

Numéro d'ordre :

UNIVERSITÉ DE PROVENCE AIX-MARSEILLE I

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

MENTION SCIENCES

SPÉCIALITÉ: CHIMIE, ENVIRONNEMENT ET SANTÉ

PAR

Valérie HÉQUET



**DÉGRADATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET
PHOTOCATALYTIQUE DE L'ATRAZINE:
APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE**

Soutenue le 13/12/96 devant la Commission d'examen:

M.	J. REY	Professeur à l'Université de Provence	Président
M.	B. LEGUBE	Professeur à l'Université de Poitiers	Rapporteur
M.	B. MEUNIER	Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Toulouse	Rapporteur
Mme	C. GONZALEZ	Maître assistant à l'École des Mines d'Alès	
M.	P. SCRIBE	Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Paris VI	
M.	O. THOMAS	Professeur à l'École des Mines d'Alès	
M.	P. LE CLOIREC	Professeur à l'École des Mines de Nantes	Directeur de thèse

**TRAVAUX MENÉS AU
LABORATOIRE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL
ÉCOLE DES MINES D'ALÈS**

G 13432

SOMMAIRE

3	INTRODUCTION
5	I-SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE
5	I-1-INTRODUCTION
6	I-2-GENERALITES SUR LES S-TRIAZINES
6	I-2-1-CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHEMIQUES
8	I-2-2-UTILISATION
9	I-2-3-IMPACT SUR LE MILIEU NATUREL
13	I-3-EVOLUTION PHYSICO-CHEMIQUE DES S-TRIAZINES DANS LE MILIEU NATUREL
13	I-3-1-HYDROLYSE
14	I-3-2-PHOTOLYSE SOLAIRE
15	I-3-3-BIODEGRADATION
16	I-4-EXEMPLES DE TRAITEMENTS DES EAUX CONTAMINEES PAR LES TRIAZINES
16	I-4-1-ADSORPTION
16	I-4-1-1-FILTRATION SUR SABLE
16	I-4-1-2-CHARBON ACTIF
17	I-4-2-BIOELIMINATION
18	I-4-3-OXYDATION
18	I-4-3-1-CHLORE ET BIOXYDE DE CHLORE
18	I-4-3-2-OZONE
18	I-4-3-2-1-Generalites
18	I-4-3-2-2-Mode d'action radicalaire
19	I-4-3-2-3-Mecanismes de degradation envisages
20	I-4-3-2-4-Exemples de mise en application
20	I-4-3-2-4-1-Ozonation en filiere de traitement
20	I-4-3-2-4-2-Couplage O_3/H_2O_2
22	I-5-PHOTOTRANSFORMATION
22	I-5-1-PRINCIPE DE BASE DE LA PHOTOCHEMIE
23	I-5-1-1-ABSORPTION DE LA LUMIERE
23	I-5-1-1-1-Relation de Beer-Lambert
23	I-5-1-1-2-Lumiere et energie d'excitation
24	I-5-1-2-ETATS ELECTRONIQUEMENT EXCITES

I-5-1-3-PROCESSUS PHOTOPHYSIQUES DE DÉSACTIVATION.....	25
I-5-1-4-PROCESSUS PHOTOCIMIQUES DE DÉSACTIVATION.....	26
I-5-1-5-ASPECT CINÉTIQUE.....	27
I-5-1-6-CONCLUSION.....	27
I-5-2-REPRODUCTION DU RAYONNEMENT SOLAIRE ET LAMPES POLYCHROMATIQUES.....	28
I-5-2-1-LAMPES À ARC À VAPEUR DE MERCURE.....	29
I-5-2-2-LAMPES À ARC À GAZ RARE.....	30
I-5-2-2-1-Lampes à arc au xénon.....	30
I-5-2-2-2-Lampes à arc au xénon-mercure.....	30
I-5-2-3-LAMPES À ARC À VAPEUR DE SODIUM.....	30
I-5-3-APPLICATIONS EN TRAITEMENT DES EAUX.....	30
I-6-CONCLUSION.....	31

II-DÉFINITION DES OUTILS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES..... 33

