

**Collège des Sciences et Technologies pour l'Energie et
l'Environnement – STEE**

Campus de la Côte Basque

Licence Physique-Chimie

Procédés oxydatifs appliqués au traitement de l'eau

BELLON Benoît

***Stage effectué du 3 Avril au 1^{er} Juin 2018
UFR Sciences et Techniques, allée du Parc Montauray à Anglet***

Sous la direction scientifique de Mr. PIGOT Thierry



Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil

Remerciements

Dans un premier temps je remercie Monsieur Thierry PIGOT de m'avoir accordé sa confiance et de m'avoir permis d'effectuer mon stage sur un de ses sujets de recherches.

Je souhaite également remercier tous les chercheurs, techniciens chimie, enseignants et doctorants pour leurs conseils, leur convivialité et leur disponibilité ; à savoir Laurent LANCELEUR, Jonathan DEBORDE, Henri BATAILLER, Sabine BOSSUET-PLANTE

Je remercie aussi les autres stagiaires pour leur aide et pour avoir contribué à la bonne ambiance pendant ces deux mois à savoir Quentin BOURCEREAU, Baptiste PASSICOT, Lucas HEULS et Pierre COUSIN.

Je tiens tout particulièrement à remercier Madame Florence NIQUET, enseignante référente de la troisième année de licence, pour sa disponibilité ainsi que pour ses conseils lors de ce stage.

Table des matières

I. Introduction	p4
II. Matériels et méthodes	p5
A. Solutions utilisées	p5
B. Irradiateur	p6
C. HPLC	p8
III. Résultats et discussion	p10
A. Photo-sensibilisateur	p11
1. Rose Bengale	p11
2. Anthraquinone	p13
B. Photo-catalyseur	p16
1. Oxyde de Zinc	p16
2. Dioxyde de Titane	p

Table des figures, des tableaux et des annexes

Figure 1	p6
Figure 2	p6
Figure 3	p6
Figure 4	p6
Figure 5	p7
Figure 6	p7
Figure 7	p8
Figure 8	p9
Figure 9	p10
Figure 10	p11
Figure 11	p11
Figure 12	p13
Figure 13	p13
Figure 14	p14
Figure 15	p15
Figure 16	p15
Figure 17	p17
Figure 18	p18
Figure 19	p18
Figure 20	p19
Figure 21	p20
Figure 22	p20
Tableau 1	p12
Tableau 2	p14
Tableau 3	p17
Tableau 4	p19
Tableau récapitulatif	p21
Annexe 1	p24
Annexe 2	p24
Annexe 3	p24
Annexe 4	p25

I. Introduction

La photochimie est la partie de la chimie qui utilise la lumière comme moyen d'activation des réactions. Elle permet soit la synthèse de nouvelles molécules (photochimie préparative), soit l'étude du comportement de molécules dans l'environnement soumis à une radiation lumineuse (photochimie environnementale), c'est ce deuxième aspect que nous allons plutôt développer.

On distinguera deux types de réactions photochimiques :

- on parlera de photolyse lorsque c'est la molécule à l'état excité après absorption du photon lumineux qui réagit

- on parlera de photosensibilisation lorsque la molécule qui absorbe le photon sert d'intermédiaire (on parle de photo-sensibilisateur) et est capable de transférer son énergie soit directement (mécanisme de type 2) soit indirectement (mécanisme de type 1). Lorsque le composé qui absorbe la lumière n'est pas une molécule mais un semi-conducteur, on parlera plutôt de photo-catalyse.

La photosensibilisation joue un grand rôle en photochimie environnementale car elle permet d'expliquer la formation d'espèces réactives de l'oxygène (appelées ROS) qui sont à l'origine de différentes voies de dégradation de composés organiques dans l'environnement. Les photo-sensibilisateurs ou les photo-catalyseurs sont capables de former des ROS. Les principales ROS sont le radical superoxyde, le radical hydroxyle et l'oxygène singulet. Ce sont des espèces très réactives qui se forment par deux principaux mécanismes (annexe 3):

- Mécanisme de transfert d'électron (type 1)
- Mécanisme de transfert d'énergie (type 2)

La photosensibilisation peut être utilisée pour réaliser des réactions qui peuvent contribuer à la dépollution des milieux aquatiques. Ce sont en général des réactions d'oxydation et il existe plusieurs procédés d'ores et déjà utilisés pour le traitement de l'eau. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce stage. Il s'agira de comparer l'efficacité de dégradation d'un composé modèle, le phénol, par différents photo-sensibilisateurs et photo-catalyseurs.

Deux photo-sensibilisateurs seront étudiés :

- le rose Bengale qui est un sensibilisateur connu pour produire exclusivement de l'oxygène singulet[4]. Le rose Bengale a été utilisé soit en solution homogène (dissout directement dans la solution) soit en solution hétérogène (greffé à un support qui peut être de la silice ou un polymère)

- l'anthraquinone qui est un photo-sensibilisateur connu pour produire les trois ROS par des mécanismes de type 1 et 2. La encore, l'anthraquinone a été utilisé soit en phase homogène soit en phase hétérogène (greffé sur de la silice),

De plus, deux photo-catalyseurs ont été étudiés : ZnO et TiO₂. Ces deux composés sont des semi-conducteurs et sont connus pour produire des ROS. Actuellement TiO₂ est le catalyseur le plus utilisé dans le domaine du traitement de l'eau et de l'air.

On utilisera ces deux photo-catalyseurs à différent pH afin d'observer les diverses interactions de charge de surface présente

II. Matériels et méthodes

A. Solutions utilisées

Les solutions de phénol utilisées auront toutes des concentrations de 0,1 g/L pour des volumes de 100 mL :

-Pour les solutions en phase homogène, on mélange 90mL des solutions de photo-sensibilisateurs avec 10mL de la solution de phénol à 1g/L, on a alors une dilution par dix et la solution finale possède la bonne concentration.

-Pour les autres solutions, on mélange 0,01g de phénol avec 0,05g de photo-catalyseurs ou photo-sensibilisateurs (le tout complété jusqu'à 100 mL avec notre solution tampon ou de l'eau suivant le cas voulu)

La solution tampon de pH =9,6 est composée de borax et de soude dans les proportions suivantes

Borax - Sodium hydroxide (9.2 - 10.6)

Weak base: Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Strong base: Sodium hydroxide (NaOH)

Stock solutions:

A: 0.025 M solution of borax (9.53 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in 1 L H_2O)

B: 0.1 M solution of sodium hydroxide (4 g NaOH in 1 L H_2O)

Mix 50 mL of A and given volume of B and dilute to a volume of 100 mL with DI water.

pH	B (mL)	pH	B (mL)
9.2	0.9	10.0	18.3
9.4	3.6	10.2	20.5
9.6	11.1	10.4	22.1
9.8	15.0	10.6	23.3

La fiole sera complétée avec de l'eau jusqu'au volume de un litre

Plusieurs études bibliographiques ont prouvé que travailler à ce pH permet d'obtenir une cinétique de dégradation du phénol plus rapide qu'à pH neutre ou acide, d'où le choix de ce pH.

De plus, l'élaboration des solutions de photo-sensibilisateur en phase homogène est faite de manière à ce que leur concentration permette une absorbance de 0,5 à 550nm pour le rose Bengale (soit $c=4,3\text{mg/L}$) et une absorbance de 0,5 à 330nm pour l'anthraquinone (soit $c=32\text{mg/L}$)

B. Irradiateur

Pour procéder à nos irradiations, on a utilisé un irradiateur de la marque rayon'net cylindrique, composé de 16 lampes et muni d'un réflecteur en aluminium sur les bords intérieurs pour rediriger la lumière vers le centre. De plus, un agitateur magnétique est disposé au milieu de l'irradiateur afin de pouvoir maintenir les particules des photo-catalyseurs ou photo-sensibilisateurs en suspension durant la manipulation



Figure 1: Vue externe de l'irradiateur

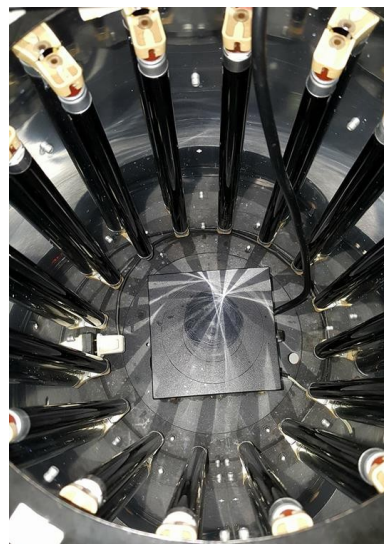


Figure 2: Vue intérieure de l'irradiateur

Cet appareillage permet d'irradier nos mélanges à des longueurs d'ondes différentes. En effet, on sait qu'on travaille avec des longueurs d'ondes différentes pour nos photo-sensibilisateurs :

-Le rose de Bengale a un pic d'absorbance à 580 nm comme le montre la figure 3. Pour pouvoir l'irradier dans les meilleures conditions, le choix des lampes s'est porté sur des lampes blanches qui ont un pic d'émission à 575nm, comme le montre le spectre d'émission de la figure 4.

