1**.

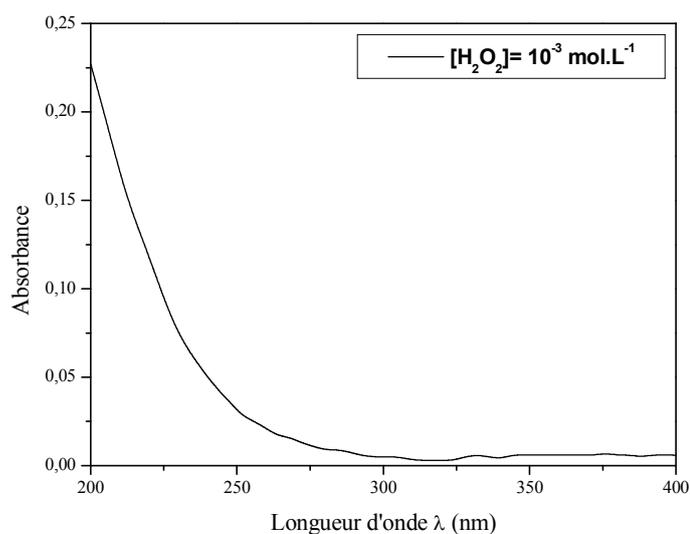


Figure 1 : Spectre du peroxyde d'hydrogène (10^{-3} mol.L⁻¹) à pH libre (5.56)

L'augmentation de la concentration du peroxyde à 5×10^{-3} mol.L⁻¹ donne un spectre similaire avec une densité optique environ 5 fois plus grande **Figure 2**.

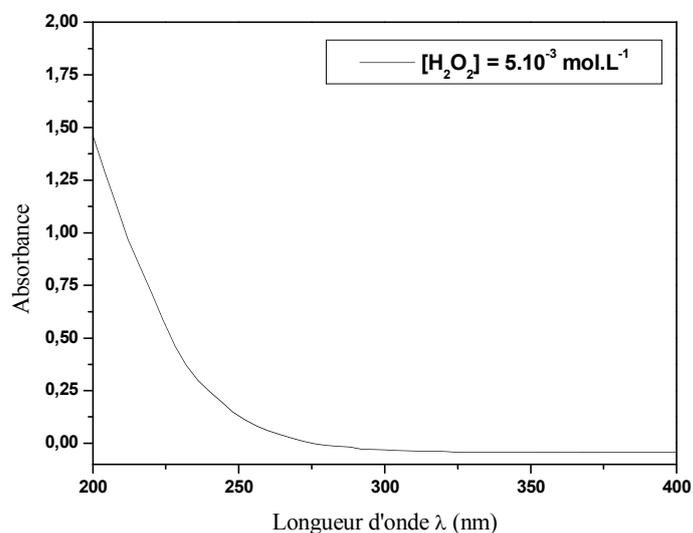


Figure 2 : Spectre du peroxyde d'hydrogène (5.10^{-3} mol.L⁻¹) à pH libre (5.48)

Cependant pour les valeurs supérieures étudiées nous nous apercevons que nous avons atteint la saturation **Figure 3 et 4**. En effet pour une concentration 10 fois plus grande le rapport n'est plus vérifié. Le Tableau 1 qui regroupe les DO à 254 nm à différentes concentration illustre bien ce fait.

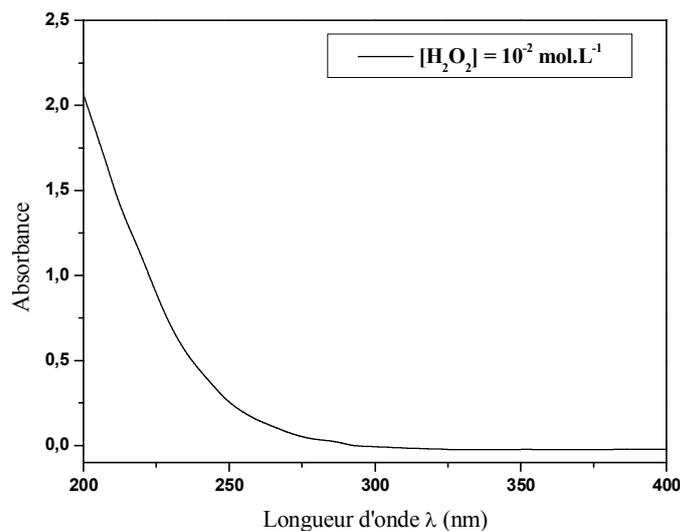


Figure 3 : Spectre UV-Visible du peroxyde d'hydrogène ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH libre (5.45)

Outre cela, il convient de signaler que pour la forte concentration $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ la forme du spectre a changé comme le montre la **Figure 4**.

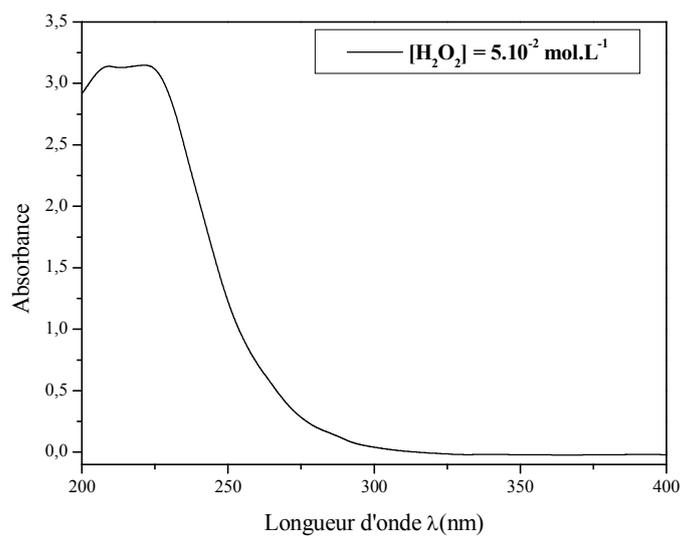


Figure 4 : Spectre du peroxyde d'hydrogène ($5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH libre (5.42)

Tableau1: valeurs des densités optiques à254nm en fonction de la concentration de H₂O₂

[H ₂ O ₂](mol.L ⁻¹)	10 ⁻³	5.10 ⁻³	10 ⁻²	5.10 ⁻²
DO à 254 nm	0,026	0,099	0,21	0,99

IV.4.2. Etude du système Goethite – H₂O₂

L'utilisation de la Goethite (α-FeOOH) avec le peroxyde hydrogène a été trouvée efficace pour oxyder des composés organiques en raison de la catalyse à la surface de la Goethite et la génération d'ion ferreux [6].

Dans le système Goethite / H₂O₂, le Fe(II) est généré par dissolution réductrice de la Goethite montrée comme ci-dessous [7].



Pour mettre en évidence la dissolution de la Goethite en présence du peroxyde d'hydrogène, nous avons suivi l'évolution spectrale du mélange par spectrophotométrie UV-Visible. Durant ce travail, nous avons maintenu la concentration de la Goethite constante (1 g.L⁻¹) et nous avons fait varier la concentration de H₂O₂. L'influence du pH a été similairement étudiée. La formation du Fe (II) a été également suivie dans le système H₂O₂-Goethite par dosage complexométrique à l'*ortho*-phénanthroline.

IV.4.2.1 Influence de la concentration de H₂O₂ sur la dissolution de la Goethite

✓ *Etude par spectrophotométrie UV-Visible*

a) [H₂O₂] = 10⁻³ mol.L⁻¹ à pH libre (5.56)

Le suivi de la dissolution de la Goethite en présence du peroxyde d'hydrogène par spectrophotométrie UV-Visible (**Figure 5**) montre une évolution spectrale du mélange semblable à celle de la Goethite seule en solution à pH acide dans les mêmes conditions opératoires (T°, pH, agitation).

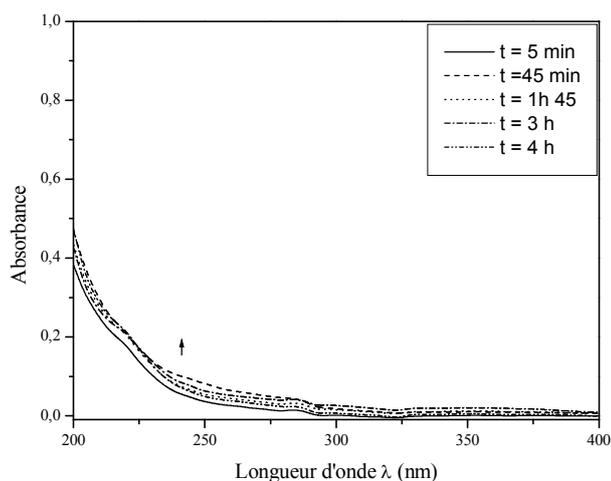


Figure 5 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange H_2O_2 -Goethite ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 6.15

A pH = 3.08

En examinant le spectre UV-Visible du mélange (**Figure 6**), il ressort une légère modification dans l'intervalle de temps étudié. En effet l'évolution spectrale observée est légèrement plus importante que celle du vieillissement du même mélange à pH libre. Ceci peut être expliqué par l'effet accélérateur du pH dans la dissolution de la Goethite.

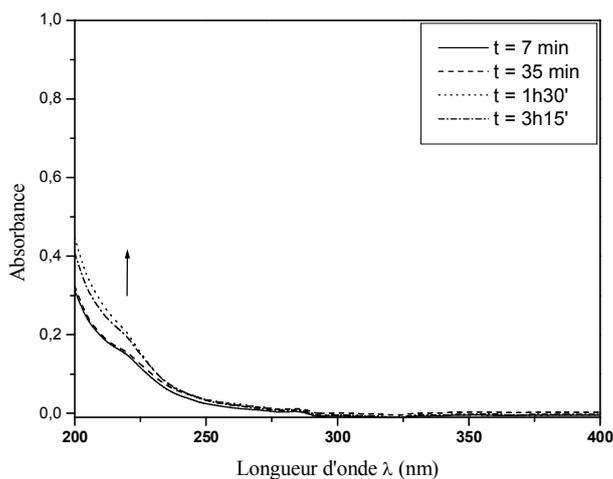


Figure 6 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange H_2O_2 -Goethite ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 3.08

b) $[H_2O_2] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH libre

Nous avons alors augmenté la concentration de H_2O_2 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH libre du mélange (**pH = 6.18**) une faible évolution spectrale est alors observée **Figure 7**.