II-1-RÉACTEURS D'ÉTUDE: DESCRIPTION ET MODES D'UTILISATION.....	34
II-1-1-LAMPE D'IRRADIATION DE TYPE SOLAIRE.....	34
II-1-2-RÉACTEUR UV-VISIBLE.....	36
II-1-3-PRÉPARATION GÉNÉRALE DES MILIEUX D'ÉTUDES.....	37
II-2-MÉTHODES ANALYTIQUES.....	38
II-2-1-OBJECTIFS.....	38
II-2-2-CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE.....	39
II-2-3-CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE.....	40
II-2-3-1-PRÉCONCENTRATION ET PURIFICATION DES ÉCHANTILLONS AVANT ANALYSE.....	40
II-2-3-1-1-Extraction sur cartouche C-18.....	41
II-2-3-1-1-1-Mode opératoire.....	41
II-2-3-1-1-2-Rendement d'extraction.....	41
II-2-3-1-2-Extraction sur cartouche de carbone graphitisé.....	41
II-2-3-1-2-1-Volume de percée.....	42
II-2-3-1-2-2-Mode d'élution.....	43
II-2-3-1-2-3-Conclusion: mode opératoire retenu.....	44
II-2-3-2-CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES.....	46
II-2-3-2-1-Objectif.....	46
II-2-3-2-2-Conditions chromatographiques retenues.....	46

II-2-4 CONCLUSION.....	48
II-3-APPROCHE METHODOLOGIQUE EXPERIMENTALE.....	48
II-3-1-OBJECTIFS.....	48
II-3-2-ORIGINES DES PLANS D'EXPERIENCES.....	49
II-3-3-1-CONSTRUCTION DU PLAN D'EXPERIENCES A DEUX NIVEAUX.....	49
II-3-3-1-1-Organisation des essais.....	49
II-3-3-1-2-Choix des réponses.....	50
II-3-3-1-2-1-Etude cinétique.....	50
II-3-3-1-2-2-Taux de conversion.....	51
II-3-3-1-2-3-Représentation de la réponse choisie.....	51
II-3-3-1-3-Modélisation du domaine expérimental.....	51
II-3-3-2-DIFFÉRENTES NOTIONS.....	52
II-3-3-2-1-Effet d'un facteur.....	52
II-3-2-1-2-Effet significatif.....	52
II-3-4-APPLICATION D'UN PLAN 2 ³ A L'HYDROLYSE DE L'ATRAZINE.....	52
II-3-4-1-PROBLÉMATIQUE.....	52
II-3-4-2-EXPERIENCES PRELIMINAIRES.....	53
II-3-4-3-APPROCHE METHODOLOGIQUE.....	54
II-3-4-4-MATERIELS ET METHODES.....	54
II-3-4-4-1-Echantillons de l'étude préliminaire.....	54
II-3-4-4-2-Echantillons pour les plans d'expériences.....	54
II-3-4-5-RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	56
II-3-4-5-1-Domaine expérimental à pH acide.....	56
II-3-4-5-1-1-Cinétiques de dégradation.....	56
II-3-4-5-1-2-Exploitation par le plan d'expériences.....	57
II-3-4-5-2-Domaine expérimental à pH basique.....	60
II-3-4-5-2-1-Cinétiques de dégradation.....	60
II-3-4-5-2-2-Exploitation par plan d'expériences.....	61
II-3-4-5-3-Domaine expérimental à pH neutre.....	63
II-3-4-5-3-1-Cinétiques de dégradation.....	63
II-3-4-5-3-2-Exploitation par plan d'expériences.....	64
II-3-4-5-4-Interprétation des influences des paramètres et interactions.....	67
II-3-4-5-4-1-Influences des paramètres.....	67
II-3-4-5-4-2-Influences des interactions.....	67