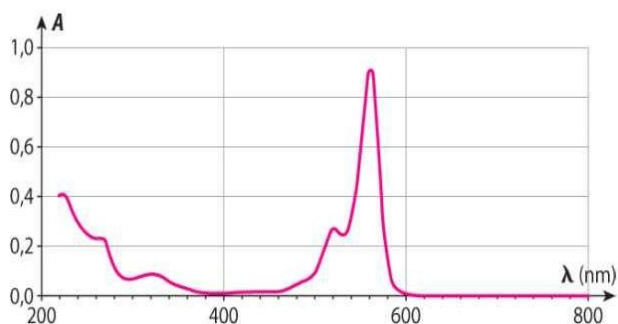


Figure 3: Spectre d'absorption du Rose Bengale

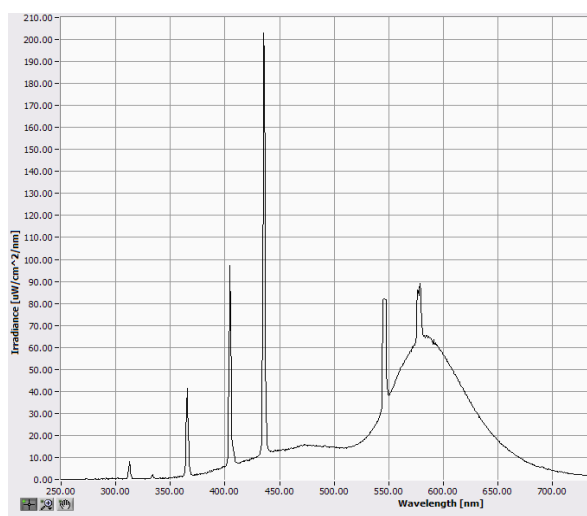


Figure 4: Spectre d'émission d'une lampe à 575nm pour l'irradiation du Rose Bengale

-L'anthraquinone a quant à lui des pics d'absorbance à 250nm, 280 et 330 nm(figure 5). Les lampes utilisées permettent d'activer la transition de l'anthraquinone située autour de 330nm

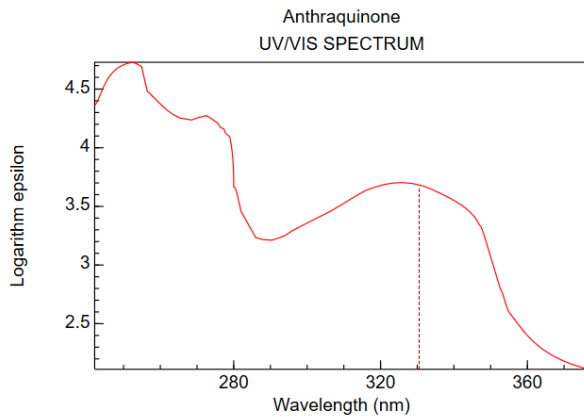


Figure 5: Pic absorption recherché de l'anthraquinone

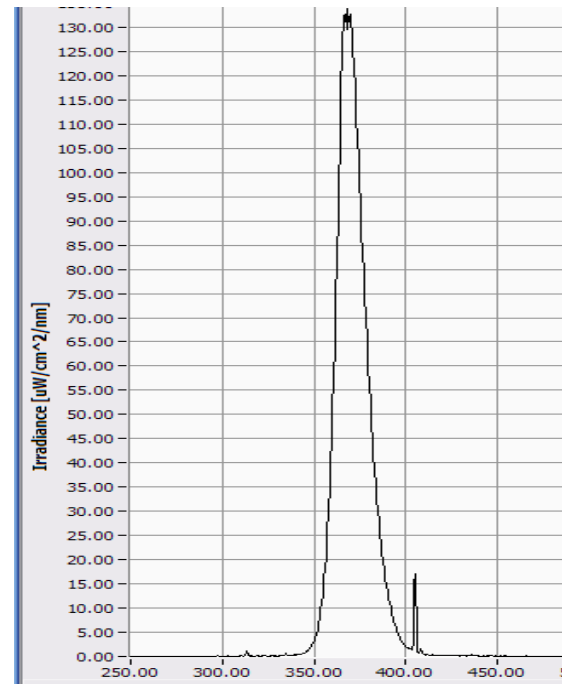


Figure 6: Spectre émission des black lights à 365nm

Le but de cette étape est de faire réagir les photo-sensibilisateurs afin qu'ils puissent former les ROS qui vont ensuite permettre la dégradation du polluant organique.

Pour chaque manipulation en phase homogène, on laissera notre solution sous agitation dans l'irradiateur pendant deux heures, et on effectuera des relevés toutes les quinze minutes pour observer les variations de concentration de phénol.

Un relevé supplémentaire de l'absorbance en fin de manipulation permet d'observer une dégradation de la quantité de photo-sensibilisateur.

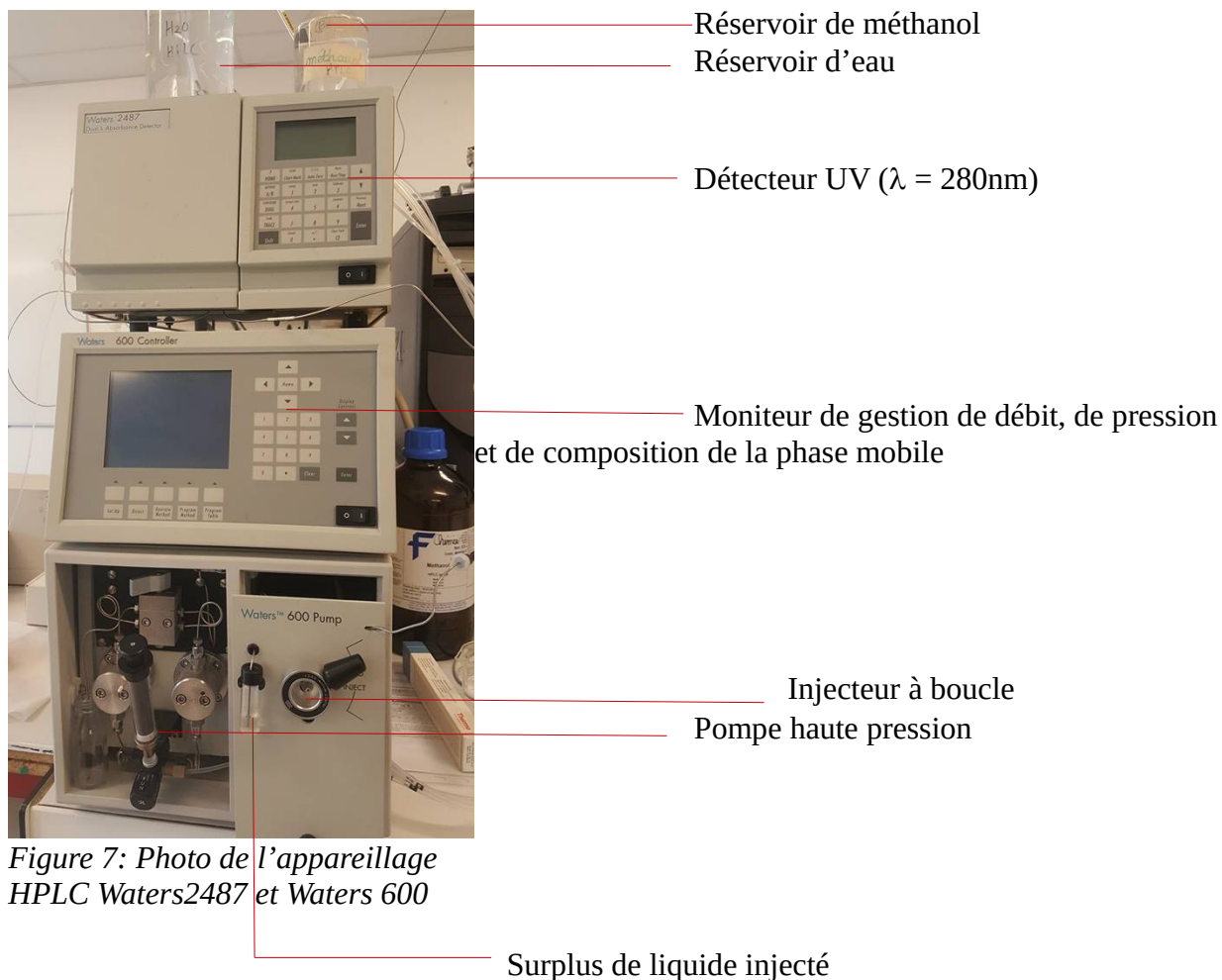
Pour les phases hétérogènes, on laissera la solution « au noir » pendant une heure sous agitation afin d'observer s'il y a un phénomène d'adsorption, et si oui dans quelle proportion il y en a. Cette

adsorption s'établit suivant le rapport $\frac{C_{t_{phénol}}}{C^{\circ}_{phénol}}$

La suite de la manipulation se fera de la même manière que pour les phases homogènes.

