

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
École nationale supérieure d'ingénieurs (Poitiers)
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie et microbiologie de l'eau

Présentée par :
Turki Alkhurajji

Ionisation par faisceau d'électrons de solutions aqueuses de benzènesulfonate et naphthalènesulfonate et sous-produits

Directeur(s) de Thèse :
Nathalie Karpel vel Leitner

Soutenue le 17 avril 2013 devant le jury

Jury :

Président	Bernard Legube	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Rapporteur	Gilles Mailhot	Directeur de recherche CNRS, Institut de chimie de Clermont-Ferrand
Rapporteur	Christian Pétrier	Professeur des Universités, Université Joseph Fourier de Grenoble
Membre	Nathalie Karpel vel Leitner	Directeur de recherche CNRS, Université de Poitiers
Membre	Justine Criquet	Maître de conférences, Université de Lille 1
Membre	Fabien Pellizzari	Docteur, EVHeO, Poitiers

Pour citer cette thèse :

Turki Alkhurajji. *Ionisation par faisceau d'électrons de solutions aqueuses de benzènesulfonate et naphthalènesulfonate et sous-produits* [En ligne]. Thèse Chimie et microbiologie de l'eau. Poitiers : Université de Poitiers, 2013. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

**ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS DE POITIERS
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'ENVIRONNEMENT GAY LUSSAC**

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
(Diplôme national – Arrêté du janvier 2002)

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ET MICROBIOLOGIE DE L'EAU

Par

Turki S. ALKHURAIJI

Maître ès Sciences

**Ionisation par faisceau d'électrons de solutions aqueuses de
benzènesulfonate et naphthalènesulfonate et sous-produits**

Soutenue le 17.04.2013, devant la commission d'examen :

Rapporteur

M. Gilles MAILHOT

Rapporteur

M. Christian PÉTRIER

Examinatrice

Mme. Justine CRIQUET

Examineur

M. Fabien PELLIZZARI

Examineur

M. Bernard LEGUBE

Directrice de Thèse

Mme. Nathalie KARPEL VEL LEITNER

« Ô hommes ! Nous vous avons créés d'un homme et d'une femme, et Nous avons fait de vous des peuples et des nations et des tribus, pour que **vous vous entre-connaissiez** ».^[*]

[*] Le Noble Coran : Verset 13 de la Sourate 49 (les appartements).

« ... et fait de l'**eau** toute chose vivante ».^[**]

[**] Le Noble Coran : Verset 30 de la Sourate 21 (les prophètes).

Dédicace,

Pour mes parents, mes enfants Layan et Khaled, ma sœur Monerah, mes frères, mon oncle Mohammed, mes amis fidèles Khamis ; Ahmed et pour ma femme Jawaher.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), dans l'équipe Chimie de l'Eau et Traitement de l'Eau (CETE, UMR 6008).

Tout d'abord, je tiens tout particulièrement à remercier chaleureusement monsieur Bernard Legube, président du PRES Limousin Poitou-Charentes, pour m'avoir accueilli au sein de son école (École Nationale d'Ingénieurs de Poitiers, ENSIP) en septembre 2007. Personnellement, je n'oublierai jamais cet homme de qualité, de charisme, d'amabilité... Oui c'est bien vous cher M. le professeur Bernard Legube.

Je tiens à exprimer ma chaleureuse reconnaissance envers Mme. Nathalie Karpel Vel Leitner directrice de recherche au CNRS, pour avoir accepté de diriger ces recherches, de les avoir suivies avec intérêt et de m'avoir éclairé par ses remarques avisées. Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour le temps qu'elle a consacré à diriger et corriger cette thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent à monsieur le professeur Gilles Mailhot directeur de recherche au CNRS de l'institut de Chimie de Clermont-Ferrand (Université Blaise Pascal) **et** à monsieur le professeur Christian Pétrier, professeur du laboratoire de rhéologie et procédés (Université Joseph Fourier, Grenoble) pour avoir bien voulu être rapporteurs de ma thèse et d'être présents avec nous le jour de ma soutenance.

Ma reconnaissance va aussi à madame Justine Criquet maître de conférence à l'université de Lille-1, à monsieur le docteur Fabien Pellizzari gérant de la société EVHeO (bureau d'études et d'essais pour les applications environnementales des accélérateurs d'électrons), **je suis** très honoré que monsieur le professeur Bernard Legube ait été le président de ce jury. Je vous remercie pour avoir acceptés de faire partie de ce jury.

Sans doute votre présence avec nous ce jour nécessitera un déplacement, je vous en remercie.

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes de l'équipe CETE ainsi que de la PFE pour leur amitié, les moments agréables passés ensemble (soirées, repas, pauses café, fêtes, ...). Pour moi ces moments sont inoubliables. **Je pense** en particulier au Dr. Sahidou Boukari pour sa disponibilité, sa présence dans le besoin, son assistance pendant l'expérience, son bon pilotage de l'accélérateur d'électrons, au Dr. Fabien Pellizzari, à Mme. Cristina Soïca, à ma voisine de bureau Mlle. Aude Audirac, et au Dr. Bertrand Gombert pour leurs interventions, à Mme. Audrey Allevana pour son aide technique, sa disponibilité immédiate, et à Miss Mass, Mlle. Sylvie Liu pour son aide analytique pour l'analyse CL/SM et au Dr.

Boniface Kokoh, directeur adjoint de l'école doctorale Sciences pour l'Environnement, Gay Lussac. **Je souhaite** remercier le Programme Eaux et Sols (CPER 2007-2013) pour son soutien financier avec les contributions du Conseil Régional Poitou-Charentes, du Conseil Général de la Vienne, de la communauté d'agglomération du Grand Poitiers, du Ministère de la Recherche et de la DRRT, et de l'Europe au travers des fonds FEDER.

Je tiens également à remercier King Abdulaziz City for Science and Technology (KACST, Riyad, Arabie Saoudite) pour la bourse qui m'a été attribuée afin de réaliser mes études en France dont l'étude de la langue française à l'université de Poitiers (CFLE). **Je souhaite** que les relations Franco-Saoudiennes se développent de plus en plus dans tous les domaines dont le domaine scientifique. Mes chers ami(e)s, collègues, chers membres du jury, **j'ai le plaisir** de vous inviter chez moi en Arabie Saoudite (Riyad), une invitation bien sûr qui n'est pas datée ! Vous êtes pour toujours les bienvenus.

Enfin, je souhaite manifester ma profonde gratitude à tous ceux qui ont joué un rôle positif dans la réalisation de mes études en France, en particulier ma femme, Jawaher et mes enfants, Layan et Khaled.

Turki S. ALKHURAJI



RÉSUMÉ

Ce sujet entre dans le cadre de l'étude d'un procédé d'oxydation avancé innovant dans le domaine de la dépollution des eaux, à savoir l'ionisation par faisceau d'électrons (F.É.). Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) et l'électron hydraté (e^-_{aq}) sont les deux espèces majoritaires issues de l'ionisation de solutions aqueuses par un faisceau d'électrons d'intense énergie.