II-3-4-5-4-3-Diagrammes de réponses	68
II-3-4-5-4-4-Conclusion.....	68
II-4-CONCLUSION.....	69
III-DÉGRADATION	
PHOTOCATALYTIQUE EN	
PRÉSENCE DE DIOXYDE DE	
TITANE.....	71
III-1-COMPORTEMENT DE L'ATRAZINE EN	
PHOTOLYSE DIRECTE.....	71
III-2-UTILISATION DU DIOXYDE DE TITANE EN	
RÉACTIONS PHOTOCHEMIQUES.....	72
III-2-1-GÉNÉRALITÉS SUR LE DIOXYDE DE TITANE	72
III-2-2-PRÉPARATION DU TITANE.....	73
III-2-2-1-TITANE SUPPORTÉ	73
III-2-2-1-1-Exemples de titane supporté par adsorption.....	73
III-2-2-1-1-1-Les zéolites.....	73
III-2-2-1-1-2-Le silica-gel.....	74
III-2-2-1-2-Exemples de titane supporté via une méthode sol-gel.....	74
III-2-2-1-2-1-Principe des méthodes sol-gel.....	74
III-2-2-1-2-2-Supports requis.....	75
III-2-2-2-TITANE EN SUSPENSION.....	76
III-2-2-3-PRÉPARATION RETENUE.....	77
III-2-3-RÉACTIONS DE DÉGRADATION	
PHOTOCATALYTIQUE DE L'ATRAZINE	77
III-2-3-1-FORMATION PHOTOCATALYTIQUE DE RADICAUX	
HYDROXYLES.....	77
III-2-3-2-CINÉTIQUES DE DÉGRADATION DES TRIAZINES.....	79
III-2-3-2-1-Vitesses de dégradation de l'atrazine selon les lampes	
utilisées.....	79
III-2-3-2-2-Systématique appliquée à l'étude cinétique.....	80
III-2-3-3-MÉCANISMES DE DÉGRADATION DES TRIAZINES.....	80
III-2-3-3-1-Chemin réactionnel.....	80
III-2-3-3-2-Stœchiométrie du processus global.....	81
III-2-3-4-FACTEURS INFLUENTS.....	82
III-2-3-5-CONCLUSION.....	84
III-3-PHOTOLYSE SANS CATALYSEUR.....	84

84	III-3-1-IRRADIATIONS SOLAIRES.....
85	III-3-2-PHOTOLYSE DIRECTE EN RÉACTEUR FERMÉ.....
85	III-3-2-1-INFLUENCE DU PH.....
85	III-3-2-1-1-Cinétiques de dégradation selon les pH.....
86	III-3-2-1-2-Dégradation à pH acide.....
87	III-3-2-1-3-Dégradation à pH basique.....
87	III-3-2-1-4-Dégradation à pH neutre.....
88	III-3-2-1-5-Chemin de dégradation proposé en eau ultra-pure.....
90	III-3-2-2-INFLUENCE DU MILIEU AQUEUX.....
90	III-3-2-3-CONCLUSION SUR LA PHOTOLYSE DIRECTE EN RÉACTEUR FERMÉ.....
91	III-3-3-CONCLUSION.....
91	III-4-DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE EN PRÉSENCE DE DIOXYDE DE TITANE
91	III-4-1-COMPORTEMENT EN RÉACTEUR FERMÉ.....
91	III-4-1-1-OBJECTIFS.....
91	III-4-1-2-DOMAINES D'ÉTUDE.....
92	III-4-1-3-CINÉTIQUES DE DÉGRADATION.....
94	III-4-1-4-SCHEMA RÉACTIONNEL.....
96	III-4-1-5-EXPLORATION PAR LE PLAN D'EXPÉRIENCES.....
96	III-4-1-5-1-Étude des réponses.....
97	III-4-1-5-2-Modélisation des réponses.....
97	III-4-1-5-2-1-Calcul des coefficients relatifs à chaque paramètres.....
97	III-4-1-5-2-2-Validité du modèle.....
98	III-4-1-5-3-Influence des paramètres et des interactions.....
98	III-4-1-5-3-1-Analyse des coefficients.....
99	III-4-1-5-3-2-Analyses des réponses.....
99	III-4-1-5-3-3-Interprétation.....
100	III-4-1-5-3-4-Diagramme de réponse.....
101	III-4-1-6-CONCLUSION SUR LA PHOTOCATALYSE DE L'ATRAZINE PAR LE TITANE, EN RÉACTEUR FERMÉ.....
101	III-4-2-COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION DE TYPE SOLAIRE.....
101	III-4-2-1-OBJECTIFS.....
101	III-4-2-2-DOMAINES D'ÉTUDE.....
102	III-4-2-3-DOMAINES EXPÉRIMENTAL A pH ACIDE.....
102	III-4-2-3-1-Cinétiques de dégradation.....
103	III-4-2-3-2-Produits de dégradation.....
105	III-4-2-3-3-Exploitation par plan d'expériences.....