C. Chromatographie HPLC

Les solutions irradiées ont été étudiées par chromatographie liquide haute performance (HPLC). La figure 7 présente l'appareillage utilisé.



On a décidé d'utiliser la chromatographie liquide haute performance avec la méthode de l'étalon interne. Cette manipulation nous permet de remonter à la concentration de phénol au cours du temps tout au long de l'irradiation. Cette méthode se base sur l'ajout d'une molécule de référence dans tous les échantillons que l'on analysera.

Le choix de l'étalon interne se fait sur plusieurs critères [5] :

- Il ne doit pas être présent dans l'échantillon initial
- Il doit être facilement distinguable de la ou des autres molécules à étudier
- Il doit pouvoir subir, si jamais il y en a, les mêmes altérations que les molécules à analyser pendant l'analyse

Le choix de l'étalon interne s'est porté sur le naphthalène. En effet, après avoir procédé à une injection, on observe que ce composé a un temps de rétention (environ six minutes) nettement supérieur à celui du phénol (environ deux minutes) comme on peut le voir sur la figure 8, et il n'est en aucun cas présent dans la solution initiale qui n'est composée que de phénol, d'une solution tampon de pH et de notre photo-sensibilisateur ou photo-catalyseur.

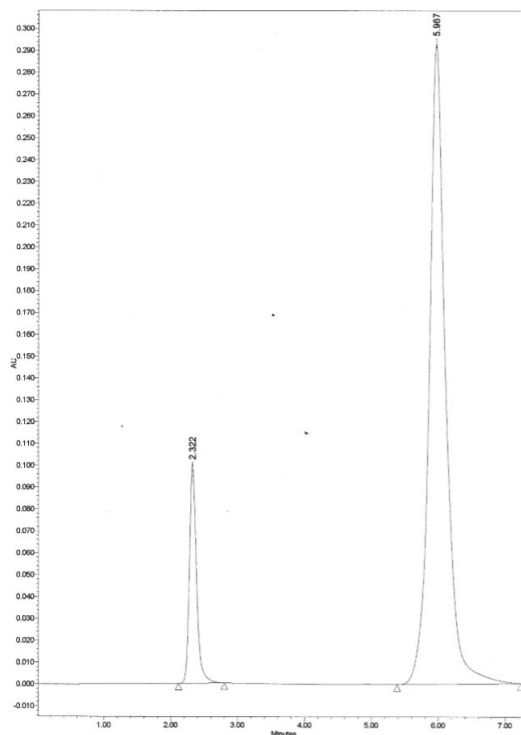


Figure 8 : Chromatogramme des pics de phénol et naphthalène

Le protocole d'injection sera le même pour toutes les expérimentations et cela peu importe le photo-sensibilisateur utilisé et la phase adoptée (homogène ou hétérogène).

On injecte 20 μL d'un mélange de 0,5 mL de naphthalène avec 0,5 mL de la solution irradiée toutes les 15 minutes, avec une phase mobile 30/70 eau-méthanol. On a utilisé cette composition de phase mobile car c'est avec celle-ci que l'on obtient le meilleur coefficient de résolution : c'est à dire qu'avec ces conditions on obtient des temps de rétention suffisamment écartés et des pics suffisamment fins pour être exploitables.

Grâce à l'aire de notre étalon interne, on peut en déduire une droite qui donne $\frac{\text{aire}_{\text{phénol}}}{\text{aire}_{\text{naphthalène}}}$ par

rapport à $\frac{C_{\text{phénol}}}{C_{\text{naphthalène}}}$

évolution de la concentration (phénol/naphtalène) en fonction de l'aire (phénol/naphtalène)

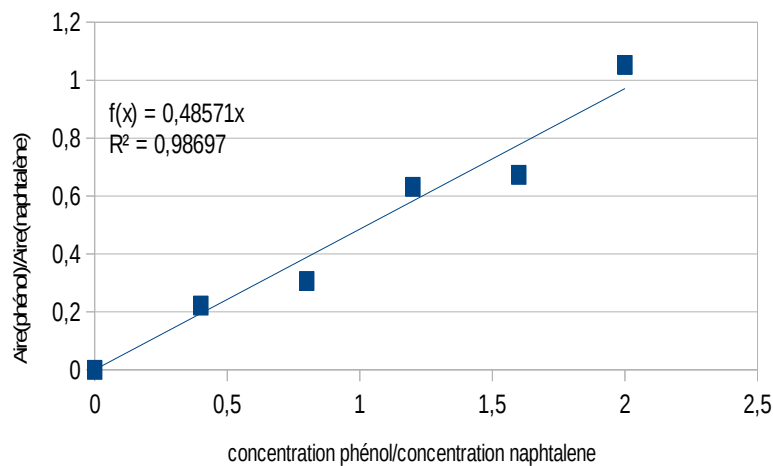


Figure 9: Droite étalonnage pour le phénol par étalon interne

Par conséquent on peut remonter à l'évolution de la concentration de phénol au cours du temps puisque la concentration de naphtalène est fixée dès le début. Il suffit juste de multiplier le rapport des aires par $\frac{0,05}{0,48571}$

III. Résultats et discussion

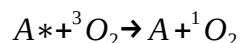
A. Les photo-sensibilisateurs

1. Rose Bengale

La première série de manipulations s'est donc concentrée sur l'exploitation du Rose de Bengale en phase homogène et hétérogène. Le but principal de ces différentes manipulations est de trouver la meilleure phase en terme de vitesse de dégradation et en terme de détérioration du milieu. Pour ce faire, on a comparé les effets du Rose de Bengale en phase homogène, du Rose de Bengale greffé sur silice et du Rose de Bengale greffé sur du latex.

On sait que ce photo-sensibilisateur produit uniquement de l'oxygène singulet lorsqu'il est irradié aux alentours des 550 nm [4]:

Le mécanisme de formation de l'oxygène singulet peut être représenté de la manière suivante



Avec les variations des aires de phénol au cours du temps, on peut tracer les droites représentant le rapport de la concentration de phénol à un instant t sur la concentration de phénol au départ pour chaque phase étudiée du rose Bengale : figure 10

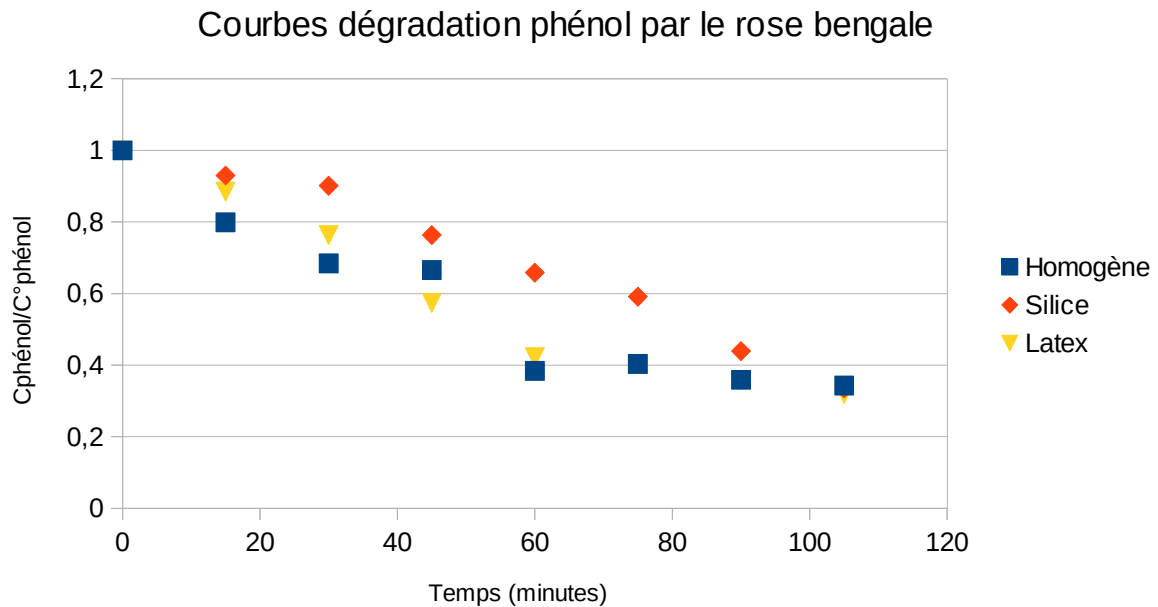


Figure 10: Dégradation du phénol au cours de l'irradiation pour le Rose Bengale

Avec les données expérimentales recueillies, on a pu remonter à une modélisation des résultats suivant une cinétique d'ordre 1 (ordre apparent).

$$V = \frac{-dC}{dt} = kC$$

$$\Rightarrow \frac{-dC}{C} = kdt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C^\circ}{C} = kt$$

Grâce à cette modélisation, on peut trouver la constante de vitesse de dégradation qui n'est autre que le coefficient directeur de la droite que l'on obtient.