Il a été démontré que la génération des radicaux supplémentaires ; tels que le radical sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) et le radical hydroxyle avec respectivement les réactions radicalaires entre l'ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'électron hydraté, améliore l'efficacité de ce procédé pour la dégradation de polluants organiques en solution aqueuse.

Dans le présent travail, la dégradation et la minéralisation de benzènesulfonate et naphthalènesulfonate de sodium, et d'acide gallique ont été obtenues par irradiation par faisceau d'électrons seul et couplé avec un oxydant ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, H_2O_2). En absence d'oxydant une dose absorbée de 1,5 kGy a été suffisante pour l'élimination totale de ces composés. La présence d'oxydant permet généralement de réduire les doses d'irradiation nécessaires. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en oxydant ou de la dose appliquée a un effet bénéfique vis-à-vis de l'élimination du carbone organique. Cependant, le couplage F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ est plus adapté que le couplage F.É./ H_2O_2 même en présence de constituants inorganiques. Les résultats obtenus soulignent l'importance du rôle du dioxygène dissous lors de l'étape de la minéralisation en vue de favoriser la formation des radicaux organiques ($\text{ROO}\cdot$). Pour chacune des molécules étudiées, des sous-produits d'oxydation résultant de réaction d'hydroxylation et d'ouverture du cycle aromatique ont été identifiés.

Mots clés: radical hydroxyle, radical sulfate, faisceaux d'électrons, oxydation, minéralisation, benzènesulfonate, naphthalènesulfonate, acide gallique.

ABSTRACT

Ionization by electron beam of aqueous solutions of naphthalenesulfonate, benzenesulfonate and by-products

This research belongs to the study of the ionization of aqueous solutions by electron beam (E.B.) as an advanced oxidation process for water treatment.

The hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and hydrated electron (e_{aq}^-) are the two major active species produced from the ionization of aqueous solutions by high energy electron beam. It has been shown that the generation of additional radicals such as the sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and hydroxyl radical from the reaction of persulfate ion ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$) or hydrogen peroxide (H_2O_2) with the hydrated electron, improved the efficiency of this process towards the degradation and mineralization of organic pollutants in aqueous solution.

In the present work, the degradation and mineralization of naphthalenesulfonate, benzenesulfonate and gallic acid were studied by electron beam irradiation alone and coupled with oxidants ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, H_2O_2).

In the absence of oxidant, an absorbed dose of 1.5 kGy leads to total elimination of these pollutants. The presence of added oxidants usually reduces the radiation dose required. In addition, increasing oxidant concentration or applied dose had a beneficial effect towards the organic carbon removal. It was found that coupling E.B./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ has more suitable than E.B./ H_2O_2 even in the presence of inorganic constituents.

The results also highlighted the importance of dissolved oxygen in the system when mineralization is aimed.

For each of the molecules studied, oxidation by-products resulting from hydroxylation and aromatic ring opening were identified.

Key words: hydroxyl radical, sulfate radical, electron beam, oxidation, mineralization, benzenesulfonate, naphthalenesulfonate, gallic acid.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicace	3
Remerciement	4
Résumé	6
Abstract	7
Table des matières	8
Liste des abréviations et symboles	12
Introduction générale	13
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	16
I.1. Les procédés d'oxydation avancés (POAs)	19
I.1.1. Les principaux procédés d'oxydation avancés	19
I.2. Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)	23
I.2.1. Aspect cinétique de la réaction du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)	24
I.2.2. Mode d'action du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)	27
I.2.3. Mode d'action et mécanisme réactionnel de radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$).....	28
I.3. Traitement par rayonnements ionisants : Accélérateurs d'électrons	29
I.3.1. Introduction aux rayonnements ionisants	29
I.3.2. Accélérateurs d'électrons au service de l'environnement	29
I.3.3. Définition et unités	30
I.3.3.1. Énergie des électrons et puissance du faisceau d'électrons.....	30
I.3.3.2. Dose absorbée.....	31
I.3.3.3. Pénétration du faisceau d'électrons dans la matière	31
I.3.4. Utilisations et voies d'applications de rayonnements ionisants.....	31
I.4. La radiolyse de l'eau	32
I.4.1. Mécanisme de la radiolyse de l'eau	32
I.4.2. Production d'espèces actives	34
I.4.3. Paramètres influençant la radiolyse de l'eau	37
I.5. Association de rayonnements ionisants et de réactifs/oxydant	39
I.5.1. Le protoxyde d'azote (N_2O)	39
I.5.2. Le dioxygène (O_2)	40
I.5.3. Ozone (O_3)	42
I.5.4. Catalyseurs solides (TiO_2 , Al_2O_3)	43
I.5.5. Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	43

I.5.6. Ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$)	45
I.6. Production de radicaux à partir du persulfate ($Na_2S_2O_8$)	45
I.6.1. Production du radical sulfate ($SO_4^{\cdot-}$)	47
I.6.2. Stabilité des radicaux sulfate en solution aqueuse.....	50
I.7. Oxydation de différentes classes de composés organiques par les radicaux sulfate.....	51
I.7.1. Oxydation des colorants	51
I.7.2. Oxydation de composés phytosanitaires et triazines	52
I.7.3. Oxydation des perturbateurs endocriniens, pharmaceutiques et antibiotiques.....	53
I.7.4. Mode d'action des radicaux sulfate sur différents groupements fonctionnels.....	54
I.7.4.1. Oxydation des composés alcooliques, carboxyliques et alcènes	54
I.7.4.2. Oxydation des composés aromatiques	56
I.7.5. Approche cinétique de la réaction des radicaux sulfate avec des composés organiques et inorganiques.....	62
I.8. Utilisation et réactivité des molécules étudiées	63
I.8.1. 2-naphthalènesulfonate de sodium et ses dérivés (2-NS)	63
I.8.2. Benzènesulfonate de sodium (Na-BS)	69
I.8.3. Acide gallique (AG)	73
I.9. Conclusion partielle	80
CHAPITRE II: MÉTHODES ANALYTIQUES ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX	81
II.1. Préparation des solutions	83
II.2. Dispositif expérimental	83
II.2.1. Accélérateur d'électrons	83
II.2.2. Circuit hydraulique	86
II.2.3. Protocole multi-passages	87
II.3. Méthodes analytiques	87
II.3.1. Analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)	87
II.3.2. Analyse par Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse (CL/SM)	88
II.3.3. Analyse par Chromatographie Ionique (CI) (Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^-)... ..	89
II.3.4. Cas particulier de l'analyse d'ion sulfate (SO_4^{2-}) en présence des ions persulfate ($S_2O_8^{2-}$).....	89
II.3.5. Analyse du Carbone Organique Total (COT)	90
II.3.6. Mesure par Spectroscopie UV-Visible	90
II.3.7. Mesure du pH et de la concentration en dioxygène dissous	90