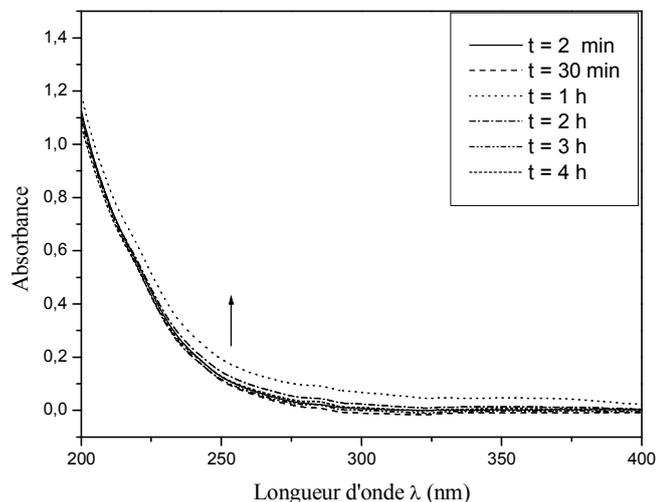


Figure 7: Evolution du spectre UV-Visible du mélange H_2O_2 -Goethite ($5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 6.18

Pour mieux voir cette transformation thermique nous avons comparé le spectre différence du mélange H_2O_2 -Goethite ($5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) moins spectre du peroxyde $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec le spectre de la Goethite seule à différent temps. On remarque une différence non significative vers les faibles longueurs d'onde.

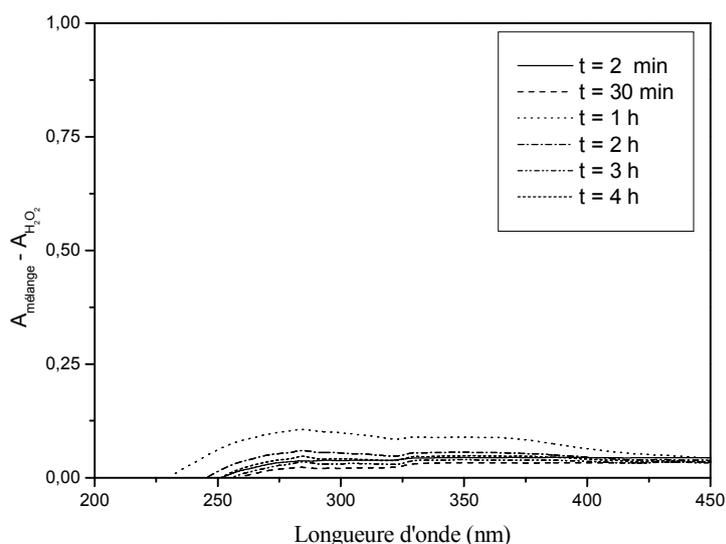


Figure 8 : Spectre différence du mélange H_2O_2 -Goethite ($5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) et le spectre du peroxyde $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à différents temps

A pH 3.03

L'effet du pH a été également étudié et montre que le phénomène est similaire au cas précédent **Figure 9**.

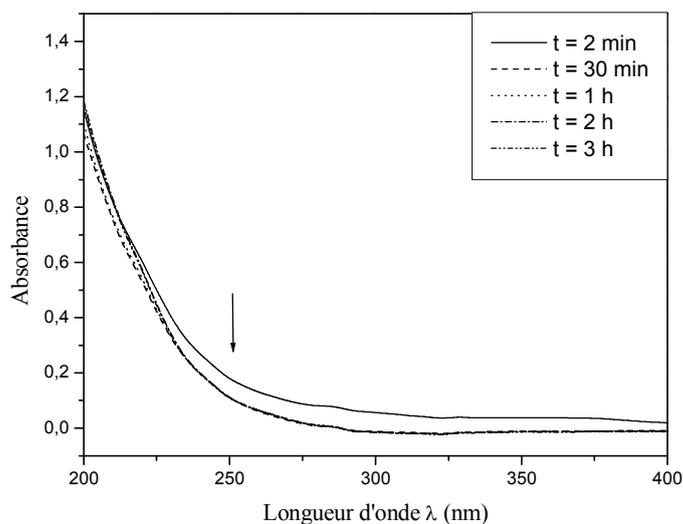


Figure 9 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange H_2O_2 -Goethite ($5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 3.08

La comparaison de la densité optique à 254nm des mélanges pour les deux pH étudiés montre une ressemblance presque totale dans le comportement du mélange **Figure 10**.

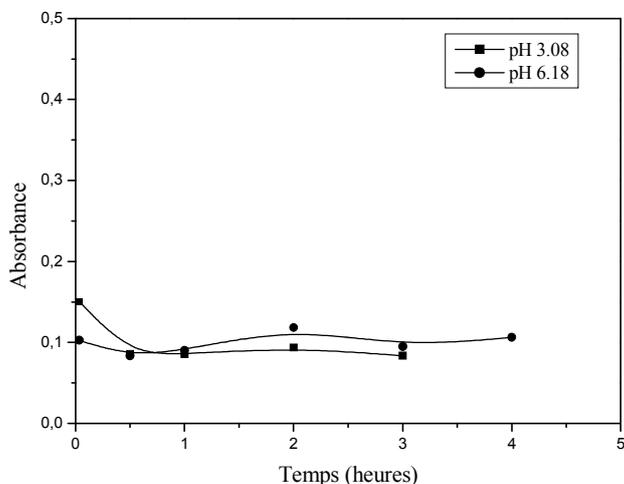


Figure 10 : Evolution de l'absorbance du mélange H_2O_2 -Goethite ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) à 254 nm lors de la réaction thermique à différents pH.

c) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

✓ A pH 5.95

L'évolution du spectre UV-Visible représenté sur la **Figure 11** présente une faible modification à température ambiante et à l'abri de la lumière. Cet effet thermique sur la Goethite est masqué par le peroxyde, pour mieux voir l'existence d'une éventuelle interaction nous avons procédé à un traitement spectral identique au cas précédent.

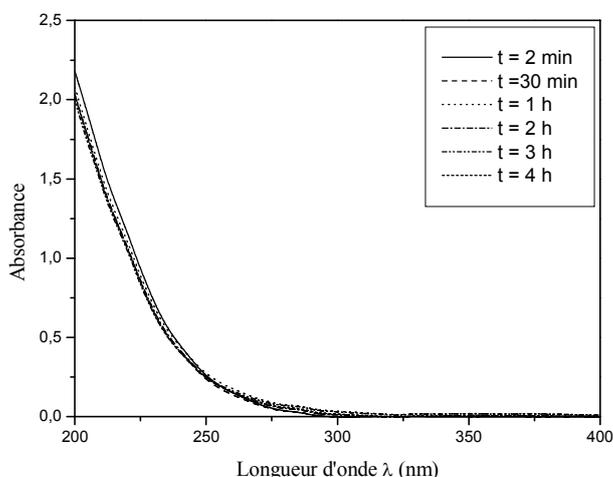


Figure 11 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange H_2O_2 -Goethite ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 5.95

Le spectre différence ne montre aucune évolution décelable ce qui révèle l'absence de Fe(III) dissous pour cette concentration **Figure 12**.

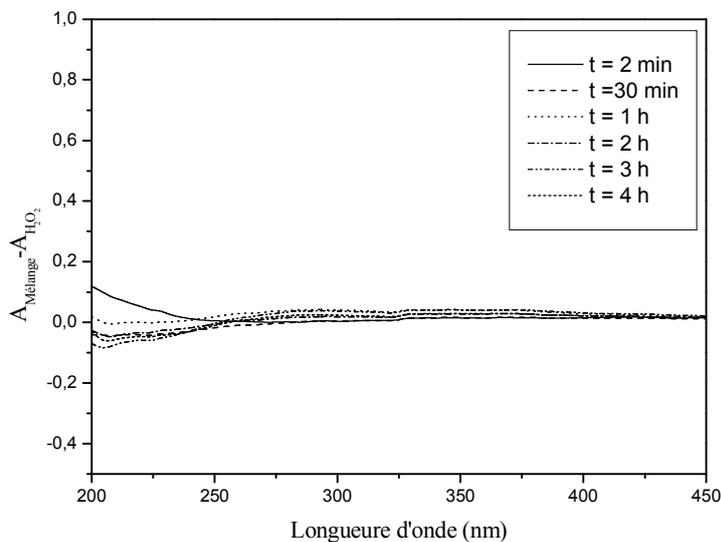


Figure 12 : Spectre différence du mélange H_2O_2 -Goethite ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) et le peroxyde d'hydrogène ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à différents temps.