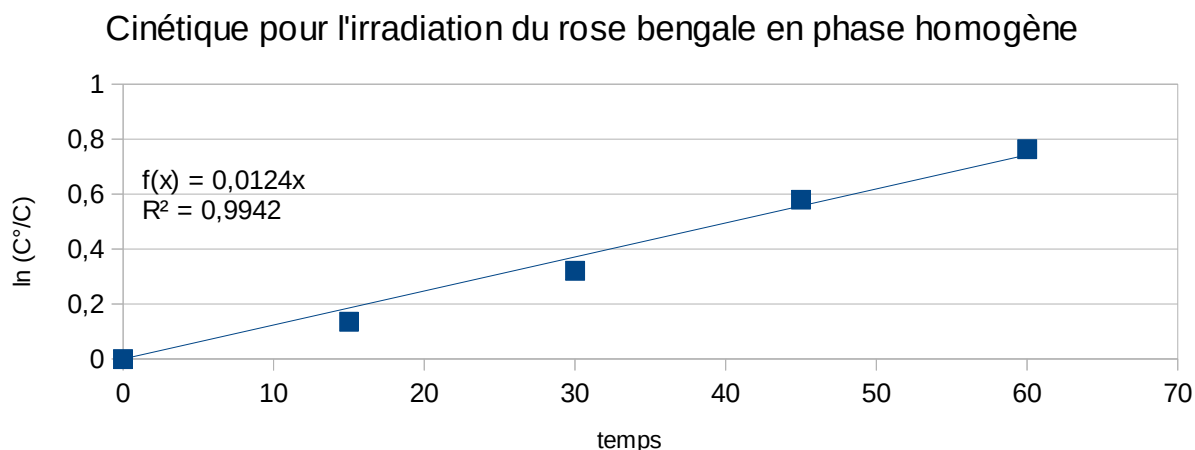


Figure 11: Courbe représentative de la cinétique de la dégradation du phénol par le rose bengale en phase homogène

On recense alors toutes les observations faites et les résultats obtenus dans le tableau 1

Greffe	Constante vitesse de dégradation (min ⁻¹)	Couleur début /Couleur fin	Adsorption	Coefficient de corrélation R ²	Taux de dégradation rose Bengale
Homogène = RB	0,0124	Rose/Rose pâle	0%	0,9919	34 %.
Silice = RB-Si	0,0077	Rose/Rose foncé	10%	0,9872	-
Latex = RB-L	0,0116	Rose/Rose pâle	15%	0,9921	-

Tableau 1 : Récapitulatif des résultats obtenus pour les irradiations du rose bengale

Il faut tout d'abord relever que l'analyse des solutions ayant des particules de silice était d'autant plus compliquée qu'il fallait filtrer le mélange pour éviter le colmatage de la colonne par la silice. On a donc utilisé des filtres Whatman 4mm

On peut distinguer au premier abord que RB-Si ne possède pas la même efficacité que les deux autres. Une hypothèse serait qu'à cause du manque de disponibilité du photo-sensibilisateur avec cette greffe, la formation d'oxygène singulet est réduite. Une autre possibilité serait que les particules de silice gênent le contact entre l'oxygène singulet et le phénol dans la solution ; mais puisque l'oxygène singulet a une durée de vie de 3,5 μ s dans l'eau, « l'écran perturbateur » que font les grains de silice empêche la dégradation du phénol par ce ROS qui se désactive en solution.

Mais autrement, on constate une efficacité quasi-similaire pour la phase homogène et la greffe sur latex. En effet, le latex est un polymère qui s'organise en particules dont on peut gérer la taille, et par conséquent on peut obtenir un meilleur agencement dans le liquide et donc une meilleure excitation des molécules de rose Bengale au sein des particules de latex. Ce matériau est donc très intéressant car le polymère utilisé permet de rendre ce photo-sensibilisateur ré-utilisable.

En effet, grâce aux greffes, les photo-sensibilisateurs sont récupérables par des procédés de filtrations ou de centrifugation.

De plus, l'analyse des chromatogrammes montre la formation d'au moins deux composés dont les temps de rétention sont inférieurs à ceux du phénol, et en particulier un composé dont le signal s'intensifie au fur et à mesure que le phénol se dégrade aux alentours de 1 minute 10. Il ne nous est malheureusement pas possible de déterminer de quel composé il s'agit juste avec la HPLC. Grâce à la littérature, il a été montré que l'irradiation du phénol en présence de rose Bengale produit majoritairement de la benzoquinone et qu'à pH=13, il y a aussi formation de $^-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}^-$ ou alors d'hydroquinone. Pour aller plus loin, des analyses de type LCMS auraient été nécessaires. [9]

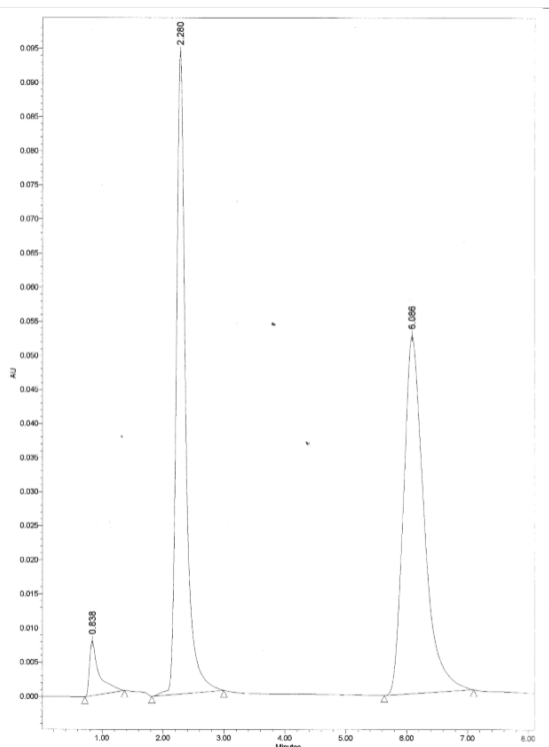


Figure 12 : Chromatogramme rose Bengale sur latex à $t=0$

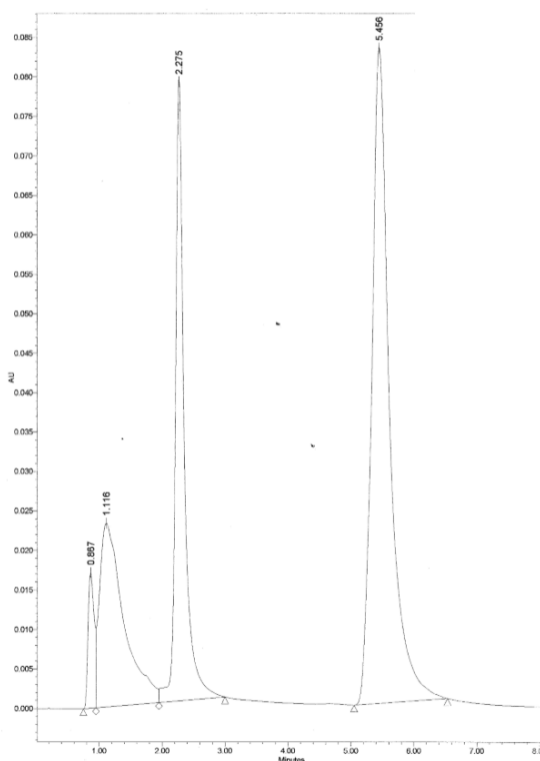


Figure 13: Chromatogramme rose Bengale sur latex à $t=45\text{min}$

2. Anthraquinone

La deuxième partie de cette étude s'est portée sur l'étude d'un deuxième photo-sensibilisateur qui est l'anthraquinone. A la différence du Rose de Bengale, celui-ci est incolore avant l'irradiation et est jaune à la fin.

La première difficulté a été de solubiliser l'anthraquinone dans la solution tampon, car il restait sous son état solide. Nous avons donc du utiliser une solution de Diméthylsulfoxyde (DMSO) pour homogénéiser la solution.