II.3.8. Dosage des ions persulfate ($S_2O_8^{2-}$)	90
II.3.9. Dosage du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	91
• Introduction aux résultats expérimentaux	93
A. Irradiation d'une solution aqueuse de persulfate de sodium	93
B. Irradiation d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène	96
CHAPITRE III: DÉGRADATION DU 2-NAPHTHALÈNESULFONATE DE SODIUM (2-NS) EN MILIEUX AQUEUX	99
III.1. Évolution de la concentration de 2-NS et de la concentration en oxydant.....	101
III.1.1. Comparaison des systèmes (F.É. seul, F.É. / $S_2O_8^{2-}$, F.É. / H_2O_2)	101
III.1.2. Effet de l'aération (bullage par air) sur l'oxydation du 2-NS.....	104
III.1.3. Évolution de la concentration en dioxygène dissous et du pH.....	105
III.1.4. Évolution de la concentration d'oxydant ($S_2O_8^{2-}$, H_2O_2)	107
III.2. Évolution des sous-produits.....	108
III.2.1. Évolution du spectre UV.....	108
III.2.2. Évolution de la concentration en carbone organique dissous (COD)	109
III.2.3. Évolution de la formation des ions sulfate (SO_4^{2-}).....	112
III.3. Identification des sous-produits intermédiaires	116
III.4. Influence de la concentration d'oxydant	124
III.5. Influence de la présence de constituant inorganique avec et sans oxydant.....	127
III.5.1. Eau de distribution.....	127
III.5.2. Influence des ions nitrate (NO_3^-).....	133
III.5.3. Influence des ions bromure (Br^-).....	136
III.5.4. Influence des ions bicarbonate (HCO_3^-) dans le système F.É./ $S_2O_8^{2-}$	139
III.6. Conclusion partielle	142
CHAPITRE IV : DÉGRADATION DU BENZÈNESULFONATE DE SODIUM (Na-BS) EN MILIEU AQUEUX	144
IV.1. Évolution de la concentration du Na-BS et de la concentration en oxydant	146
IV.1.1. Comparaison des systèmes (F.É. seul ; F.É. / $S_2O_8^{2-}$; F.É. / H_2O_2 ; F.É./ O_2 pur).....	146
IV.1.2. Évolution de la concentration en dioxygène dissous et du pH	149
IV.1.3. Évolution de la concentration d'oxydant ($S_2O_8^{2-}$, H_2O_2).....	150
IV.2. Évolution des sous-produits	151
IV.2.1. Évolution du spectre UV	151
IV.2.2. Évolution de la concentration en carbone organique dissous (COD)	152
IV.2.3. Évolution de la formation des ions sulfate (SO_4^{2-}).....	154

IV.2.4. Évolution des sous-produits intermédiaires	156
IV.3. Influence de la concentration d'oxydant	158
IV.4. Conclusion partielle	162
CHAPITRE V : DÉGRADATION DE L'ACIDE GALLIQUE (AG) EN MILIEU	163
AQUEUX	
V.1. Évolution de la concentration en acide gallique	165
V.1.1. Comparaison des systèmes (F.É. seul, F.É. /S ₂ O ₈ ²⁻ , F.É. /H ₂ O ₂).....	165
V.1.2. Effet de la présence ou non de dioxygène dissous dans le système F.É. seul	169
V.2. Évolution des sous-produits	172
V.2.1. Évolution de la concentration en carbone organique dissous (COD)	172
V.2.2. Évolution du spectre UV	175
V.2.3. Identification des sous-produits de réaction	176
V.2.3.1. Identification des sous-produits de réaction en présence de dioxygène dissous...	178
V.2.3.2. Identification des sous-produits de réaction en absence de dioxygène dissous	181
V.3. Effet de différents paramètres en absence d'oxydant	186
V.3.1. Effet de la concentration initiale en acide gallique	186
V.3.2. Effet du pH en absence d'oxydant	187
V.3.3. Effet des ions chlorure en absence d'oxydant	189
V.4. Conclusion partielle	191
CONCLUSION GÉNÉRALE, DISCUSSION ET PERSPECTIVES.....	192
ANNEXE I.....	201
ANNEXE II.....	202
ANNEXE III.....	203
RÉCAPITULATIF DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	205

Liste des abréviations et symboles

AG	Acide gallique
Na-BS	Benzènesulfonate de sodium
2-NS	2-naphthalènesulfonate de sodium
FAO	Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture
AIEA	Agence internationale de l'énergie atomique
SI	Système international
F.É.	Faisceaux d'électrons
Φ	Rendement quantique
λ	Longueur d'onde
min	minute
s	Seconde
TiO ₂	Dioxyde de titane
UV	Ultraviolet
Å	Ångström
POAs	Procédés d'oxydation avancés
\cdot OH	Radical hydroxyle
SO ₄ ^{-•}	Radical sulfate
E°	Potentiel standard d'oxydoréduction
ϵ	Coefficient d'absorption molaire
AG ⁻	Ion galate
S ₂ O ₈ ²⁻	Ion persulfate
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
COT	Carbone organique total
COD	Carbone organique dissous
G _{value}	Rendement radiolytique
N ₂ O	Protoxyde d'azote
Gy	Gray
kWh	Kilowattheure
MeV	Million électron volt
P	puissance
É	Énergie
Gy	Gray
μ M	Micro molaire
CLHP	Chromatographie Liquide Haute Performance
CL/SM	Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse
k	Constante cinétique
Q	débit
D _{90%}	Dose nécessaire à éliminer 90 % de polluant
CI	Chromatographie ionique
K _{ow}	Coefficient de partage octanol/eau
M ³	Mètre cube
S.P.	Sous-produits
F.É. seul	Irradiation par faisceau d'électrons seul
F.É./S ₂ O ₈ ²⁻	Irradiation par faisceau d'électrons en présence d'ion S ₂ O ₈ ²⁻
F.É./H ₂ O ₂	Irradiation par faisceau d'électrons en présence H ₂ O ₂
F.É./air où airé	Irradiation par faisceau d'électrons avec l'introduction de l'air
LD ₅₀	Dose létale par voie orale
nSv/h	Nano sievert par heure
m/z	Masse-sur-charge
M Ω .cm ⁻¹	Mégohm par centimètre

Introduction Générale

L'eau est un élément essentiel et indispensable à la vie. 70 % de la surface de la terre en est recouvert. Bien que l'eau soit un élément recyclable, l'énorme croissance démographique mondiale, l'industrialisation, l'urbanisation et la demande de la consommation humaine intensive en eau, sont des facteurs qui sont à l'origine de l'apparition d'une crise mondiale de l'approvisionnement en eau. Selon l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), la demande mondiale en eau double tous les 21 ans. Les eaux usées ainsi que les eaux issues de l'activité industrielle contiennent des polluants chimiques tels que les polluants organiques (phénols, composés halogénés, aromatiques sulfonés,...), les métaux lourds, les résidus pétrochimiques, les perturbateurs endocriniens, les colorants, les pesticides, les composés pharmaceutiques ou les détergents. De plus, le rejet des eaux usées et des boues donne lieu à la contamination microbiologique de l'eau.