A pH 3.08

En variant le pH, le même phénomène a été observé **Figure 13**

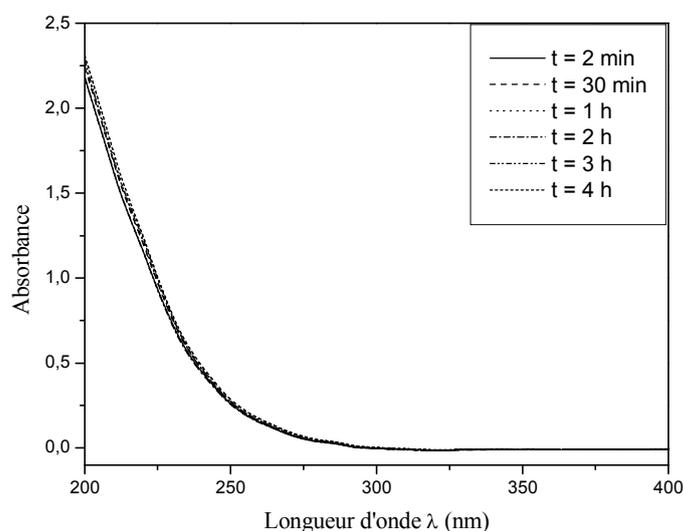


Figure 13 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange H_2O_2 -Goethite ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité, à température ambiante ; pH 3.08

Les spectres différences (spectres mélange- spectres du peroxyde d'hydrogène) reportés sur la **Figure 14** montrent l'absence de toute modification spectrale. Cette variation représente seulement l'évolution d'une solution contenant de la Goethite (1g.L^{-1}) en suspension à $\text{pH}=3$ (cf VI.2)

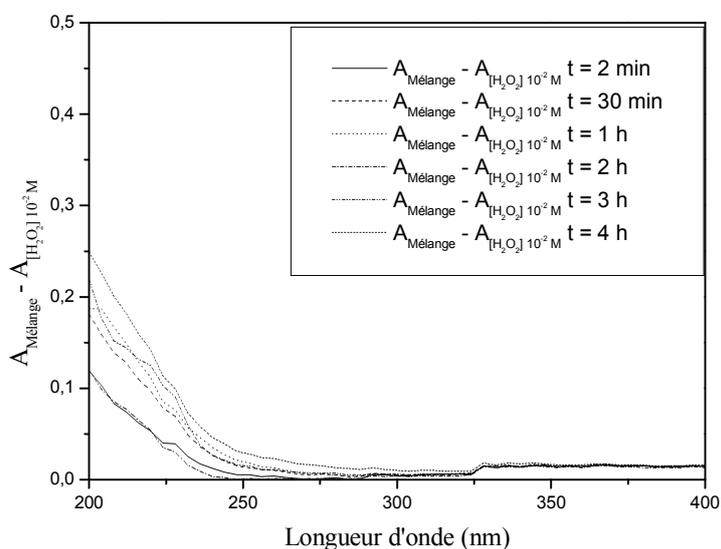


Figure 14 : Spectre différence à différents temps du mélange Goethite – H_2O_2 (1g.L^{-1} , 10^{-2}mol.L^{-1}) et le spectre de $[\text{H}_2\text{O}_2] 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ lors de la réaction thermique à $\text{pH} 3.08$

d) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$

A $\text{pH} 5.88$

L'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène provoque une modification spectrale qui n'est pas décelable sur l'évolution du mélange **Figure 15**. Cependant la **Figure 16** montre bien cette interaction.

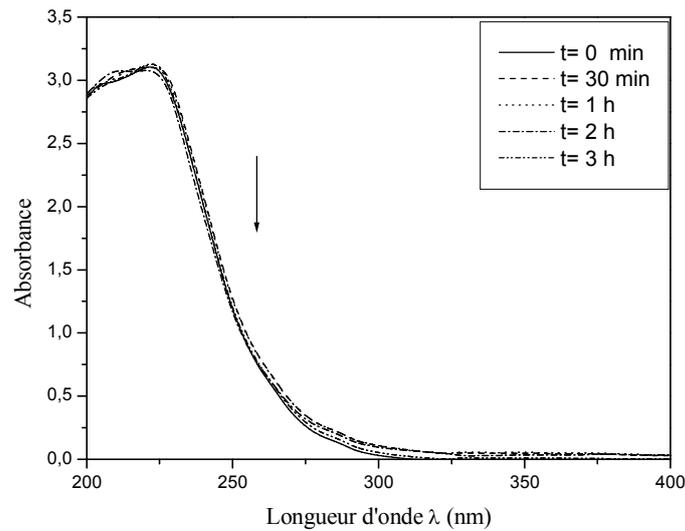


Figure 15 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange H_2O_2 -Goethite ($5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 5.88

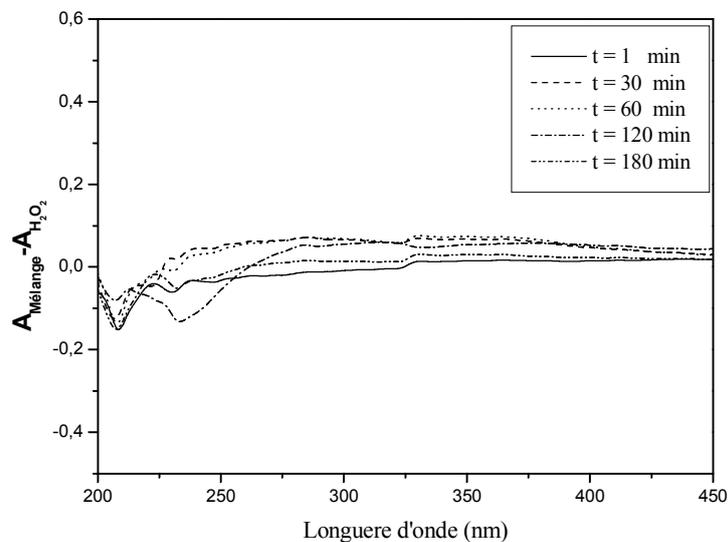


Figure 16 : Spectre différence du mélange H_2O_2 -Goethite ($5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) et le spectre du peroxyde à différents temps.

En travaillant à pH acide le phénomène est plus prononcé comme il est montré sur la **Figure 17 et 18**

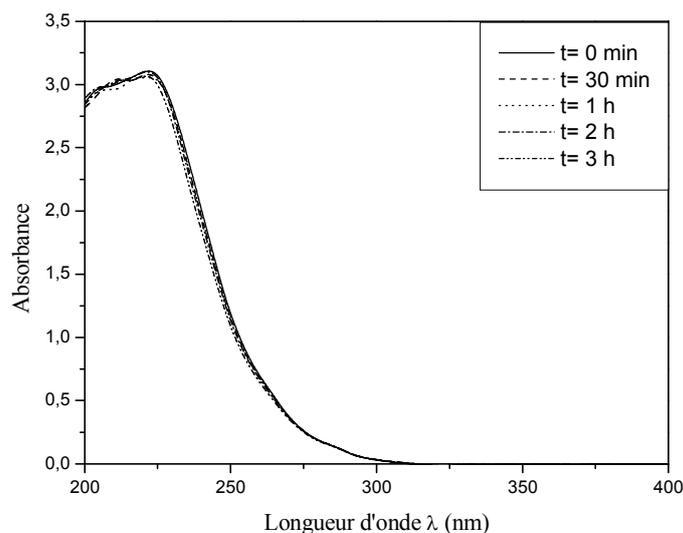


Figure 17 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange H_2O_2 -Goethite ($5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 3.

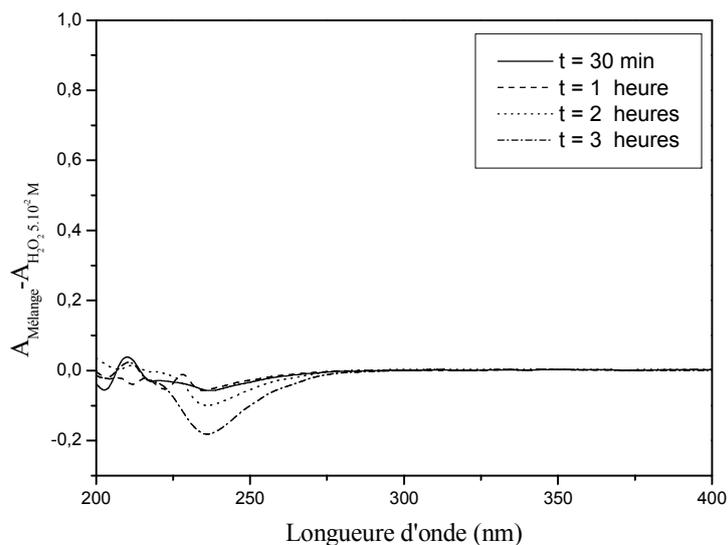


Figure 18 : Spectre différence du mélange H_2O_2 -Goethite ($5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) à différents temps lors de la réaction thermique à pH 3.

Une faible diminution du spectre à 230 nm durant les 3 h confirme une faible décomposition du peroxyde par la Goethite pour former un complexe de surface établi par nombreux auteurs.

Le dosage de Fe(II)

Nous avons suivi également la formation de Fe (II) lors de l'évolution thermique du mélange pendant 4 heures. Il s'avère que les concentrations obtenues sont inférieures à celles trouvées dans le cas de la Goethite seule à pH acide. Pour les premières concentrations de H₂O₂, les concentrations de Fe (II) même si elles restent faible, dépendent de la concentration du peroxyde. Ceci peut être attribué à la réoxydation du Fe (II) en présence du peroxyde d'hydrogène **Figure 19**.

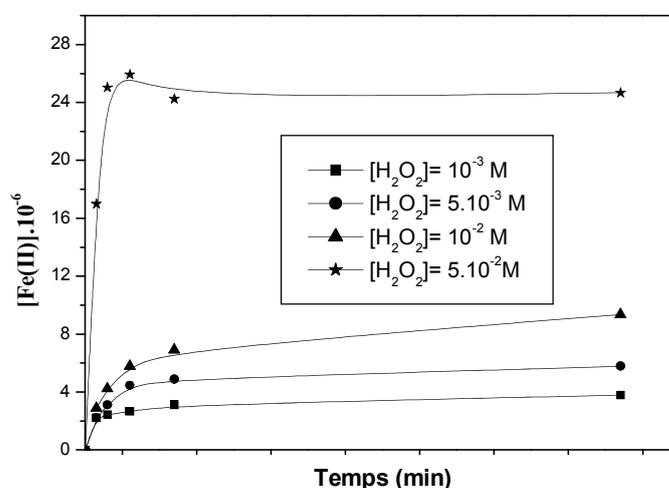


Figure 19 : Formation de Fe (II) dans le mélange Goethite–H₂O₂ à différentes concentrations de H₂O₂ pH= 3,08 , T=22°C

En effet, il est connu que le peroxyde d'hydrogène peut éventuellement oxyder le Fe (II) en Fe (III) selon la réaction



IV.4.3 Etude thermique du système OBS-H₂O₂

Pour faire apparaître l'efficacité du processus thermique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure l'oxydation directe par H₂O₂ contribue à la dégradation de OBS dans nos conditions expérimentales. Pour cela nous avons suivi l'évolution du mélange OBS – H₂O₂

(10^{-4} mol.L $^{-1}$, 5.10^{-3} mol.L $^{-1}$) à l'obscurité et à température ambiante à pH=6,1 **Figure 20**. Il apparait sur la figure en insert une faible diminution de OBS qui peut être comprise dans le domaine de l'erreur de mesure.