Pour l'étude de l'anthraquinone sur la greffe de silice, on a appliqué le même protocole que la greffe de Rose de Bengale sur silice, c'est à dire qu'on a filtré chaque prélèvement avant leur analyse à la HPLC.

Tout comme le rose Bengale, on peut obtenir les courbes de dégradation de phénol par irradiation de l'anthraquinone que l'on représente sur la figure 14 ci-dessous. Le récapitulatif des résultats se fait dans le tableau 2

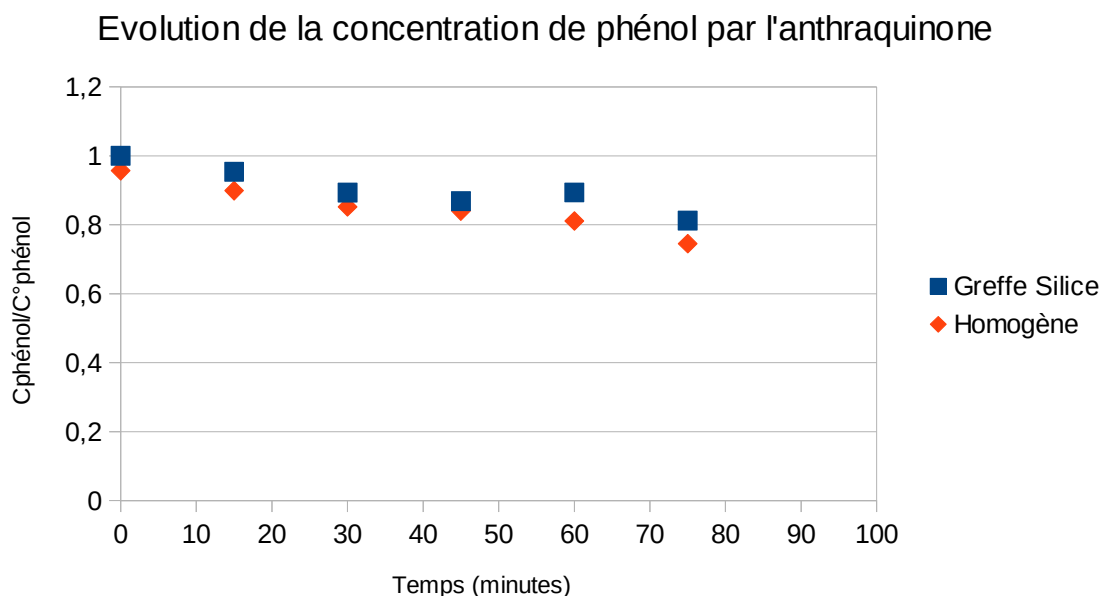


Figure 14: Dégradation du phénol au cours de l'irradiation pour l'Anthraquinone

Greffe	Constante vitesse de dégradation (min^{-1})	Couleur début /Couleur fin	Adsorption
Homogène	0,0032	Transparent / Jaune pâle	0%
Silice	0,00285	Transparent / Jaune pâle	60%

Tableau 2 : Récapitulatif des résultats obtenus pour les irradiations de l'anthraquinone

On constate que le fait qu'il y ait une greffe ne ralentit pas de manière significative la dégradation de notre polluant organique, malgré une accélération de la vitesse, passée une heure de manipulation.

Mais l'observation principale qui en ressort est que dans tous les cas, l'anthraquinone dégrade le phénol beaucoup plus lentement que le Rose de Bengale.

Cela provient certainement du fait que même s'il a été montré que ce photo-sensibilisateur produit les trois espèces de ROS lors de son irradiation contrairement au Rose Bengale, le rendement quantique de production de ces ROS reste faible.

$A \rightarrow \text{Irradiation} \rightarrow A^*$

$A^* \rightarrow O_2 \rightarrow {}^1O_2$ (Oxygène singulet) $\rightarrow \rightarrow \rightarrow$ transfert d'énergie : Type II

$A^* \rightarrow O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -}$ (Radical superoxyde) $\rightarrow \rightarrow \rightarrow$ transfert électronique : Type I

$A^* \rightarrow H_2O \rightarrow OH^{\cdot}$ (radical hydroxyle)

On est donc en droit de se demander si l'oxygène singulet n'est pas la meilleure alternative pour éliminer les polluants organiques ; seulement pour confirmer cette hypothèse il aurait fallu étudier des photo-sensibilisateurs qui ne produisent exclusivement que des radicaux super-oxydes ou que des radicaux hydroxyles.

Mais pour l'instant on en déduit que l'oxygène singulet est plus efficace que les autres, et que par conséquent le Rose de Bengale est plus utile pour la dégradation de polluant organique.

De plus, pour reprendre l'étude des chromatogrammes comme pour la partie précédente, on observe la création de deux composés ayant des temps de rétention inférieurs à ceux du phénol, et dont un correspondrait au même que celui qui se forme pour le Rose Bengale avec un temps de rétention de 1minute16. Mais la formation d'un composé qui sort après celui du phénol se forme aussi petit à petit pendant l'irradiation : figure 16. Cette formation justifierait la présence d'autres mécanismes qui ne seraient pas mis en jeu avec le rose Bengale, et confirmerait alors la formation des autres espèces de ROS

Sa présence au début de l'irradiation est sûrement due au fait qu'un peu de lumière de la pièce soit passée dans l'irradiateur quand on a mis la solution au repos pendant une heure : figure 15

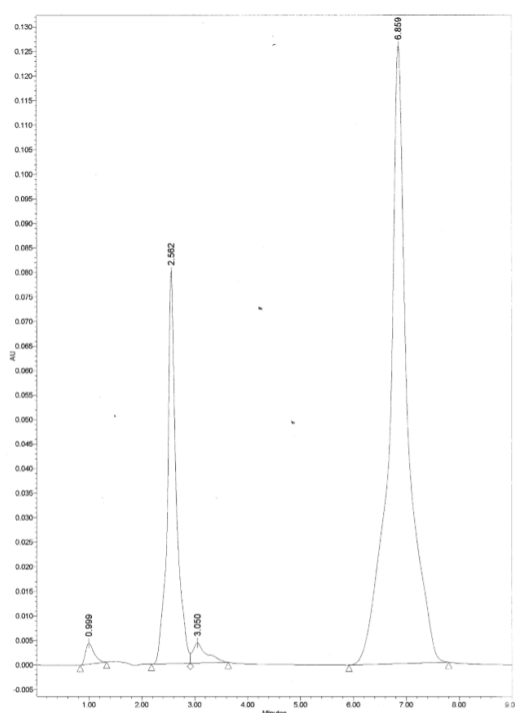


Figure 15: Chromatogramme de l'irradiation du phénol par l'anthraquinone à $t=0$

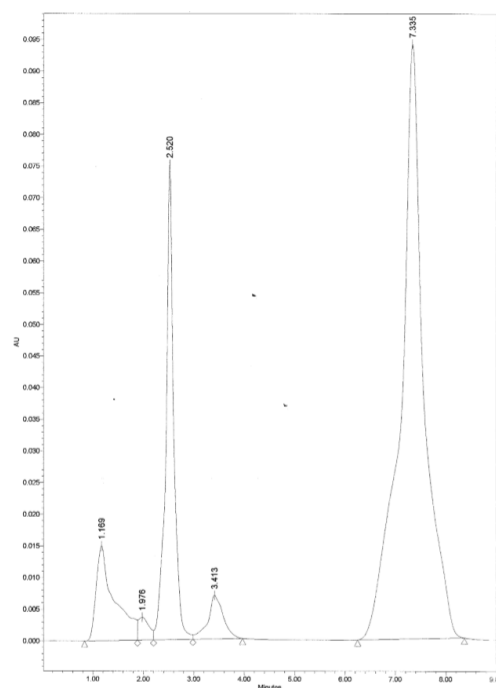


Figure 16: Chromatogramme de l'irradiation du phénol par l'anthraquinone à $t=1h15$

L'efficacité du rose Bengale est donc plus élevée que celle de l'anthraquinone. Avec tous ces résultats, on observe aussi un maintien de l'efficacité des photo-sensibilisateurs lorsque ceux-ci sont greffés.

Mais l'information la plus intéressante est l'efficacité de la greffe latex : en effet seulement une faible quantité de rose Bengale est fixée sur ce latex, mais son efficacité fait partie des meilleures.

On va maintenant effectuer la dernière série d'analyses afin de comparer l'efficacité d'un photo-sensibilisateur par rapport à celle d'un photo-catalyseur.

B. Les Photo-catalyseurs

Pour les deux photo-catalyseurs étudiés dans cette partie, on prendra une concentration de 0,5g/L de ZnO et TiO₂

1. Oxyde de Zinc

On a tout d'abord commencé par observer les résultats de l'irradiation de l'oxyde de zinc. On a gardé les mêmes lampes que pour l'anthraquinone et le même protocole d'injection HPLC. Pour les prélèvements, on filtre toutes les dix minutes car on ne sait pas si le photo-catalyseur va dégrader le phénol plus rapidement ou non.