Face à ce problème majeur, des solutions existent pour traiter les effluents, en particulier issus de l'industrie, mais cela nécessite des technologies efficaces et viables pour éliminer les polluants toxiques. Il s'agit des procédés d'oxydation avancés (POAs), tels que l'Ozonation, la Photolyse, le procédé Fenton qui sont générateurs d'espèces réactives vis-à-vis des polluants organiques comme le radical hydroxyle. Les rayonnements ionisants font partie des procédés d'oxydation avancés adéquats et pourraient être envisagés pour traiter ce type d'effluent. Les radicaux initiés par la pénétration des rayonnements ionisants dans le milieu aqueux pollué peuvent efficacement éliminer les polluants organiques ou les transformer en substances relativement moins nocives et facilement biodégradables. De plus, la réduction des micro-organismes et pathogènes (désinfection) est réalisable avec cette technologie.

L'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers possède au sein de l'équipe Eaux, Géochimie, Santé une source d'irradiation unique en Europe, destinée au traitement de l'eau à l'échelle pilote pour la recherche fondamentale et appliquée. Il s'agit d'un Accélérateur d'Électrons de type Van De Graff.

La Radiolyse de l'eau engendrée par le passage d'un faisceau d'électrons issu de cet appareil (Accélérateur d'Électrons) produit simultanément et en particulier deux espèces réactives. L'une de ces deux espèces est un agent réducteur puissant, l'électron hydraté (e^-_{aq}), ce qui constitue la particularité de ce procédé. L'autre espèce est le radical hydroxyle ($\cdot OH$) qui possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le dichlore (Cl_2), le dioxyde de chlore (ClO_2), l'ozone (O_3).

L'ajout de persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (Brevet de Karpel Vel Leitner et Catastini, 2007) ou de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans la solution à traiter par faisceaux d'électrons conduit à la génération d'une nouvelle espèce radicalaire puissante, le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$, et à l'augmentation de la concentration du radical hydroxyle respectivement par les réactions de ces oxydants avec l'électron hydraté produit lors de la radiolyse de l'eau. Cette formation de radicaux supplémentaires explique l'amélioration observée de l'efficacité de ce procédé.

Notre objectif a donc été de démontrer l'intérêt d'utiliser les couplages oxydants/accélérateur d'électrons en tant que source d'espèces radicalaires pouvant éliminer les polluants organiques en milieu aqueux, et en particulier trois molécules retrouvées dans le milieu environnemental, 2-naphthalènesulfonate de sodium, benzenesulfonate de sodium et l'acide gallique.

Ce mémoire s'articule en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des procédés d'oxydation avancés (POAs) caractérisés par la production et la réactivité du radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$). Ce chapitre contient de plus une introduction aux rayonnements ionisants et à la notion de radiolyse de l'eau. L'association de ces rayonnements ionisants et d'oxydants sera aussi présentée. La formation et la réactivité du radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) constitueront un paragraphe de ce chapitre. Le deuxième chapitre présente l'ensemble des dispositifs et protocoles expérimentaux utilisés lors de cette étude.

En ce qui concerne nos résultats expérimentaux, ils sont présentés dans les trois chapitres suivants :

Les troisième et quatrième chapitres décrivent les résultats obtenus lors de l'élimination et la minéralisation par faisceaux d'électrons de deux composés aromatiques qui représentent les composés aromatiques sulfonés (2-naphthalènesulfonate de sodium, 2-NS ; benzenesulfonate de sodium, Na-BS). L'impact de l'ajout d'oxydant dans la solution à irradier est aussi étudié, de même que l'influence de quelques paramètres chimiques (concentrations initiales d'oxydant, concentration en composé inorganique*, aération). Un mécanisme réactionnel de la dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium et des structures des sous-produits détectés seront proposés.

Le cinquième chapitre a pour objet le traitement de l'acide gallique par faisceaux d'électrons en présence ou non d'oxydant. Ainsi les effets de la variation de la concentration initiale de composé et du pH, ainsi que de la présence ou non de dioxygène dissous, seront décrits et commentés. Enfin, un mécanisme de la dégradation y sera proposé.

Enfin, ce mémoire s'achève par une discussion et conclusion générale et ainsi des perspectives relatant les principaux résultats de cette étude.

* Résultats ne concernant que 2-naphthalènesulfonate de sodium.

CHAPITRE I
Revue Bibliographique

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	16
I.1. Les procédés d'oxydation avancés (POAs)	19
I.1.1. Les principaux procédés d'oxydation avancés	19
I.2. Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)	23
I.2.1. Aspect cinétique de la réaction du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)	24
I.2.2. Mode d'action du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)	27
I.2.3. Mode d'action et mécanisme réactionnel de radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)	28
I.3. Traitement par rayonnements ionisants : Accélérateurs d'électrons	29
I.3.1. Introduction aux rayonnements ionisants	29
I.3.2. Accélérateurs d'électrons au service de l'environnement	29
I.3.3. Définition et unités	30
I.3.3.1. Énergie des électrons et puissance du faisceau d'électrons	30
I.3.3.2. Dose absorbée	31
I.3.3.3. Pénétration du faisceau d'électrons dans la matière	31
I.3.4. Utilisations et voies d'applications de rayonnements ionisants	31
I.4. La radiolyse de l'eau	32
I.4.1. Mécanisme de la radiolyse de l'eau	32
I.4.2. Production d'espèces actives	34
I.4.3. Paramètres influençant la radiolyse de l'eau	37
I.5. Association de rayonnements ionisants et de réactifs/oxydant	39
I.5.1. Le protoxyde d'azote (N_2O)	39
I.5.2. Le dioxygène (O_2)	40
I.5.3. Ozone (O_3)	42
I.5.4. Catalyseurs solides (TiO_2 , Al_2O_3)	43
I.5.5. Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	43
I.5.6. Ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)	45
I.6. Production de radicaux à partir du persulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	45
I.6.1. Production du radical sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)	47
I.6.2. Stabilité des radicaux sulfate en solution aqueuse	50
I.7. Oxydation de différentes classes de composés organiques par les radicaux sulfate	51
I.7.1. Oxydation des colorants	51
I.7.2. Oxydation de composés phytosanitaires et triazines	52
I.7.3. Oxydation des perturbateurs endocriniens, pharmaceutiques et antibiotiques	53

I.7.4. Mode d'action des radicaux sulfate sur différents groupements fonctionnels.....	54
I.7.4.1. Oxydation des composés alcooliques, carboxyliques et alcènes	54
I.7.4.2. Oxydation des composés aromatiques	56
I.7.5. Approche cinétique de la réaction des radicaux sulfate avec des composés organiques et inorganiques.....	62
I.8. Utilisation et réactivité des molécules étudiées	63
I.8.1. 2-naphthalènesulfonate de sodium et ses dérivés (2-NS)	63
I.8.2. Benzènesulfonate de sodium (Na-BS)	69
I.8.3. Acide gallique (AG)	73
I.9. Conclusion partielle	80

I.1. Les procédés d'oxydation avancés (POAs)

Diverses technologies de dépollution des eaux ont été développées au cours de ces dernières années. Parmi ces technologies on trouve les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs). Ces procédés font l'objet de beaucoup de recherches scientifiques pour les appliquer à l'échelle industrielle.