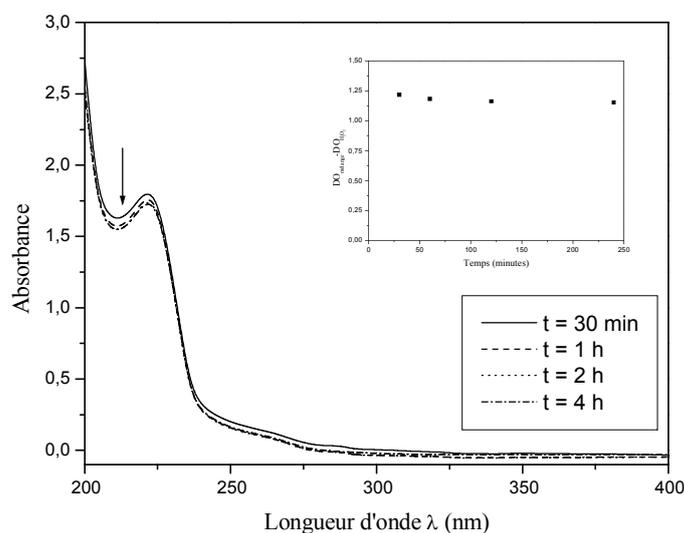


Figure 20 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-H₂O₂ (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 5.10^{-3} mol.L $^{-1}$) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 6.1

e) [H₂O₂]= 10^{-2} mol.L $^{-1}$ à pH 5.64

Pour confirmer l'hypothèse de l'absence d'une éventuelle réaction du OBS avec le peroxyde d'hydrogène, nous avons suivi l'évolution thermique d'un mélange OBS-H₂O₂ (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 10^{-2} mol.L $^{-1}$). Un changement a été observé sur le spectre UV-Visible du mélange au cours du temps **Figure 21**.

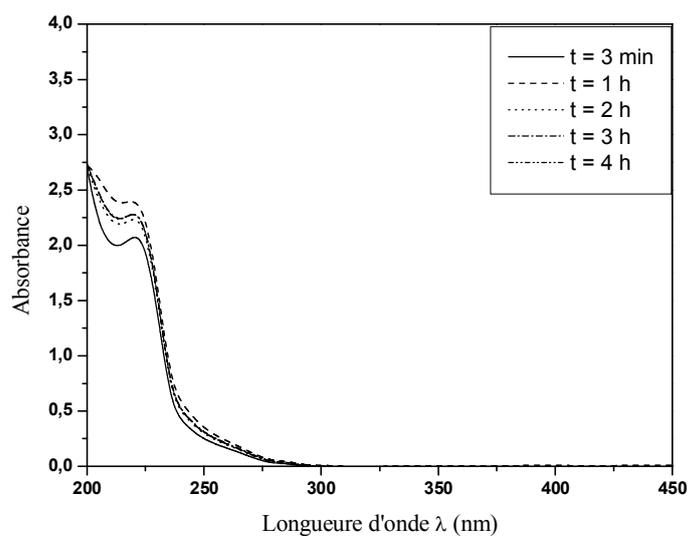


Figure 21 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹, 10^{-2} mol.L⁻¹) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 5

La Figure 22 montre une diminution de la concentration du tensioactif.

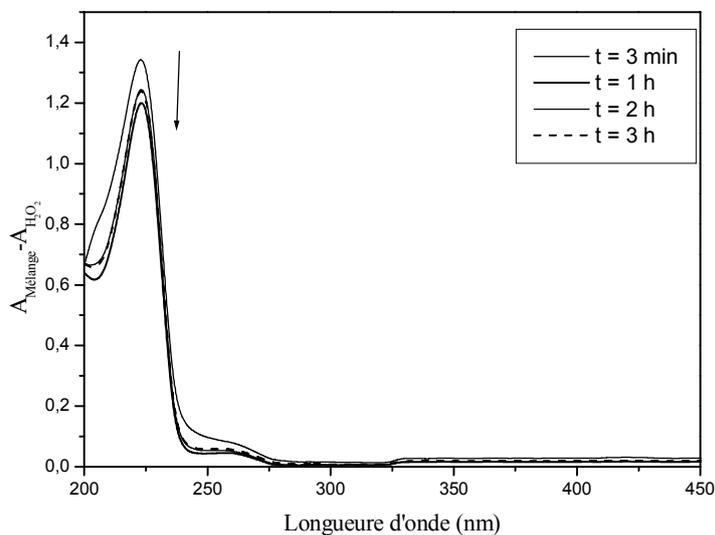


Figure 22 : Spectre différence du mélange OBS-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹, 10^{-2} mol.L⁻¹) et le spectre du peroxyde (10^{-2} mol.L⁻¹) à différent temps lors de la réaction thermique.

IV.4.4 Etude thermique du système OBS-Goethite-H₂O₂

Dans cette partie nous avons fait varier la concentration du peroxyde d'hydrogène et le pH du milieu en maintenant la concentration de OBS et de la Goethite constante (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹).

✓ [H₂O₂]= 10^{-3} mol.L⁻¹ à pH 6.5

La **Figure 23** montre une dégradation du substrat. En effet la valeur de la DO à 224 nm (en insert de la même figure), caractéristique du tensioactif, diminue au cours du vieillissement du mélange

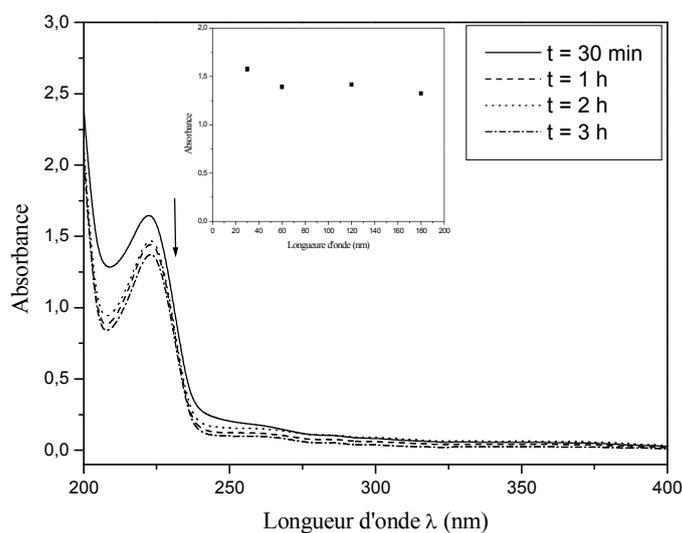


Figure 23 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, 10^{-3} mol.L⁻¹) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 6.5

En augmentant la concentration du peroxyde le phénomène est légèrement accéléré (**Figure 24**)

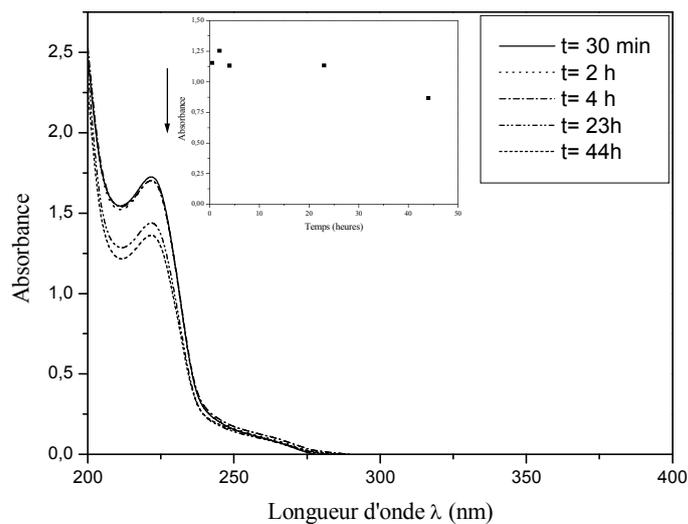


Figure 24 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, 5.10^{-3} mol.L⁻¹) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 6,3.

[H₂O₂]= 5.10^{-3} mol.L⁻¹ a pH 3.06

L'effet du pH a été également étudié et montre que la réaction est améliorée par l'abaissement du pH **Figure 25**.

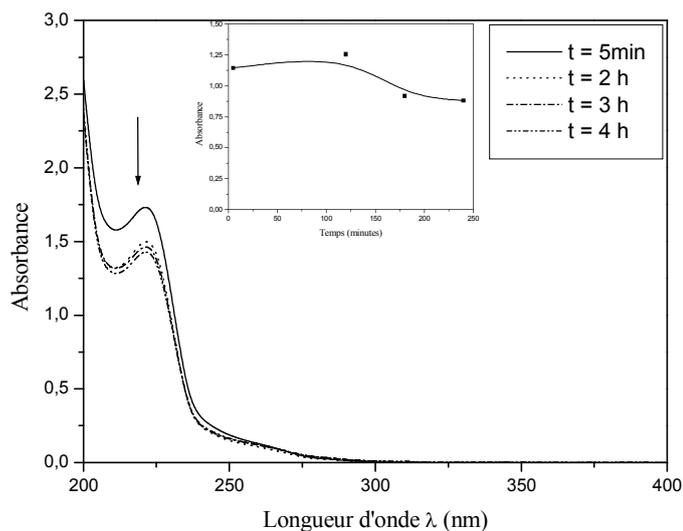


Figure 25 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, 5.10^{-3} mol.L⁻¹) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 3.06

Dosage de Fe (II)

Le Fe (II) pouvant résulter de la dissolution réductrice du système étudié montre une valeur plus importante que celle observée dans le système **Goethite-H₂O₂** dans les mêmes conditions **Figure 26**.