On a aussi effectué une irradiation de ce composé à un autre pH, puisque le mélange serait fait à partir d'eau au lieu de notre solution tampon. Le pH mesuré après avoir ajouté de l'eau est de 8,8.

Le but est d'observer les variations obtenues si on oscille autour d'une valeur de référence qui s'appelle le pH_{PZC} . Ce pH correspond au moment où il n'y a plus d'interaction de charge de surface, ce qui correspond dans le cas de l'oxyde de zinc à un pH de 9,3. [7]

On peut établir les deux courbes de dégradation du phénol obtenues par l'irradiation de l'oxyde de zinc à différents pH, que l'on représente sur la figure 17. Le récapitulatif des observations et des résultats obtenus sont recensés dans le tableau 3

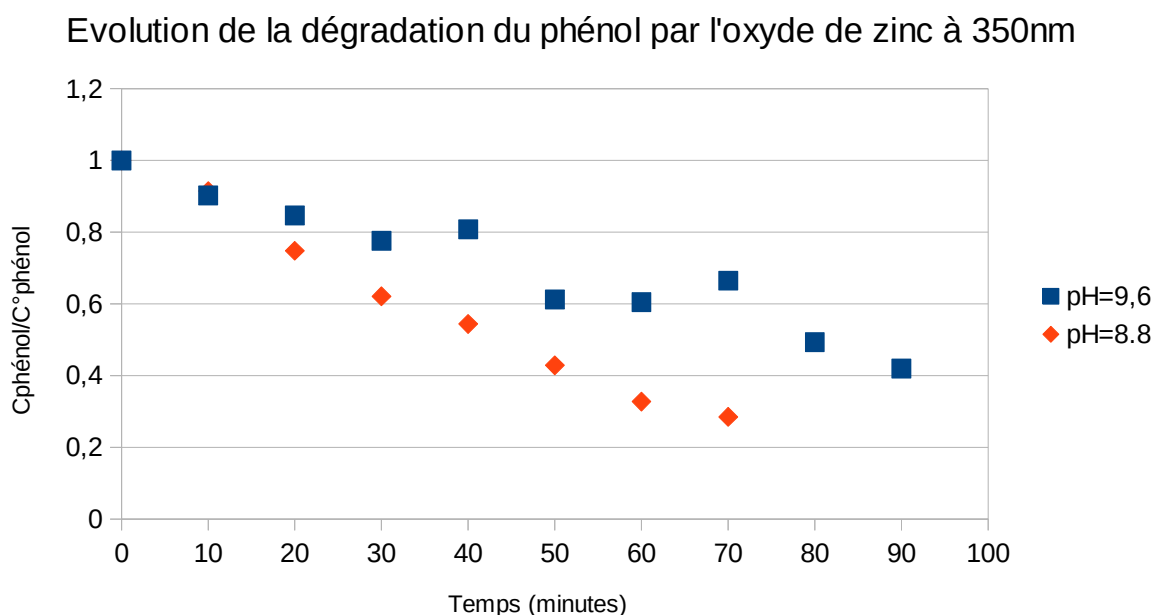


Figure 17: Dégradation du phénol au cours de l'irradiation pour ZnO

pH	Constante vitesse de dégradation (min^{-1})	Couleur début / Couleur fin	Adsorption
9,6	0,0083	Blanc / Jaune	20%
8,8	0,0173	Blanc / Jaune	20%

Tableau 3: Récapitulatif des résultats obtenus pour les irradiations de ZnO

On constate alors que ce photo-catalyseur a une vitesse de dégradation de l'ordre de celle du Rose de Bengale greffé sur silice en milieu basique. C'est donc une vitesse de dégradation moyenne que produit ce photo-catalyseur.

Toujours avec le même photo-catalyseur, on a voulu étudier l'influence du pH sur la dégradation du phénol, pour savoir si l'utilisation de ce photo-catalyseur est plus efficace en milieu acide ou basique. Le résultat est conséquent puisque la vitesse s'en retrouve doublée.

On a alors cherché l'origine de cette modification. L'adsorption des ces deux manipulations sont sensiblement identiques, cette hypothèse est donc écartée. Il reste donc deux possibilités : soit une recombinaison des paires électrons-trou différente en fonction du pH (annexe 4), soit une capture des ROS par le borax présent dans la solution tampon initiale.

Malheureusement, il ne nous sera pas possible de savoir laquelle de ces deux altérations était mise en jeu à cause d'un manque de temps et une absence du matériel requis.

En étudiant par la suite les chromatogrammes, on relève encore une fois la formation de deux composés dont un serait encore le même que pour les deux types de photo-sensibilisateurs puisqu'il possède un temps de rétention aux alentours de 1minute¹³

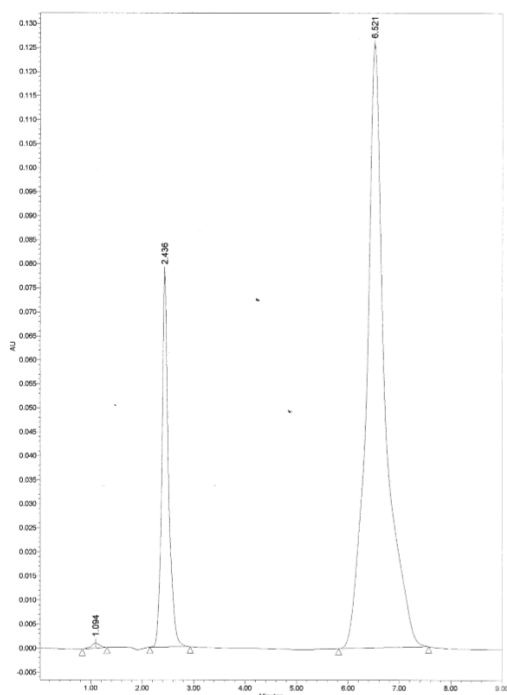


Figure18: Chromatogramme de l'irradiation du phénol par ZnO à $t=0$

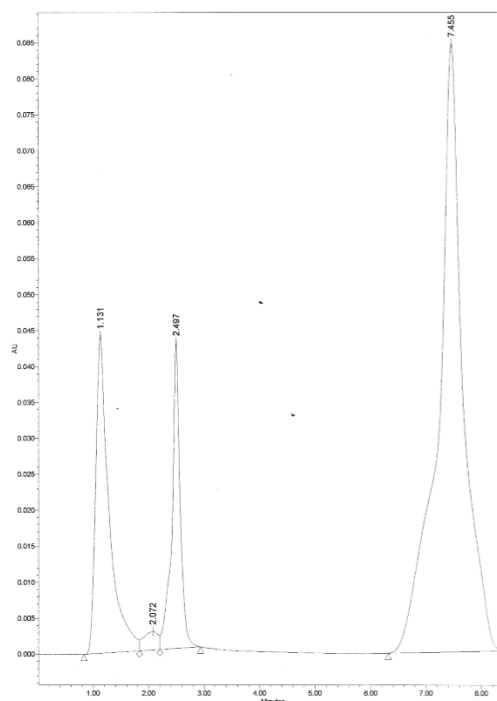


Figure 19: Chromatogramme de l'irradiation du phénol par ZnO à $t=1h10$

En comparaison, on veut maintenant étudier l'efficacité du deuxième photo-catalyseur auquel on a accès, c'est à dire le dioxyde de titane.

2. Dioxyde de Titane

Tout comme pour le photo-catalyseur précédent, on a testé l'efficacité de celui-ci en se rapprochant de son pH_{PZC} qui est égal à 6,23. En ajoutant de l'eau au lieu de la solution tampon, on obtient un pH de 7.7^[8]

On regroupe les résultats obtenus dans le tableau 4, et la figure 20 regroupe les deux droites de dégradations du phénol pour le dioxyde de titane suivant le pH voulu