Le concept des procédés d'oxydation avancés a été mis en place par Glaze et al. (1987) comme un procédé qui mène à la génération de radicaux libres fortement réactives vis-à-vis de polluants organiques. Ces procédés (POAs) peuvent permettre l'élimination et l'oxydation de polluants organiques difficiles à traiter par les voies de traitements classiques, telles que, par exemple la boue activée et la bio-filtration. En plus de cela, ces procédés permettent la désinfection de l'eau par l'élimination des bactéries et virus (Kim et al., 2007 ; Gehringer et al., 2003 ; Basfar et Abdel Rehim, 2002). L'une de ces espèces radicalaires puissantes formée lors de l'application de ce procédé est principalement le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$). Ce radical possède la capacité d'oxyder de façon non-sélective la quasi-totalité des polluants organiques rencontrés pendant le traitement de l'eau avec des constantes cinétiques de réaction très élevées (Andreozzi et al., 1999).

I.1.1. Les principaux procédés d'oxydation avancés

Quel que soit le procédé d'oxydation utilisé, l'ensemble des POAs a le même objectif, il s'agit de la génération d'espèces radicalaires très réactives dont le radical hydroxyle. La littérature cite plusieurs procédés par lesquels la production du radical hydroxyle peut avoir lieu. Cependant, les POAs peuvent être classés en tenant compte de la phase dans laquelle le procédé se déroule. Par conséquent, des procédés homogènes et hétérogènes peuvent être différenciés. Néanmoins, l'efficacité de ces procédés peut être influencée par de nombreux paramètres, tels que la charge des polluants organiques présents dans le milieu à traiter, la concentration en oxydant, le pH, la température, l'absorbance UV,... etc. Le tableau I.1. présente les principaux procédés d'oxydation avancés générant le radical hydroxyle, ainsi qu'une brève description de chaque procédé sera présentée.

Tableau I.1. : Principaux procédés d'oxydation avancés

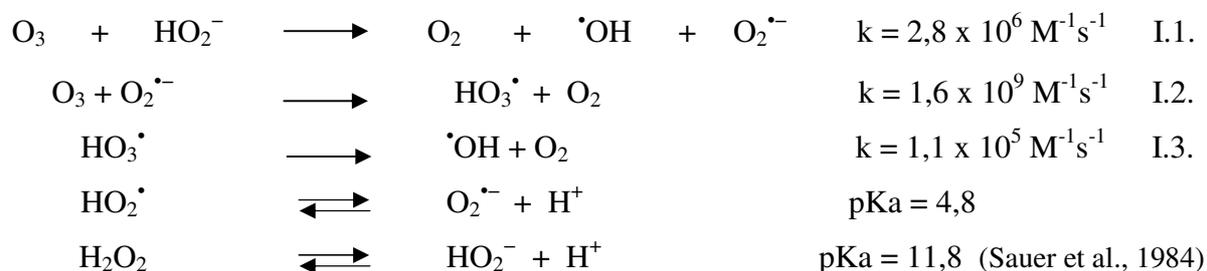
	Phase	
	Homogène	Hétérogène
Procédé	H ₂ O ₂ /Fe ⁺⁺ (réactif Fenton)	TiO ₂ /UV (Photocatalyse)
	Fe ⁺⁺ / H ₂ O ₂ /UV (Photo Fenton)	TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /O ₃	TiO ₂ /UV/O ₃
	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /Catalyseur
	O ₃ /UV	
	Sonochimique	
	Électrochimique	
	Radiolyse	

• Ozonation

L'ozone (O₃) est un agent oxydant très puissant ($E^{\circ} (O_3/O_2) = 2,07 \text{ V}$, ESH). Il est capable de réagir avec des polluants organiques en milieux aqueux par deux voies, soit par attaque électrophile (voie directe) très sélective sur les liaisons insaturées des composés aromatiques ou des alcènes, ou par des réactions radicalaires (principalement par les radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$, voie indirecte) (Hoigné et Bader, 1979). Généralement, dans des solutions acides (pH < 4) la voie directe est prédominante et au-delà de pH 10, c'est la voie indirecte qui est majoritaire. À pH neutre les deux voies peuvent être présentes (Stahelin et Hoigné, 1983).

• Couplage O₃/H₂O₂ (Péroxonation)

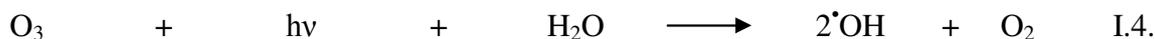
Ce procédé repose sur l'accélération de la décomposition d'ozone en milieu aqueux afin d'augmenter la quantité de radical $\cdot\text{OH}$ produite (réaction I.1. à I.3.) (Stahelin et Hoigné, 1982).



• Couplage O₃/UV (photolyse de l'ozone)

Fondamentalement, la présence d'ozone dissous dans une solution à traiter absorbe les radiations UV avec un maximum d'absorption à 254 nm. Cette photolyse de l'ozone conduit à

la formation des radicaux hydroxyle (réaction I.4.) (Peyton et Glaze, 1988).



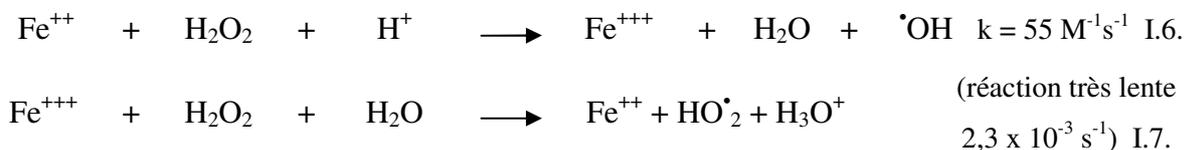
• **Couplage UV/H₂O₂ (photolyse de H₂O₂)**

L'irradiation par ultraviolet (200 à 300 nm) d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) provoque une coupure homolytique de la liaison oxygène-oxygène (O—O) de la molécule H₂O₂. En conséquence, la formation des radicaux hydroxyle se produit selon la réaction I.5. La vitesse de production des radicaux hydroxyle dépend de plusieurs facteurs tels que la température, le pH, la concentration en peroxyde d'hydrogène et les caractéristiques de la lampe UV (Gottschalk et al., 2000).