III-4-2-3-3-1- <i>Les réponses étudiées</i>	105
III-4-2-3-3-2- <i>Modélisation des réponses</i>	106
III-4-2-3-4- <i>Interprétation des influences des paramètres et interactions</i>	107
III-4-2-4- <i>DOMAINE EXPÉRIMENTAL A pH BASIQUE</i>	108
III-4-2-4-1- <i>Cinétiques de dégradation</i>	109
III-4-2-3-2- <i>Produits de dégradation</i>	109
III-4-2-4-3- <i>Exploitation par le plan d'expériences</i>	111
III-4-2-4-3-1- <i>Les réponses étudiées</i>	111
III-4-2-4-3-2- <i>Modélisation des réponses</i>	112
III-4-2-4-4- <i>Interprétation des influences des paramètres et interactions</i>	113
III-4-2-5- <i>DOMAINE EXPÉRIMENTAL A pH NEUTRE</i>	114
III-4-2-5-1- <i>Cinétiques de dégradation</i>	114
III-4-2-5-2- <i>Produits de dégradation</i>	115
III-4-2-5-3- <i>Exploitation par plan d'expériences</i>	117
III-4-2-5-3-1- <i>Les réponses étudiées</i>	117
III-4-2-5-3-2- <i>Modélisation des réponses</i>	117
III-4-2-5-4- <i>Interprétation des influences des paramètres et interactions</i>	121
III-4-2-6- <i>INTERPRÉTATION DES INFLUENCES SUR L'ENSEMBLE DES TROIS DOMAINES</i>	123
III-4-2-6-1- <i>Analyse sur l'ensemble des domaines</i>	123
III-4-2-6-2- <i>Diagrammes de réponses</i>	124
III-4-2-7- <i>MÉCANISMES RÉACTIONNELS</i>	125
III-4-2-8- <i>CONCLUSION SUR LA PHOTOCATALYSE PAR IRRADIATION SOLAIRE</i>	127
III-4-3- <i>CONCLUSION SUR L'EMPLOI DU DIOXYDE DE TITANE</i>	127

IV-DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE EN PRÉSENCE DE COMPLEXES MÉTALLIQUES..... 129

IV-1- <i>INTÉRÊTS À UTILISER LES COMPLEXES MÉTALLIQUES</i>	129
IV-1-1- <i>SYSTÈME BIOMIMÉTIQUE DU CYTOCHROME P-450</i>	130
IV-1-1-1- <i>LE CYTOCHROME P-450</i>	130

131	IV-1-1-2-SYSTÈMES BIOMIMÉTIQUES DU CYTOCHROME P-450
133	IV-1-2-LES PHOTOSENSIBILISATEURS
133	IV-1-2-1-COMPLEXES MÉTALLIQUES COMME PHOTOSENSIBILISATEURS
133	IV-1-2-2-MÉCANISMES RENCONTRÉS DANS LES RÉACTIONS PHOTOSENSIBILISÉES
133	IV-1-2-2-1-Classification générale des réactions
134	IV-1-2-2-2-Processus primaires et secondaires
135	IV-1-2-2-3-Formation de composés radicalaires
135	IV-1-2-2-4-Notion d'oxydo-réduction dans les mécanismes photosensibilisés
137	IV-1-2-2-5-Représentation synthétique de mécanismes de photosensibilisation
137	IV-2-RECHERCHE DU SYSTÈME CATALYTIQUE
137	IV-2-1-CHOIX DES COMPLEXES MÉTALLIQUES ÉTUDIÉS
138	IV-2-1-1-LES PORPHYRINES DU PÉTRÔLE
138	IV-2-1-1-1-Différents types de porphyrines rencontrées
139	IV-2-1-1-2-Possibilités d'extraction des pétoporphyrines
139	IV-2-1-2-L'HÉMOGLOBINE: TRANSPORTEUR D'OXYGÈNE
140	IV-2-1-3-LA PHTALOCYANINE: COMPLEXE MÉTALLIQUE DE SYNTHÈSE
140	IV-2-2-CATALYSEURS MÉTALLIQUES IMMOBILISÉS SUR SUPPORT SOLIDES
140	IV-2-2-1-AVANTAGES DE L'IMMOBILISATION DES COMPLEXES MÉTALLIQUES
141	IV-2-2-2-SUPPORTS UTILISÉS
142	IV-3-MISE AU POINT EXPÉRIMENTALE DES CATALYSEURS SUPPORTÉS
142	IV-3-1-ADSORPTION SUR LA RÉSINE AMBERLITE
142	IV-3-1-1-SOLUBILISATION DE L'HÈME
143	IV-3-1-2-ADSORPTION SUR LA RÉSINE
143	IV-3-2-OPTIMISATION DE LA QUANTITÉ DE COMPLEXES MÉTALLIQUES SUPPORTÉS
143	IV-3-3-ÉTUDE DE LA SURFACE ADSORBANTE DES PRÉPARATIONS
145	IV-3-3-1-ÉQUILIBRE D'ADSORPTION DE L'ATRAZINE SUR LA RÉSINE AMBERLITE