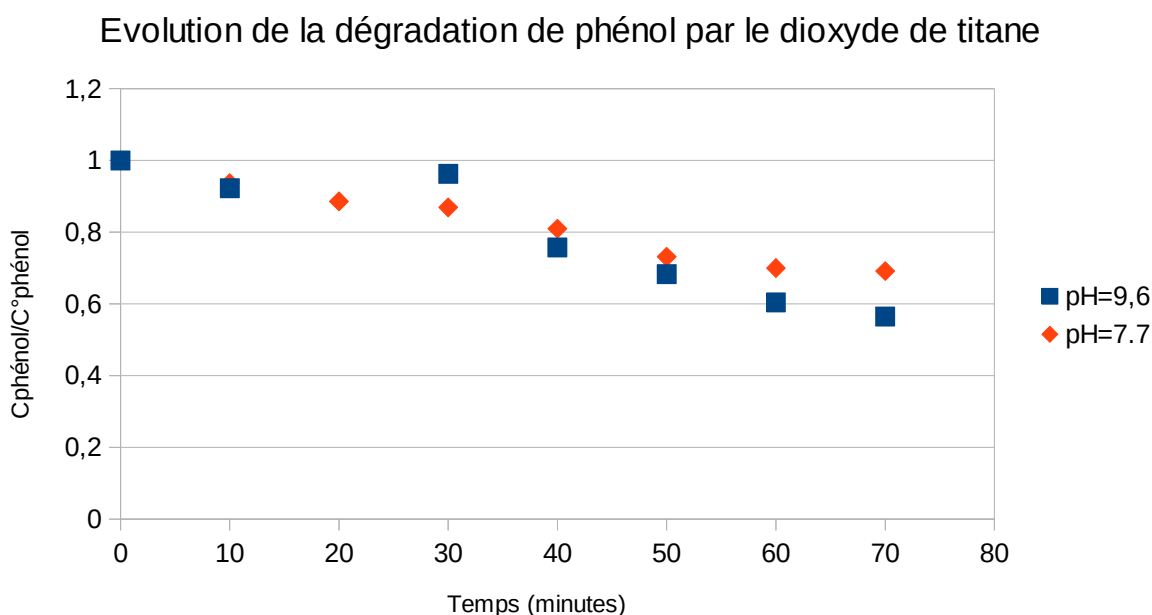


Figure 20: Dégradation du phénol au cours de l'irradiation pour TiO_2

pH	Constante vitesse de dégradation (min^{-1})	Couleur début / couleur fin	Adsorption
9,6	0,00796	Gris / Marron	30%
7,7	0,00579	Gris / Marron	10%

Tableau 4 : Récapitulatif des résultats obtenus pour les irradiations de TiO_2

Le changement de pH n'altère pas beaucoup le phénomène de dégradation du phénol. La seule différence notable entre ces deux manipulations est l'adsorption faite lors du repos de la solution. La basicité du milieu permet donc une meilleure adsorption du phénol et visiblement une meilleure dégradation du phénol.

Mais contrairement à l'oxyde de zinc, il ne semble pas y avoir d'implication du borax ou alors une recombinaison trop importante des paires électrons-trous.

On note toutefois la formation du même composé qu'auparavant avec un temps de rétention d'approximativement 1 minute¹² : figure 21

Cependant, il est connu que les produits d'oxydations du dioxyde de titane sont nombreux, mais la résolution de notre appareil HPLC n'a pas permis une séparation nette et précise de tous les produits : figure 22

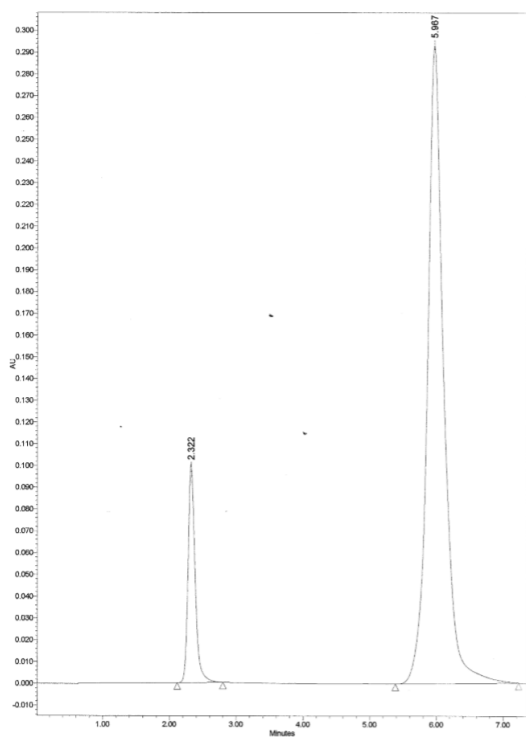


Figure 21: Chromatogramme de l'irradiation du phénol par TiO_2 à $t=0$

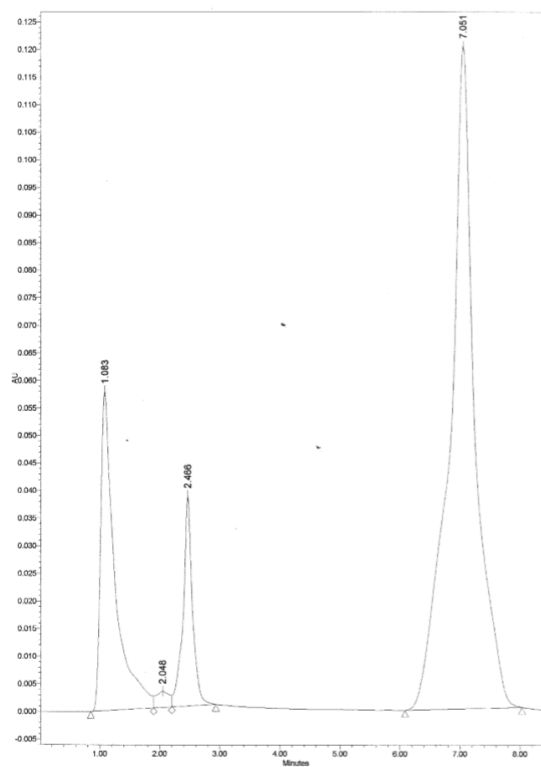


Figure 22: Chromatogramme de l'irradiation du phénol par TiO_2 à $t=1\text{h}$

Tableau récapitulatifs des résultats

Type	Composé utilisé	pH	Greffe	Constante de vitesse de dégradation (min ⁻¹)	Couleur début / Couleur fin	Adsorption après une heure au noir
Photo-sensibilisateur	Rose Bengale	9,6	Homogène	0,0124	Rose/Rose pâle	0 %
		9,6	Silice	0,0077	Rose/Rose foncé	10 %
		9,6	Latex	0,0116	Rose/Rose pâle	15 %
	Anthraquinone	9,6	Homogène	0,0032	Transparent / Jaune pâle	0 %
		9,6	Silice	0,00285	Transparent / Jaune pâle	60 %
Photo-catalyseur	ZnO	9,6	-	0,0083	Blanc / Jaune	20 %
		8,8	-	0,0173	Blanc / Jaune	20 %
	TiO ₂	9,6	-	0,00796	Gris / Marron	30 %
		7,7	-	0,00579	Gris / Marron	10 %

Pour ce qui concerne les vitesses de dégradation, le Rose Bengale (en phase homogène et greffé sur latex) et l'oxyde de zinc à pH=8,8 possèdent les meilleurs, tandis que l'anthraquinone en phase homogène et greffé sur silice possède les plus basses. Le ZnO dans la solution tampon et le dioxyde de titane dans n'importe quel pH possèdent des vitesses intermédiaires.

La principale différence se fait au niveau de l'adsorption du phénol par nos composés utilisés lors de l'heure passée au noir. En effet, les photo-sensibilisateurs ont une gamme d'adsorption allant de 0 % à 20 % de la concentration de phénol initiale pour le rose Bengale et de 0 à 60 % pour l'anthraquinone. Les photo-catalyseurs ont, quant à eux, un coefficient d'adsorption avoisinant les 30 %.

Conclusion

L'objectif de ce stage était d'élaborer un protocole permettant d'étudier la dégradation d'un polluant organique, le phénol et ensuite de le mettre en œuvre.

Pour ce faire, on a utilisé des irradiations de plusieurs photo-catalyseurs à différents pH, comme le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc ainsi que des irradiations de plusieurs photo-sensibilisateurs comme le rose Bengale ou l'anthraquinone sous différentes phases.

Avec toutes ces analyses, on a montré avec les manipulations sur le rose Bengale que le phénol se dégradait bien lorsque l'on utilise de l'oxygène singulet. On a aussi établi un pourcentage de dégradation du photo-sensibilisateur en phase homogène, qui n'en reste pas moins important puisqu'il avoisine les 34 % pour le rose Bengale. L'étude du greffage du rose Bengale est aussi très intéressante puisqu'on a montré que même avec une très faible quantité de photo-sensibilisateur greffé sur le polymère latex, on obtient des résultats similaires à ceux obtenus en phase homogène : soit une phase où il n'y a que du rose Bengale.

Lors de l'étude comparative entre les deux photo-sensibilisateurs que l'on avait à disposition, on a mis en évidence l'efficacité de l'oxygène singulet sur le phénol. Puisque l'anthraquinone produit moins d'oxygène singulet au profit des autres espèces de ROS, la vitesse de dégradation du polluant s'en est retrouvée diminuée et ceci quelque que soit la phase utilisée. On peut alors affirmer que pour éliminer ce type de polluant organique, l'oxygène singulet reste la meilleure solution.