• **Couplage Fe⁺⁺/ H₂O₂ (Réaction de Fenton)**

La réaction de Fenton est un procédé d'oxydation avancé catalytique homogène qui est constitué de la combinaison d'un réactif oxydant (peroxyde d'hydrogène) et d'un catalyseur (généralement le fer ferreux, Fe⁺⁺) pour produire à pH acide des radicaux hydroxyle (réaction I.6.). Néanmoins, l'oxydation du peroxyde d'hydrogène par le fer ferreux conduit à la formation de fer ferrique (Fe⁺⁺⁺) qui peut également oxyder le peroxyde d'hydrogène pour former le radical hydroperoxyde (HO[•]₂) et réduire le fer ferrique (Fe⁺⁺⁺) en fer ferreux (Fe⁺⁺). Ceci conduit à la propagation de la décomposition de peroxyde d'hydrogène (réaction I.7.). La réaction de Fenton a été découverte en 1894 par H. J. H. Fenton.



• **Couplage Fe⁺⁺/ H₂O₂/UV (Photo-Fenton)**

Le couplage du procédé Fenton (Fe⁺⁺/H₂O₂) à une source d'irradiation (rayonnement UV) augmente considérablement la concentration des radicaux hydroxyle dans les milieux à traiter par la photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) (réaction I.5.), ainsi que par la régénération des ions Fe⁺⁺ par photolyse des ions Fe⁺⁺⁺. En effet, l'irradiation UV possède un

double intérêt, la décomposition de peroxyde d'hydrogène et la régénération de fer ferreux (Fe^{++}), réaction I.8. (Pignatello, 1992).



• Couplage TiO_2/UV (Photocatalyse hétérogène)

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancé basé sur l'irradiation UV d'un catalyseur en général semi-conducteur (TiO_2 , ZnO , ...). Ce procédé se base sur la photo-excitation d'un semi-conducteur comme le dioxyde de titane (TiO_2). Cette excitation photonique conduit à la création d'une paire électron-trou résultant du passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. La formation des paires électron-trou entraîne, pour le dioxyde de titane, les réactions I.9. et I.10. (Ollis et Al-Ekabi, 1993).



Le dioxyde de titane (TiO_2) semble être le catalyseur le mieux adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser et peu coûteux (EPA 1998/625/R-98/004). De plus, l'amélioration de l'efficacité de ce procédé peut être effectuée par le couplage du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), ou l'introduction d'ozone dans le système ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$).

• Procédé d'oxydation sonochimique (Sonolyse)

En milieu aqueux, l'irradiation par des ultrasons à haute fréquence (onde sonore de fréquence de 15 kHz à 3 MHz) conduit au phénomène de cavitation, ceci provoque plusieurs transformations physiques et chimiques de la solution à traiter, dont la génération de radicaux libres comme $\cdot\text{OH}$, $\text{O}^{\cdot-}$ et HO_2^\bullet (Henglein, 1987) formés par la rupture homolytique de la molécule d'eau ou de dioxygène dissous. Ainsi, lors du phénomène de cavitation l'oxydation ou l'élimination de polluant organique peut se faire de deux manières différentes : (1) par les radicaux libres générés ou (2) par pyrolyse (décomposition thermochimique).

• Procédé d'oxydation électrochimique

L'oxydation par le procédé électrochimique présente l'avantage de pouvoir générer le radical hydroxyle et de réagir sur le polluant organique de deux manières différentes ; soit

directement par oxydation anodique, qui se base sur la génération du radical $\cdot\text{OH}$ qui est absorbé par la surface de l'électrode par l'oxydation de l'eau sur une anode de haute surtension de dioxygène, comme les oxydes métalliques (SnO_2 , Pt, PbO_2) (réaction I.11.), ou soit indirectement par la réaction de Fenton (électro-Fenton) qui se base sur la production en continu (*in situ*) de peroxyde d'hydrogène dans la solution à traiter par la réduction de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée, réaction I.12.



• La radiolyse de l'eau

Nous porterons une attention plus particulière à ce procédé, car c'est par celui-ci que nous avons produit le radical hydroxyle et d'autres espèces réactives que nous évoquerons par la suite. Une brève description de ce procédé est présentée dans la section I.5. de ce chapitre.

I.2. Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)

Le radical hydroxyle est une espèce radicalaire qui possède un très fort pouvoir oxydant par rapport aux autres oxydants classiques utilisés pour le traitement de l'eau (tableau I.2.). En solution acide son potentiel standard d'oxydoréduction (E°) est de 2,8 V (ESH), (équation I.13.). Néanmoins en solution neutre, ce potentiel (E°) est de 1,8 V (équation I.14.) (Buxton et al., 1988). En milieu alcalin fort, les radicaux $\cdot\text{OH}$ existent sous leur forme conjuguée qui est l'anion radical oxygène ($\text{O}^{\cdot-}$) (équation I.15.). Mais pour les pH inférieurs à 7 qui concernent notre étude, on trouve la forme acide ($\cdot\text{OH}$) équation (I.16.) qui prédomine et qui joue un rôle important lors des réactions de transformation dans les processus environnementaux et également dans les procédés d'oxydation avancés (POAs) pour le traitement de l'eau. Il montre une bande d'absorption entre 180 et 240 nm avec un coefficient d'absorption molaire (ϵ) de $500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Buxton et al., 1988). Ainsi, son maximum d'absorption UV dans l'eau a été évalué par Herrmann, (2003) à 235 nm et avec un coefficient d'absorption molaire (ϵ) de $600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La durée de vie du radical hydroxyle est particulièrement courte (Repine et al., 1981 ; Sarma et al., 1996 ; Michael et Hunt, 1973), elle est estimée comme étant inférieure à 70 nanosecondes dans l'eau (Land et Ebert, 1967) et son rayon de diffusion dans l'eau d'environ 20 Å (Haugland, 1996). Le radical $\cdot\text{OH}$ est extrêmement réactif avec la plupart des composés organiques, comme nous pourrons le montrer par la suite.

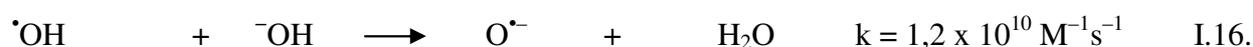


Tableau I.2. Potentiel d'oxydation (électrode standard à hydrogène, ESH) de certains oxydants (Legrini et al., 1993)

Oxydant	E° (V)
Fluore	3,03
Radical hydroxyle	2,8
Oxygène singulet	2,42
Ozone	2,07
Peroxyde d'hydrogène	1,78
Radical perhydroxyle	1,7
Permanganate	1,68
Acide hypobromeux	1,59
Dioxyde de chlore	1,57
Acide hypochloreux	1,49
Acide hypochlorique	1,45
Chlore	1,36
O ₂	1,32
Brome	1,09
Iode	0,54

À titre d'exemple, les radicaux hydroxyle sont produits dans les POAs pour les traitements des eaux contenant des phénols, nitrophénols, colorants, composés pharmaceutiques et perturbateurs endocriniens (Pignatello, 1992 ; Gau et Chang, 1996 ; Casero et al., 1997 ; Brillas et al., 1998 ; Oturan et al., 2000 ; Rivas et al., 2001 ; Goi et Trapido, 2002 ; Guivarch et al., 2003 ; Sánchez-Polo et al., 2009 ; Roshani et Karpel Vel Leitner, 2011). Ce radical peut également être utilisé dans le traitement du gaz (Basfar et al., 2008, Chmielewski et al., 2012).