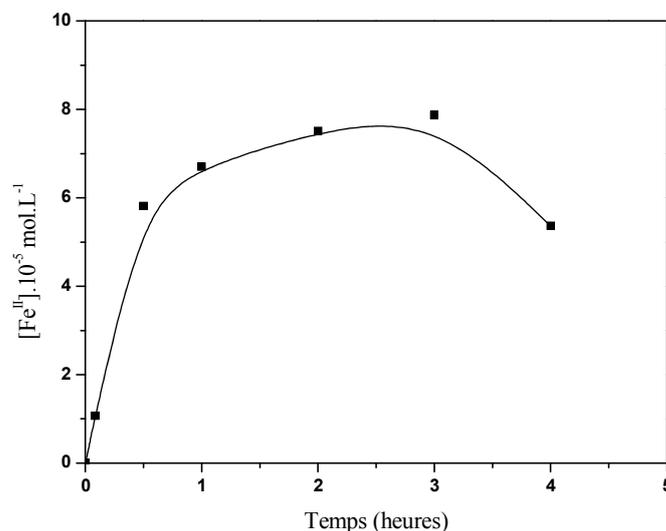


Figure 26 : Formation de Fe(II) dans le mélange OBS-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹ - 5.10⁻³ mol.L⁻¹), pH=3.06 , T=22°C

✓ [H₂O₂] 10⁻² mol.L⁻¹ a pH 6.01

L'augmentation de la dose du peroxyde semble avoir un effet inhibiteur, en effet en travaillant à [H₂O₂] 10⁻² mol.L⁻¹ le phénomène observé ultérieurement a complètement disparu. La dismutation du peroxyde peut être à l'origine de ce changement **Figure 27**.

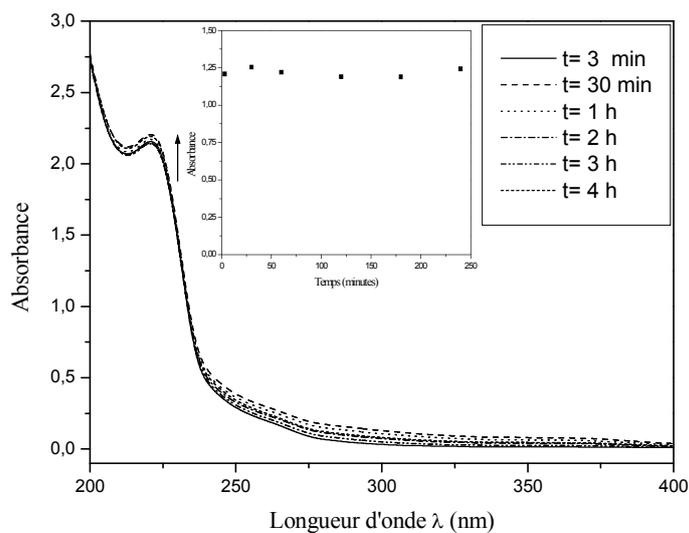


Figure 27 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, 10^{-2} mol.L⁻¹) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 6.01

[H₂O₂] 10^{-2} mol.L⁻¹ à pH 3.02

L'influence du pH a été également étudiée et montre une évolution similaire au pH neutre **Figure 28.**

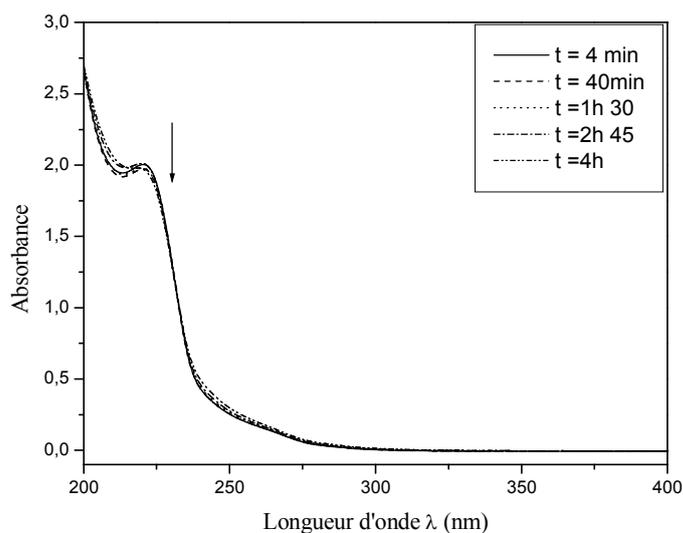


Figure 28 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, 10^{-2} mol.L⁻¹) à l'obscurité, à température ambiante et à pH 3.02

IV.4.5 Etude photochimique du système OBS - Goethite - H₂O₂

Nous avons suivi la disparition de OBS lors d'irradiation à 365nm des mélanges OBS - Goethite - H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, 5×10^{-3} mol.L⁻¹) à pH=3 et pH=6.2

A pH neutre pH=6.2

L'ajout du peroxyde d'hydrogène améliore nettement la cinétique de la réaction photochimique. En effet une disparition de 20% de OBS est atteinte au bout de 2 heures alors qu'en son absence elle ne dépasse pas 9 % **Figure 29**.

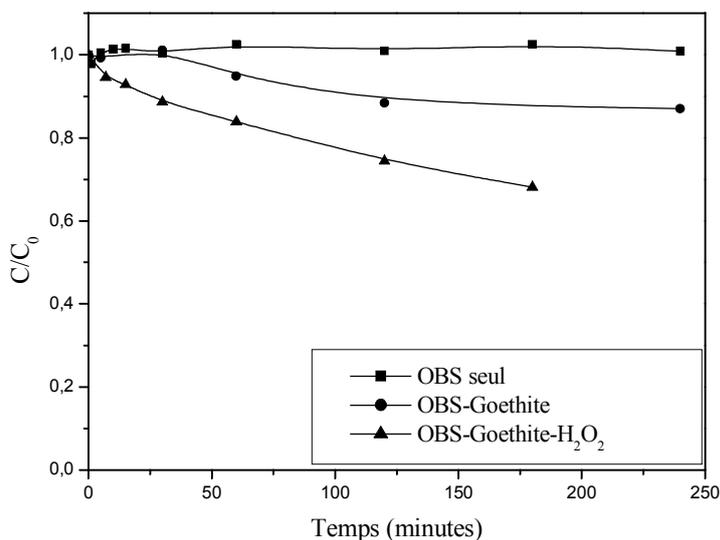


Figure 29: Disparition de OBS lors de l'irradiation des systèmes OBS, OBS-Goethite, et OBS-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹ - $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) à 365nm et à pH libre.

Par ailleurs en travaillant en milieu acide la cinétique de la réaction est nettement améliorée réaction **Figure 30**.

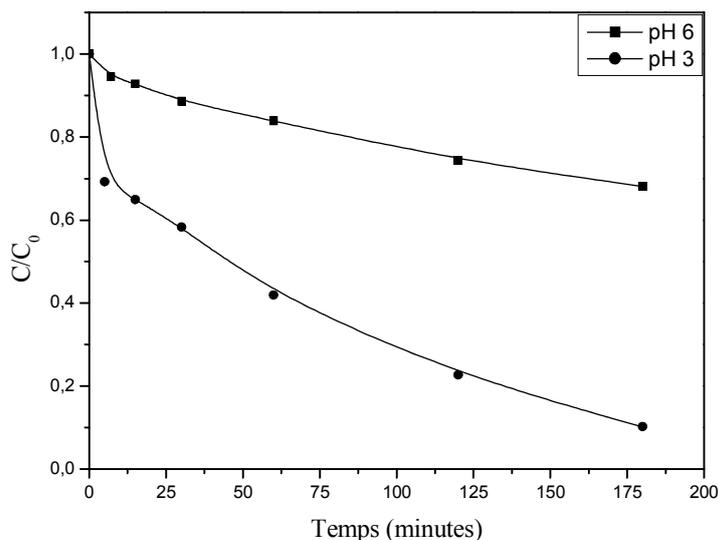


Figure 30: Disparition de OBS lors de l'irradiation du système OBS-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹ - 5x10⁻³ mol.L⁻¹) à 365nm et à différents pH

Ce résultat est en accord avec la théorie qui stipule que le fenton est optimal à pH acide voisin de 3.

Les vitesses initiales calculées pour les différents systèmes montrent que l'ajout du peroxyde améliore la réaction de dégradation du polluant et qui s'avère optimal a pH acide.

Tableau2 : vitesses initiales calculées pour les différents systèmes

	pH 3	pH 6.3	pH 3	pH 6
Mélange	OBS-Goethite 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ , 1g.L ⁻¹	OBS-Goethite 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ , 1g.L ⁻¹	OBS-Goethite-H ₂ O ₂ 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ - 1g.L ⁻¹ - 5x10 ⁻³ mol.L ⁻¹	OBS-Goethite- H ₂ O ₂ 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ - 1g.L ⁻¹ - 5x10 ⁻³ mol.L ⁻¹
v₀ (mol.L⁻¹. min⁻¹)	0,31.10⁻³	0,28.10⁻³	56.10⁻³	7,64.10⁻³

✓ **Effet de la concentration du peroxyde**

La **Figure 31** montre l'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations sur la cinétique de disparition de OBS lors de l'irradiation à 365 nm. Au début de la réaction, les cinétiques montrent une différence légère cependant pour des temps plus longs l'écart devient plus important.