L'étude des photo-catalyseurs a permis de mettre en évidence leur efficacité, en particulier quand on s'approche du pH_{PZC} pour le cas de ZnO. Ce dernier aurait donc une efficacité un peu plus intéressante de TiO_2 .

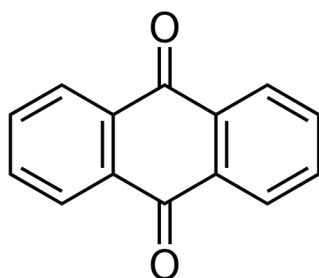
Mais pour toutes ces analyses, on note la formation de plusieurs composés due à la dégradation du phénol durant l'irradiation. Mis à part un composé formé par le rose Bengale qui est la benzoquinone, les autres produits apparents ne sont pas identifiables. Il aurait donc été intéressant de mener les manipulations jusqu'au bout avec l'utilisation de la spectrométrie de masse.

On peut donc se demander si ces composés sont plus toxiques ou non que le phénol. Si c'était le cas, il faudrait d'autres alternatives à ces études, à commencer par l'étude d'autres photo-sensibilisateurs.

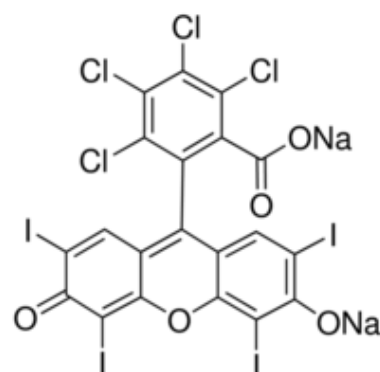
Bibliographie

- [1] *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes 4eme édition* ; Francis Rouessac & Annick Rouessac, édition DUNOD
- [2] *Spectroscopie moléculaire, structure moléculaire et analyse spectrale* ; Emile Biémont, édition de boek
- [3] *Méthodes instrumentales d'analyse chimique et application, méthodes chromatographiques, électrophorèses et méthodes spectrales, 2eme édition* ; Gwenola Burgot & Jean-Louis Burgot, édition Tec&Doc
- [4] *Chemical quenching of singulet oxygen and other reactive oxygen species in water : a reliable method for the determination of quantum yields in photochemical processes ?*; Mickael Le Behec & Thierry Pigot & Sylvie Lacombe, ChemPhotoChem 2018,2, 11p
- [5] *Principes du dosage par étalonnage interne*
[<http://www.biomedicale.parisdescartes.fr/umr8601/IMG/pdf/PrincipesEtalonnageInterne.pdf>]
- [6] *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*, François Zaviska & Patrick Drogui & Guy Mercier & Jean-François Blais [<https://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2009-v22-n4-rseau3478/038330ar/>]
- [7] *Aggregation and disaggregation of ZnO nanoparticles: Influence of pH and adsorption of Suwannee River humic acid*, Fatehah Mohd Amar & Hamidi Abdul Aziz & Serge Stoll
[http://www.researchgate.net/publication/256540632_Aggregation_and_disaggregation_of_ZnO_nanoparticles_Influence_of_pH_and_adsorption_of_Suwannee_River_humic_acid]
- [8] *Point of Zero Charge and Surface Charge Density of TiO₂ in Aqueous Electrolyte Solution as Obtained by Potentiometric Mass Titration*, Laboratory of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Tajana Preocanin & Nikola Kallay 12p
[https://bib.irb.hr/datoteka/257411.CCA_79_2006_95-106_preocanin.pdf]
- [9] *Phot-oxydation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers*, Robert Gerdes & Dieter Wöhrle & Wolfgang Spiller & Gerhard Schneider & Günter Schnurpfeil & Günter Schulz-Ekloff
- [10] *Nouveaux Matériaux pour la photocatalyse dans le visible: de l'élaboration à la mise en œuvre*, thèse de CANTAU Christophe 2006, 284p

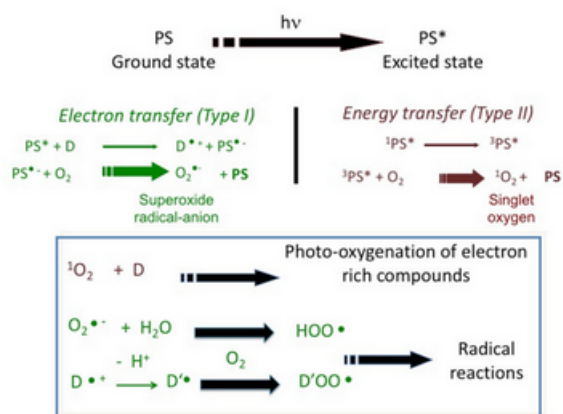
Annexes



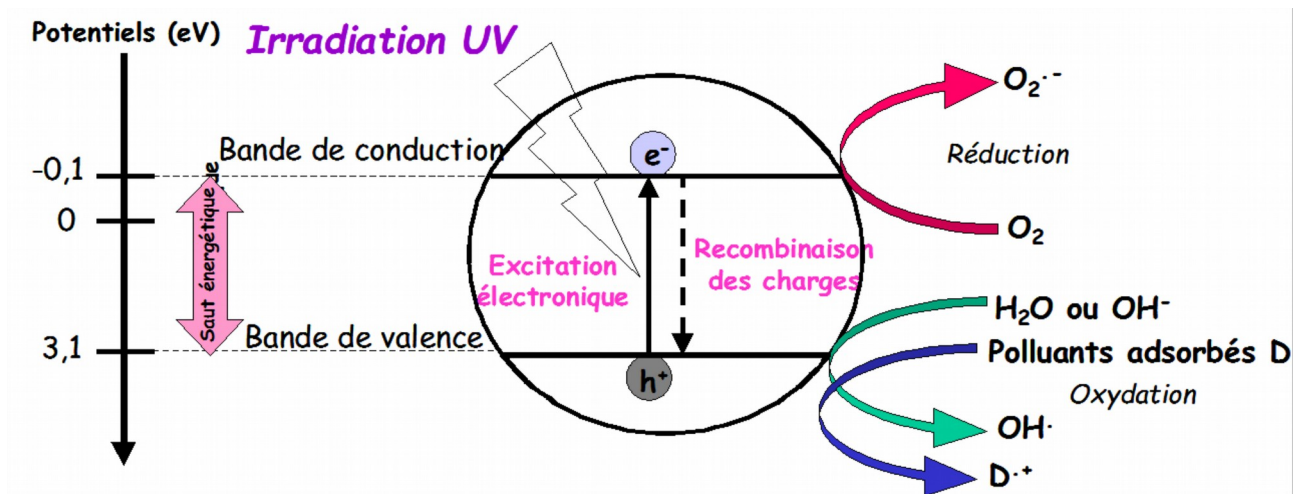
Annexe 1: Représentation de la molécule d'anthraquinone



Annexe 2: Représentation de la molécule Rose Bengale



Annexe 3 : Schéma explicatif des mécanismes de types 1 et 2



Annexe 4: Schéma récapitulatif des paires électrons-trous

Abstract

La pollution des eaux est un problème bien connu et récurrent de notre société. Par conséquent, il est normal que des études et expérimentations soient mises en place pour régler ce problème.

Le but des analyses faites pendant ce stage est donc en adéquation avec cette problématique, puisque qu'elles visent à trouver le meilleur composé pour éliminer un polluant organique d'un mélange. Par le biais de deux sortes de photo-catalyseurs à différents pH : TiO_2 et ZnO ; et de deux photo-sensibilisateurs sous plusieurs phases : Rose Bengale et Anthraquinone, on étudiera les vitesses de dégradation du polluant ainsi que l'état dans lequel est laissé le milieu (coloration de celui-ci de manière significative ou non). Une deuxième étude parallèle visera à déterminer quel composé se forme durant l'irradiation et si celui-ci est néfaste pour le milieu concerné.

Mots clefs : Photo-catalyseur, Photo-sensibilisateur, polluant organique, irradiation, HPLC, Rose Bengale, Anthraquinone, Oxyde de Zinc, Dioxyde de Titane

Water pollution is a well-known and recurring problem in our society today. Therefore, it is normal that studies and experiments are put in place to solve this problem.

The purpose of the analyzes made during this internship are therefore in line with this problem, since they aim to find the best way to eliminate an organic pollutant from a solution under constant irradiation in the ultra violet. Through two types of photocatalyst : ZnO and TiO_2 and two photosensitizer in several phases : Rose Bengale and Anthraquinone, we will study the rate of degradation of the pollutant and the state in which the environment is left (coloring this significantly or not)).

A second study will determine which compound is formed during the irradiation and is dangerous for the environment concerned or not.

Key words : Photocatalyst, Photosensitizer, Organic pollutant, Irradiation, HPLC, Rose bengal, Anthraquinone, Zinc oxide, Titanium dioxide