IV-3-3-2-EFFET DE LA QUANTITÉ D'HÈME SUPPORTÉ SUR LE POUVOIR ADSORBANT DE LA RÉSINE.....	146
IV-3-4-PRÉPARATION DES CATALYSEURS MÉTALLIQUES SUPPORTÉS.....	148
IV-4-ÉTUDE DU SYSTÈME CATALYTIQUE EN RÉACTEUR FERMÉ	148
IV-4-1-RÔLE DE L'OXYGÈNE DISSOUS.....	148
IV-4-1-1-DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE AVEC INSUFFLATION D'HÉLIUM.....	148
IV-4-1-2-DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE AVEC INSUFFLATION D'OXYGÈNE PUR.....	150
IV-4-2-AUTRE COMPOSÉ OXYDANT: PEROXYDE D'HYDROGÈNE.....	150
IV-4-3-EFFET D'UN COMPOSÉ RÉDUCTEUR	152
IV-4-4-CONCLUSION SUR LE SYSTÈME PHOTOCATALYTIQUE.....	153
IV-5-PERFORMANCES DES CATALYSEURS EN RÉACTEUR FERMÉ	154
IV-5-1-CINÉTIQUES DE DÉGRADATION.....	154
IV-5-1-1-ÉTUDE COMPARATIVE DES DEUX COMPLEXES MÉTALLIQUES ET DU DIOXYDE DE TITANE.....	154
IV-5-2-MÉCANISMES DE DÉGRADATION.....	155
IV-5-2-1-CHEMIN RÉACTIONNEL PRÉFÉRENTIEL SELON LE CATALYSEUR.....	155
IV-5-2-1-1-Catalyseur: TiO_2	155
IV-5-2-1-2-Catalyseur: hème supporté.....	157
IV-5-2-1-3-Catalyseur: phtalocyanine supportée.....	157
IV-5-2-2-SIMILITUDES AVEC LES MÉCANISMES BIOMIMÉTIQUES	160
IV-5-3-DÉGRADATION DE L'ACIDE CYANURIQUE.....	160
IV-5-3-1-APPROCHE ENVISAGÉE POUR PRÉVOIR LA COUPURE DU CYCLE.....	160
IV-5-3-2-MÉTHODE D'ANALYSE DES PRODUITS DE DÉGRADATION	161
IV-5-3-3-ETUDE COMPARATIVE DES SYSTÈME CATALYTIQUES	161
IV-5-3-3-1-Irradiation à 185 nm.....	161
IV-5-3-3-2-Catalyseurs: TiO_2 , hème supporté, phtalocyanine supportée.....	162
IV-5-4-STABILITÉ DES PRÉPARATIONS CATALYTIQUES.....	164

IV-6-EFFET DES IRRADIATIONS DE TYPE SOLAIRE SUR LES PRÉPARATIONS CATALYTIQUES	165
IV-7-OPTIMISATION À APPORTER.....	166
IV-8-CONCLUSION SUR LES COMPLEXES MÉTALLIQUES COMME CATALYSEURS.....	167
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	169
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	173
ANNEXES	189