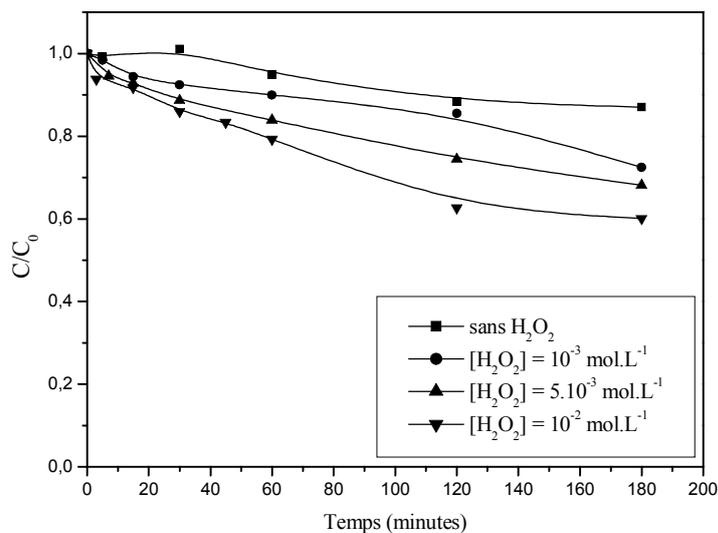


Figure 31 : Disparition de OBS à 365 nm dans le mélange OBS-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹) à différentes concentration de H₂O₂, à pH libre.

Les valeurs des constantes cinétiques déduites de la **Figure 31** montrent qu'à pH libre l'augmentation de la dose du peroxyde n'affecte pas la vitesse de la réaction de façon significative.

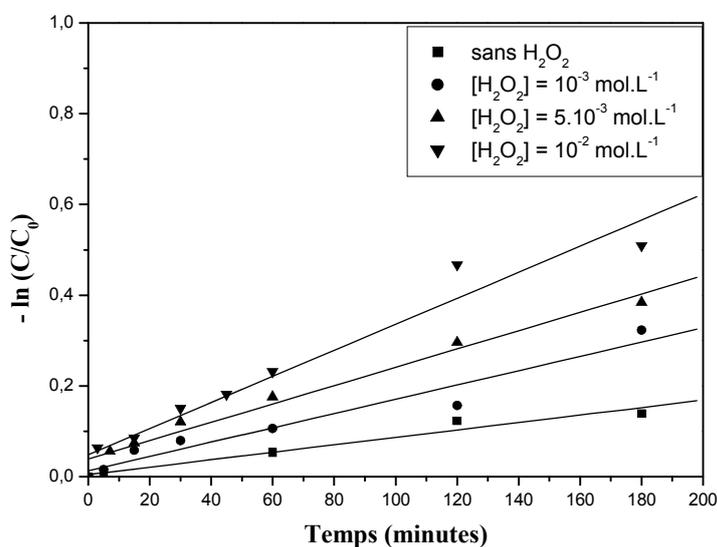


Figure 32 : Etude cinétique du processus de dégradation de l'OBS par le système Goethite-OBS- H₂O₂ à pH libre

Tableau 3: Valeurs des constantes cinétiques apparentes de OBS déduites de la Figure 33

Système	Sans H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]=10 ⁻³ mol.L ⁻¹	[H ₂ O ₂]=5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	[H ₂ O ₂]=10 ⁻² mol.L ⁻¹
K(min ⁻¹)	8,2.10 ⁻⁴	1,57.10 ⁻³	2,02.10 ⁻³	2,99.10 ⁻³

Le mélange OBS-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹ - 10⁻² mol.L⁻¹) également a été suivi à pH=3. La **Figure 33** montre des cinétiques globalement identiques en présence du peroxyde dans cette gamme de concentration. Par ailleurs, notons qu'à pH acide le tensioactif est presque complètement disparu au bout de 180min. Ce résultat attendu montre que le photofenton est plus efficace à pH acide.

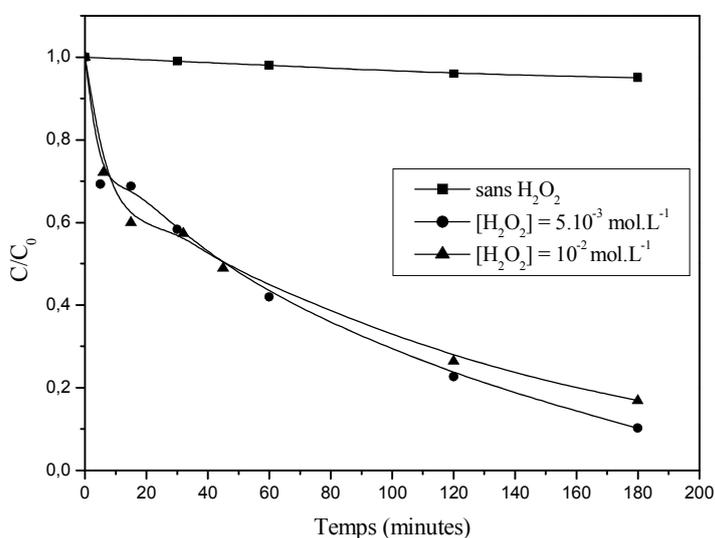


Figure 33 : Disparition de OBS dans le mélange OBS-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹) à 365 nm pour différentes concentrations de H₂O₂, pH 3.

La **Figure 33** montre également que la dose 5.10⁻³ mol.L⁻¹ suffit pour dégrader le tensioactif. Les valeurs des constantes cinétiques déduites de la **Figure 34** montrent que la réaction est nettement accélérée par la présence du peroxyde dans le mélange.

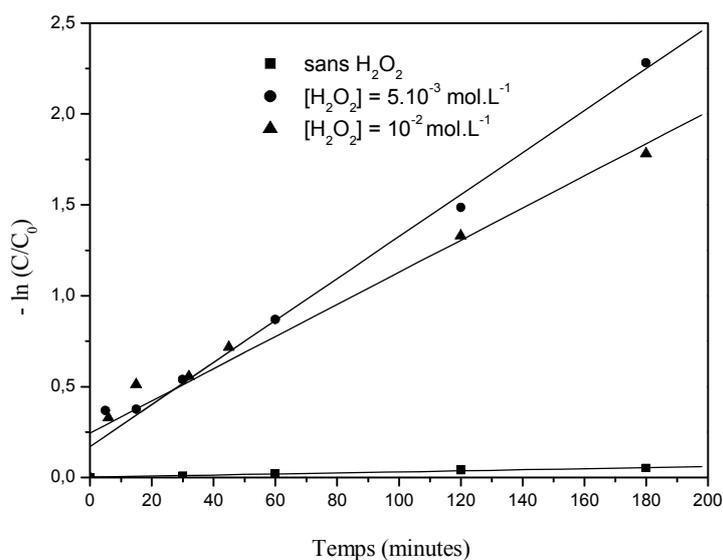


Figure 34 : Etude cinétique du processus de dégradation de l’OBS par le système Goethite-OBS- H₂O₂, pH acide

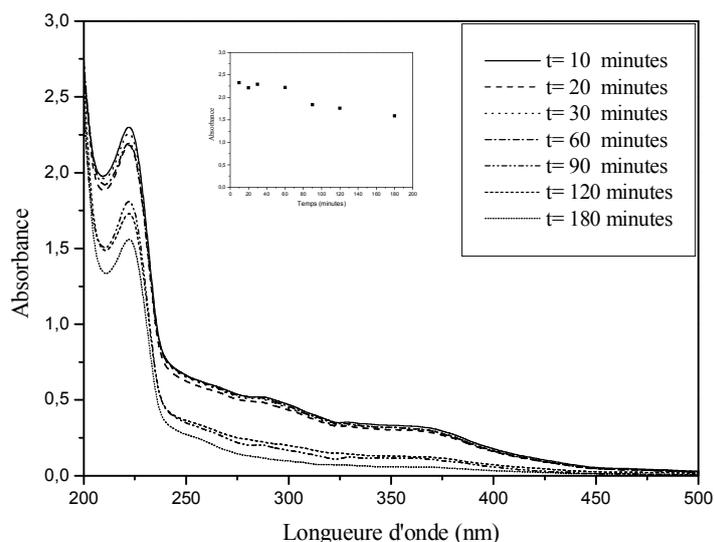
Tableau4: Valeurs des constantes cinétiques apparentes de OBS déduites de la Figure 35

Le mélange	[H ₂ O ₂] = 0 mol.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] = 5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] = 10 ⁻² mol.L ⁻¹
K (min ⁻¹)	2,92.10 ⁻⁴	1,15.10 ⁻²	0,99.10 ⁻²

IV.4.6 Effet du système calco- carbonique sur la réaction photochimique

Pour se rapprocher des conditions environnementales, nous avons étudié l’effet des carbonates et des bicarbonates sur la cinétique de la réaction. Nous avons introduit ces ions en concentration croissante tout en maintenant les mêmes conditions expérimentales. Nous avons suivi cette évolution par spectrophotométrie et nous avons quantifié la disparition de OBS par HPLC. Etant donné que ces ions ont une influence sur le pH qui est un paramètre important dans notre système, nous avons systématiquement mesuré sa valeur dans chaque mesure. Le choix des échelles de concentrations (10⁻⁵ - 7. 10⁻⁵ mol.L⁻¹) sur lesquelles nous avons travaillé s’est basé sur leur présence dans l’environnement.

L’examen du spectre UV-Visible du mélange contenant la plus faible concentration en bicarbonates montre une évolution différente de celle observée en son absence **Figure 35**. Une augmentation de la densité optique entre 250 et 400nm ressemble à celle observée dans une solution contenant du Fe (III).



**Figure 35: Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite-H₂O₂ –NaHCO₃ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 5.10^{-3} mol.L⁻¹, 10^{-5} mol.L⁻¹) à 365 nm à pH libre 6,5.
En insert : Evolution de l'absorbance à 224 nm du mélange**

En doublant la concentration des bicarbonates le processus est légèrement inhibé **Figure 36**. Ceci est lié à la compétition des espèces HCO₃⁻ dans le processus d'adsorption à la surface de la Goethite.