I.2.1. Aspect cinétique de la réaction avec le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)

La connaissance de la constante cinétique de réaction est indispensable et essentielle pour prévoir l'efficacité des POAs et les taux d'oxydation à appliquer. Selon les bases de données scientifiques, beaucoup de données cinétiques sont disponibles pour les réactions entre le radical hydroxyle et les composés organiques présents dans l'eau (tableaux I.3.1. et I.3.2.). Cependant, certaines constantes cinétiques d'oxydation des polluants organiques avec le

radical $\cdot\text{OH}$ sont manquantes. La vitesse de l'étape initiale de réaction du radical $\cdot\text{OH}$ sur les composés organiques est décrite par une loi de cinétique d'ordre 2 (Equations A, B) (Buxton et al., 1988). La constante cinétique d'ordre 2 (k) est généralement comprise entre 10^7 et $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en solution aqueuse (Buxton et al., 1988 ; Karam et al., 1991). Cependant, la présence des composés inorganiques dans le milieu réactionnel peut modifier ou ralentir la vitesse globale des réactions du radical $\cdot\text{OH}$ avec les composés organiques cibles, comme nous pourrions le voir par la suite.



$$- (d[\cdot\text{OH}]/dt) = k \times [\text{R}] \times [\cdot\text{OH}] \quad (\text{B})$$

Tableaux I.3.1. ; I.3.2. : Constante cinétique de réaction du radical hydroxyle avec des composés organiques en milieux aqueux

Tableau I.3.1. : Composés aliphatiques (Buxton et al., 1988):

Composé organique	Formule Chimique	$k \cdot\text{OH} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
Méthane	CH_4	$1,1 \times 10^8$
Méthanol	CH_3OH	$9,7 \times 10^8$
Méthyle amine	CH_3NH_2	$4,2 \times 10^9$
Diméthyle éther	H_3COCH_3	1×10^9
Acétone	H_3CCOCH_3	$1,1 \times 10^8$
Acétonitrile	H_3CCN	$2,2 \times 10^7$
Acide Acétique	H_3CCOOH	$1,6 \times 10^7$
Acide formique	HCOOH	$1,3 \times 10^8$
Acide citrique	$(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{COH}(\text{COOH})$	5×10^7
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1,9 \times 10^9$
Acide oxalique	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	$1,4 \times 10^6$

Tableau I.3.2. Composés aromatiques :

Composé organique monosubstitué	Substituant	$k \cdot\text{OH} (10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}), \text{Buxton et al. (1988)}$	Composé Organique poly substitué	$k \cdot\text{OH} (10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}), \text{Haag et Yao, (1992)}$
Benzène	-H	7,8	Phthalates	4
Phénol	-OH	14	Tri chlorobenzène	4
Aniline	-NH ₂	15	PCBs	6
Toluène	-CH ₃	3	PAHs	1
Acide benzoïque	-COOH	4,3	Atrazine	2,6
Nitrobenzène	-NO ₂	3,9	Simazine	2,8
Chlorobenzène	-Cl	5,5	Alachlor	7

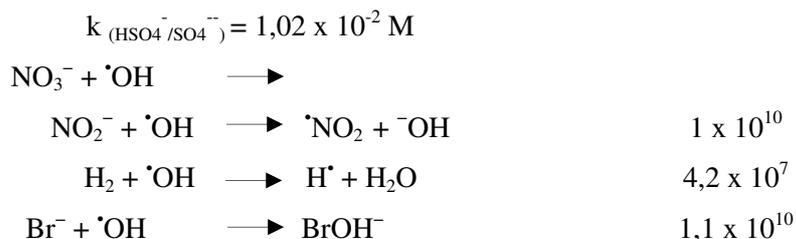
On peut déduire des valeurs de constantes cinétiques de ces deux tableaux (I.3.1. ; I.3.2.) que :

- Le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés aromatiques porteurs de groupements activants (Hydroxyle, -OH ; Amine -NH₂) que sur ceux présentant des groupements désactivants (Nitro, -NO₂ ; Carboxyle -COOH).
- Le radical hydroxyle réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués qu'avec les poly-substitués.
- Le radical hydroxyle a une faible réactivité vis-à-vis des composés aliphatiques tels que les acides carboxyliques qui sont généralement des sous-produits d'oxydation.

Comme indiqué précédemment, la cinétique de réaction des polluants organiques peut être influencée par certains ions présents dans l'eau à traiter, tels que les ions hydrogencarbonate (HCO₃⁻), nitrate (NO₃⁻), bromure (Br⁻), chlorure (Cl⁻), fer ferreux (Fe²⁺), bicarbonate (CO₃²⁻), ainsi que l'accès en concentration en peroxyde d'hydrogène. Leurs effets peuvent s'interpréter par des réactions compétitives avec les radicaux hydroxyle. (Tableau I.4.). Néanmoins, ces réactions radicalaires peuvent conduire à la formation des radicaux inorganiques. Par exemple dans le cas des ions chlorure (Cl⁻) et sulfate (SO₄²⁻), les réactions entre le radical [•]OH et ces ions, forment les radicaux chlorure (Cl[•], Cl₂^{•-}) et sulfate (SO₄^{•-}). De même, la réaction des radicaux hydroxyle avec les ions bicarbonate/carbonate conduit à la formation de radicaux carbonate (CO₃^{•-}) (Buxton et al., 1988). Cela entraîne une diminution de la concentration en radicaux hydroxyle dans le milieu réactionnel sans toutefois générer le radical anion superoxyde (O^{•-}₂). D'un autre côté, la dégradation des polluants organiques dépend de la qualité de l'eau dans laquelle le polluant organique est présent (Cooper et al., 1993 ; Kurucz et al., 1991).