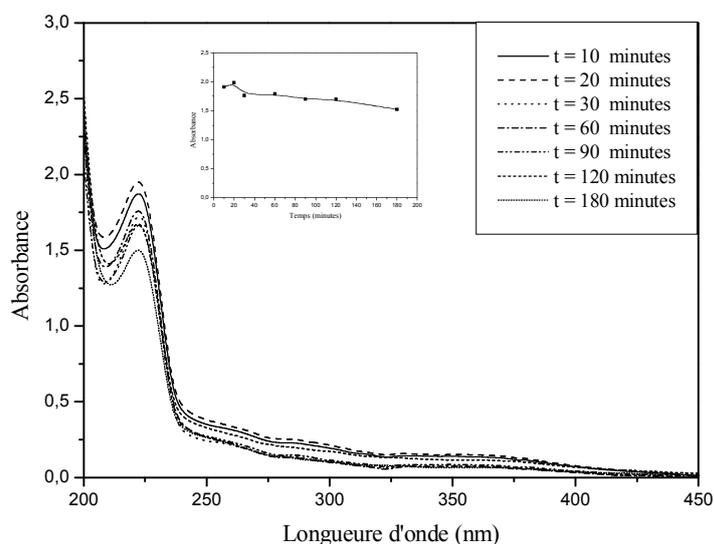


Figure 36: Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite-H₂O₂ –NaHCO₃ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 5.10^{-3} mol.L⁻¹, 2.10^{-5} mol.L⁻¹) lors d'irradiation à 365 nm à pH libre et à température ambiante. pH=6,50

Sur la **Figure 37**, regroupant les cinétiques de disparition de OBS à différentes concentrations en ion bicarbonate, on constate un effet inhibiteur croissant quand la concentration de ces derniers augmentent.

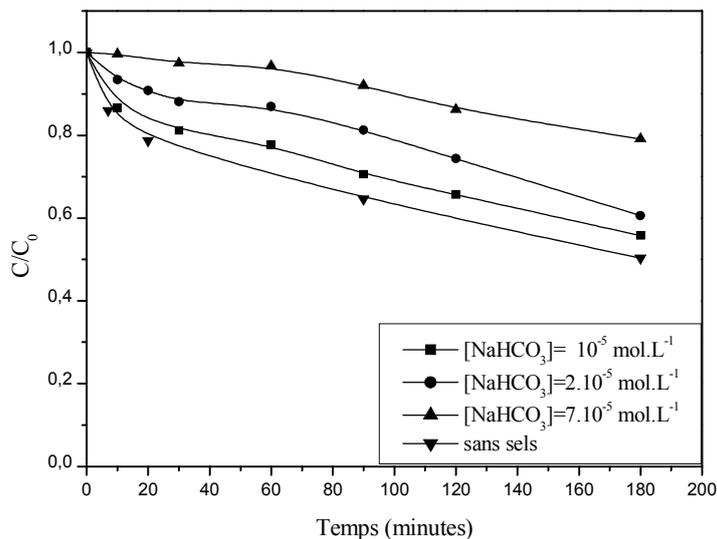


Figure 37 : Cinétique de disparition de OBS dans le mélange OBS-Goethite-H₂O₂ – NaHCO₃ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹) à différentes concentration de NaHCO₃ lors d’irradiation à 365 nm.

Nous avons procédé de la même manière et dans des conditions opératoires similaires à l’étude de l’effet des carbonates sur le cours de la réaction photochimique.

L’étude spectrale révèle une évolution différente de celle observée avec les bicarbonates **Figure 38**. En effet l’évolution de la DO à 224 nm montre un ralentissement de la cinétique de la disparition de OBS comme le montre la figure en insert.

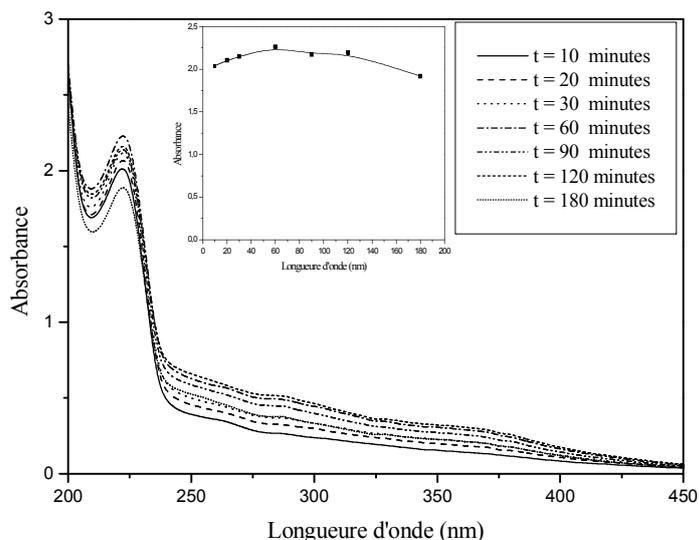


Figure 38 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite-H₂O₂ en présence de Na₂CO₃ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 5.10^{-3} mol.L⁻¹, 10^{-5} mol.L⁻¹) lors d'irradiation à 365 nm à pH=7,34 et à température ambiante.

L'augmentation des ions carbonates contribue à l'augmentation de la basicité de la solution. La valeur du pH montre bien cela pour le fenton et le photofenton. L'évolution spectrale reproduite sur **Figure 39** montre un comportement analogue à celui observé à pH basique (cf IV.2). La figure en insert montre la variation de la DO à 224 nm caractéristique du tensioactif. La cinétique de cette réaction semble être très faible voire nulle. La valeur du pH est à l'origine de cette stabilisation vu que les carbonates n'ont pas beaucoup d'affinité à s'adsorber à la surface de la Goethite pour entrer en compétition avec le peroxyde d'hydrogène.

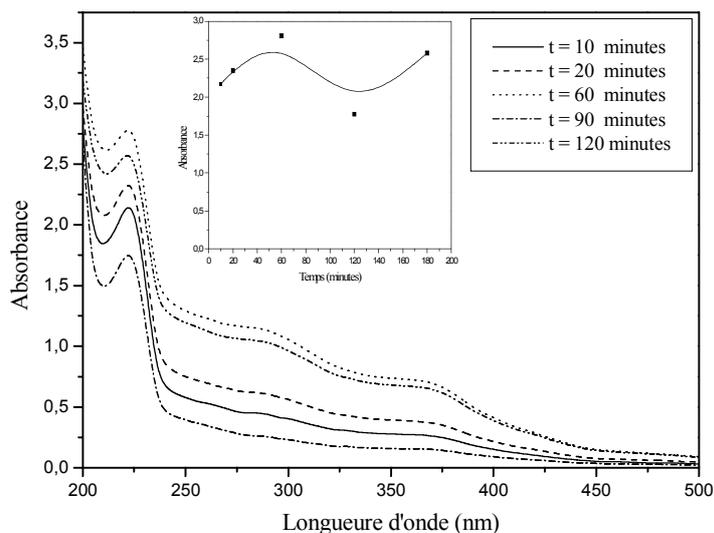


Figure 39 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange OBS-Goethite-H₂O₂ -Na₂CO₃ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹, 2.10⁻⁵ mol.L⁻¹) à 365 nm à pH =7,80

L'étude par spectrophotométrie a été complétée par HPLC. La quantification de la disparition par HPLC montre que l'élimination de OBS diminue quand la concentration des carbonates augmente contrairement à l'évolution spectrale qui a montré variation quasiment nulle de la DO à 224 nm (**Figure 40**). Ceci peut être expliqué par une augmentation de l'absorbance causée probablement par la formation des hydroxydes de Fe (III) qui absorbent dans cette longueur d'onde.

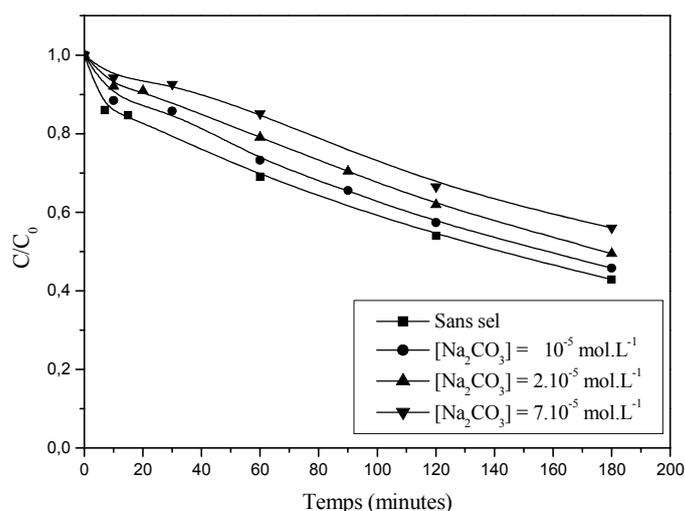


Figure 40 : Cinétique de disparition de OBS dans le mélange OBS-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹,) à différentes concentration de Na₂CO₃ lors d'irradiation à 365 nm à pH libre.

Conclusion

La photodégradation du tensioactif induite par la Goethite s'est avérée faisable mais le processus est relativement lent sous irradiation monochromatique. La cinétique de ce système peut cependant être améliorée par addition du peroxyde d'hydrogène à pH acide à une concentration optimisée à 10^{-2} mol.L⁻¹. Ceci est lié à la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ responsables de l'oxydation plus rapide de la matière organique.

Le système étudié montre que la réaction présente un optimum obtenu pour une valeur du pH=3.

Le couplage du rayonnement ultra-violet et l'oxyhydroxyde de Fe (III) avec le peroxyde d'hydrogène donnera le photofenton qui améliore nettement l'efficacité du système précédent.

Par ailleurs le système calcocarbonique a un effet légèrement inhibiteur sur la cinétique de dégradation du tensioactif. Les carbonates qui ont une influence sur l'augmentation du pH présentent un effet plus important que le bicarbonate en termes d'inhibition du processus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Cabos., C. et Delord., P. (1978) « *Etude de micelles ioniques de p. octyl benzènesulfonate de sodium par diffusion centrale des neutrons* » physics abstracts 61.12 page 432
- [2] Sids initial assessment report for 20 the siam Paris, France, 19-21 April, 2005.
- [3] G.N. Kustova, E.B. Burgina, V.A. Sadykov, and S.G. Poryvaev, Vibrational Spectroscopic Investigation of the Goethite Thermal Decomposition Products, Phys Chem Minerals 1992, 18:379-382.
- [4] Belattar S., Debbache N., (2009) « *réactivités thermiques et photochimiques du fer en solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène* ». Mémoire de Magister Univ Mentouri Départ de Chimie Constantine (Algérie).
- [5] Ming-Chun L., Chia N., (2000) « *Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite* » Chemosphere 40 125-130
- [6] Healy T.W., Somasundaran P., Fuerstenau D.W. (2003) « *The adsorption of alkyl and alkylbenzene sulfonates at mineral oxide-water interfaces* » Int. J. Miner. Process. 72 3-10
- [7] Jing-Shen Y, and Jerry Wu J. (2007) « *Effect of Ultrasonic Irradiation on the Catalytic Activity and Stability of Goethite Catalyst in the Presence of H₂O₂ at Acidic Medium Manickavachagam Muruganandham* », Ind. Eng. Chem. Res., 46, 691-698
- [8] Aliouche S., Djebbare K., (2007) « *Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux* », Mémoire de Magister Univ Mentouri Départ de Chimie Constantine (Algérie).
- [9] Ming-Jer L., Ming-Chun L., (2007). « *Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide*».
- [10] Zinder B., Furrer G., Stumm., W. (1986) « *The coordination chemistry of weathering II. Dissociation of Fe(III) oxides*», Geochim. Cosmochim. Acta, 50 , 1861–1869.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude, réalisée sur un tensioactif anionique, a permis de mettre en évidence des comportements thermiques (à l'obscurité et à température ambiante) et photochimiques différents en présence d'un oxyhydroxyde de Fe(III)(Goethite) quand les conditions expérimentales varient.

Lors de l'étude du système Tensioactif-Goethite à l'obscurité et à température ambiante en phase hétérogène, deux comportements distincts ont été observés en fonction du pH. En effet, lors du mélange Tensioactif-Goethite une réaction particulière a été mise en évidence avec notre substrat à pH libre et acide. Cette interaction a pour conséquence une perte significative du tensioactif. Cependant à pH basique, aucune altération du substrat n'a été décelée.

L'interaction entre le tensioactif et la Goethite, sous irradiation ou non, a pu être appréhendée grâce à la mise en œuvre de différentes techniques analytiques, spectroscopie UV-Visible avec le suivi de l'évolution spectrale, complexométrie pour la formation de Fe(II), chromatographie liquide pour le suivi du tensioactif. Enfin la spectrophotométrie IRTF nous ont permis de conforter les résultats.

La disparition du tensioactif au noir et à température ambiante, mise en évidence par spectrophotométrie UV-Visible et par HPLC, est attribuée à un processus physico-chimique qui semble être un système efficace pour l'élimination de ce type de polluant.

La réactivité thermique des oxyhydroxydes de Fe (III) vis à vis des tensioactifs anioniques, résulte probablement de la prédisposition de la fonction sulfonates à intervenir dans des réactions d'adsorption ou de complexation ayant lieu à la surface de la Goethite.

Sous irradiation monochromatique à 365 nm, les expériences réalisées en phase hétérogène ont montré l'efficacité des oxyhydroxydes de Fe (III) à dégrader ce genre de polluants. Cependant il faut signaler que les échelles de temps sont nettement plus longues que lors du processus en phase homogène étudiés ultérieurement.

L'influence sur le cours de la réaction, de paramètres importants tels que le pH, la concentration en substrat et la concentration en Goethite a été abordée.

L'addition du tertibutanol (1% v/v), utilisé comme piège à radicaux hydroxyle lors de l'irradiation à 365nm d'un mélange de OBS - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g. L⁻¹) inhibe la réaction photochimique. Cette inhibition bien qu'elle ne soit pas totale permet de mettre en évidence l'implication d'espèces radicalaires intervenant dans le processus. Ce résultat inattendu montre que le comportement photochimique de la Goethite dépend de la nature du polluant.

L'introduction d'activateur dans le système en phase hétérogène améliore l'efficacité de la dégradation. En effet, l'ajout du peroxyde d'hydrogène (5.10^{-3} mol.L⁻¹) dans une suspension 1 g.L⁻¹ de Goethite, accélère nettement la vitesse de disparition du tensioactif du fait de l'intervention des radicaux OH^{*} générés par la réaction de Fenton et PhotoFenton. Par ailleurs la dégradation du tensioactif est plus rapide par le procédé Goethite/ H₂O₂/ UV (Photofenton) que par le procédé Goethite/ H₂O₂ (Fenton).

Par ailleurs le système calcocarbonique a un effet légèrement inhibiteur sur la cinétique de dégradation du tensioactif. Les carbonates qui ont une influence sur l'augmentation du pH présentent un effet plus important que le bicarbonate en termes d'inhibition du processus de décontamination du système aquatique par voie photochimique.

Sur le plan pratique, ce travail nous a permis de mettre en évidence, à deux degrés différents, l'importance des oxyhydroxydes de Fe(III) dans un système de dépollution des tensioactifs. En premier lieu, à l'obscurité et à température ambiante, la réaction observée permet effectivement d'envisager un processus physique d'élimination des tensioactifs des eaux usées par un procédé simple d'adsorption en présence des oxyhydroxydes de fer.

En second lieu, ces tensioactifs peuvent être dégradés en présence de lumière de façon efficace par les des oxyhydroxydes de Fe(III), Le rôle photoinducteur des oxyhydroxydes a pu être vérifié grâce au suivi de la dégradation du substrat.

Des essais en irradiation naturelle ont montré la dégradation plus rapide de ce polluant sous excitation par la lumière solaire mettant en exergue l'efficacité du système Goethite-UV. Cette méthode, compatible avec l'environnement, apparaît donc efficace dans le traitement des eaux usées et en général dans le processus de dépollution concernant les tensioactifs de la famille des alkylbenzène sulfonates.

L'introduction du peroxyde d'hydrogène, se trouvant naturellement dans l'environnement, agit en tant qu'activateur dans le système en phase hétérogène améliore l'efficacité de la

dégradation du fait de l'intervention des radicaux OH^\bullet générés par la réaction de Fenton et PhotoFenton.

Cette méthode apparaît donc opérante dans le traitement des eaux usées et en général dans le processus de dépollution concernant les tensioactifs de la famille des alkylbenzène sulfonates.

Abstract

In this work, we are interested in studying the photochemical degradation of anionic surfactants by oxyhydroxides of iron (III) in heterogeneous phase.

We are primarily interested in evolution at room temperature and in absence of light, also called "thermal evolution", in order to better understand the interaction that takes place between the iron oxide and surfactant. The second part of this research has been devoted to the study of photochemical behavior of iron-surfactant system.

The influence on the course of the reaction of important parameters such as pH, substrate concentration and the concentration of the iron oxyhydroxides was discussed.

To get as close as possible environmental conditions, we looked at their transformation into natural daylight.

The addition of hydrogen peroxide or oxalic acid in a suspension of goethite improves the speed of disappearance and the performance degradation. In this case the mechanism involves the radical $\text{OH}\cdot$.

This work showed a degradation of this pollutant in heterogeneous phase under excitation of oxyhydroxide of Fe (III). The role of semiconductor oxide Fe (III) has been highlighted.

Keys words: iron oxide (III), goethite, surfactant, photodegradation, hydroxyl radicals.

ملخص

في هذا العمل لقد اهتمنا بدراسة التفكك الضوئي للمنظف الأيوني باستعمال هيدروكسيد الحديد في وسط مائي غير متجانس.

دراسة أولية في غياب الضوء وعند درجة حرارة الغرفة قد تمت من أجل فهم أكثر التداخلات الموجودة بين الملوث و هيدروكسيد الحديد.

في المرحلة الثانية تمت دراسة التحفيز بواسطة الإشعاع الضوئي عند طول الموجة 365nm للجلمة هيدروكسيد الحديد- المنظف.

كما تمت دراسة بعض العوامل المؤثرة على التحفيز مثل ال pH، تركيز المنظف وكذا تركيز هيدروكسيد الحديد.

إضافة الماء الأكسجيني مع هيدروكسيد الحديد يحسن من سرعة ومردود الملوث العضوي و في هذه الحالة تبين أن OH° هو المسؤول على التحفيز.

خلال هذا العمل بينا مدى فعالية تفكك الملوث العضوي في الوسط الغير متجانس بهيدروكسيد الحديد المشع مع إظهار فعالية المحفز الضوئي.

الكلمات المفتاحية : هيدروكسيد الحديد, Goethite, التحلل الضوئي و جدور الهيدروكسيل

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photochimique de tensioactif anionique par un oxyhydroxyde de Fer(III) (Goethite) en solution aqueuse en phase hétérogène.

Une étude préliminaire, en absence de lumière et à température ambiante appelée « étude thermique » a été réalisée dans le but de mieux comprendre l'interaction entre le substrat et l'oxyhydroxyde de Fer(III). La seconde partie a été consacrée à l'étude photochimique à 365nm du système oxyhydroxyde de Fer(III)-tensioactif.

L'influence de certains paramètres tels que le pH, la concentration du substrat et celle de l'oxyhydroxyde de Fer(III) a été également étudiée.

L'ajout du peroxyde d'hydrogène dans une suspension d'oxyhydroxyde de Fer(III) améliore la vitesse de disparition ainsi que le rendement de la dégradation. Dans ce cas le mécanisme fait intervenir les radicaux OH^\bullet .

Ce travail montre l'efficacité d'élimination de tensioactifs en phase hétérogène par excitation des hydroxydes de Fer(III). Le rôle photoinducteur des oxydes de Fer(III) a été démontré.

Mots clés : Oxyhydroxyde de Fer(III), Goethite, tensioactifs anionique, photo dégradation, radicaux hydroxyle