Tableau I.4. : Réaction de compétitions impliquant la consommation de radical [•]OH par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire (Buxton et al., 1988)

Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
HCO ₃ ⁻ + [•] OH → ⁻ OH + HCO ₃ [•]	8,5 x 10 ⁶
CO ₃ ²⁻ + [•] OH → ⁻ OH + CO ₃ ^{•-}	3,9 x 10 ⁸
HPO ₄ ²⁻ + [•] OH →	1,5 x 10 ⁵
H ₂ PO ₄ ⁻ + [•] OH → ⁻ OH + H ₂ PO ₄ [•]	2 x 10 ⁴
Fe ²⁺ + [•] OH → ⁻ OH + Fe ³⁺	3,2 x 10 ⁸
Cl ⁻ + [•] OH → ⁻ OH + Cl [•]	(pH acidifié), 4,3 x 10 ⁹
H ₂ O ₂ + [•] OH → HO ₂ [•] + H ₂ O	2,7 x 10 ⁷
O ₃ + [•] OH → O ₂ + HO ₂ [•]	1,1 x 10 ⁸
HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻ + [•] OH → SO ₄ ^{•-} + H ₂ O/ ⁻ OH	6,5 x 10 ⁵



I.2.2. Mode d'action du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)

L'oxydation de composés organiques (composé initial ou intermédiaire formé) par le radical $\cdot\text{OH}$ comprend trois étapes (Buxton et al., 1988) :

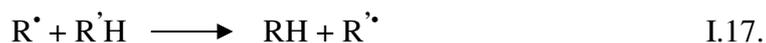
i) Étape d'initiation

Cette étape se déroule selon un des trois mécanismes qui seront détaillés par la suite :

- La formation d'un ou plusieurs radicaux organiques R^\cdot , par addition sur une double liaison ou un cycle aromatique.
- L'arrachement d'un atome d'hydrogène.
- Le transfert d'un électron.

ii) Étape de propagation

Les radicaux R^\cdot formés réagissent avec d'autres molécules organiques ou avec le dioxygène dissous dans la solution (équations I.17. et I.18.).



La décomposition des radicaux organiques ROO^\cdot conduit à des formes oxydées avec ou sans rupture de liaison carbone-carbone, ainsi qu'à la formation de peroxyde d'hydrogène et de radicaux comme les radicaux pyroxyles RO^\cdot et hydroperoxyde ($\text{HO}_2^\cdot / \text{O}_2^{\cdot-}$) (Getoff, 1996; Karpel Vel Leitner et Doré, 1996).

iii) Étape de terminaison

Une étape de terminaison fait intervenir deux radicaux (équations I.19. ; I.18. à I.21.) ou un radical et un oxydant ou un réducteur.



I.2.3. Mode d'action et mécanisme réactionnel du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)

Les radicaux hydroxyle sont de nature électrophile (Oturán et al., 1992 ; Do et Chen, 1993 ; Pratap et Lemley, 1998), c'est pour cela qu'il s'agit d'oxydants non sélectifs qui peuvent réagir suivant trois mécanismes possibles (Buxton et al., 1988):

- **Arrachement d'atome d'hydrogène**

Les radicaux hydroxyle peuvent oxyder les composés organiques par arrachement d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où le dioxygène dissous pourra ensuite réagir. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison Carbone-Hydrogène, équation I.22.



Le radical $\text{R}\cdot$ formé ainsi réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire dissous pour donner le radical peroxy $\text{ROO}\cdot$, conduisant à une séquence de réactions de dégradation qui peut mener ensuite à la minéralisation du polluant organique (RH) (Buxton et al., 1988) équations I.23. et I.24.:



- **Addition électrophile sur une double liaison**

Les radicaux hydroxyle attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes, équation I.25.



Cette réaction conduit à l'hydroxylation des cycles aromatiques, le produit formé étant plus riche en électrons, l'attaque du radical hydroxyle donne souvent lieu à des polyhydroxylation des cycles aromatiques qui sera démontré par la suite de mécanisme de dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium et d'acide gallique.

- **Transfert d'électrons (oxydo-réduction)**

Le radical hydroxyle réagit également par simple transfert d'électron, ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule, équation I.26.



I.3. Traitement par rayonnements ionisants : Accélérateurs d'électrons

I.3.1. Introduction aux rayonnements ionisants

Les rayonnements ionisants, ou la chimie sous rayonnement, se base sur toutes les transformations chimiques générées par l'absorption d'un rayonnement ionisant très intense énergétiquement dans la matière à traverser. Cela provoque le phénomène de radiolyse ou ionisation (acquisition d'une charge négative et/ou positive par un composé ou atome neutre). On peut différencier principalement trois types d'ionisation qui ont une pénétration très significative dans la matière à traverser.

- **Rayonnement Gamma (γ)**

Le rayonnement gamma est une onde électromagnétique similaire aux ondes radio, aux micro-ondes ou aux ondes lumineuses, mais sa longueur d'onde est plus courte, ce qui lui donne une quantité d'énergie très grande. Grâce à cela, le rayonnement gamma a pour effet de traverser les milieux d'une manière importante en ionisant le milieu traversé. Ces rayonnements sont principalement émis par le noyau de Cobalt-60 (Co 60) ou le Cesium-137 (Cs 137).

- **Les rayons X**

Similairement aux rayons γ , les rayonnements X pénètrent aisément dans les milieux à traverser car ils possèdent des énergies proches de celles des rayonnements γ .

- **Le faisceau d'électrons (rayonnement β^-)**

Le faisceau d'électrons (F.É.) est produit à l'aide d'un générateur électrique provenant des électrons accélérés à une très forte énergie (supérieure de 0,5 MeV), à laquelle nous nous intéresserons dans notre étude. Ce procédé, comme nous allons le présenter au cours de ce mémoire, a pour avantage de générer en solution aqueuse autant d'espèces oxydantes (radical hydroxyle) que d'espèces réductrices (électron hydraté). Néanmoins, des rayonnements ionisants peuvent provenir d'atomes radioactifs dont les rayons β et α qui ont des pénétrations assez limitées dans la matière.

I.3.2. Accélérateurs d'électrons au service de l'environnement

Il y a dans le monde, plus de 200 irradiateurs gamma industriels (un des plus récents est celui de GAMMATEC sur le site de Marcoule en France) et plus de 14000 accélérateurs d'électrons. Ils sont utilisés dans le milieu industriel pour des applications telles que la stérilisation, la désinfection, l'irradiation des polymères, le traitement des eaux (Agence

Internationale de l'Énergie Atomique, AIEA, 2007). Durant les dernières décennies, des recherches ont mis en lumière les différents avantages des rayonnements ionisants dans le cadre d'opérations de traitement d'effluents gazeux, liquides (eaux usées urbaines et/ou industrielles) et solides (désinfection de boues de stations d'épuration) ou de potabilisation de l'eau. Il y a un certain nombre de caractéristiques qui en font un procédé adéquat à utiliser pour résoudre les problèmes environnementaux. Ces caractéristiques indiquées plus bas sont* :

1. Des espèces oxydantes et réductrices formées dans des proportions identiques dans les milieux aqueux.
2. Le procédé peut être utilisé simultanément pour la maîtrise des dangers biologiques et chimiques.
3. Le processus est un processus physique et ne nécessite aucun ajout de produits chimiques pouvant être nocifs pour l'environnement.
4. Le processus est rapide, ce qui permet un maximum de flexibilité dans la conception des installations.
5. Les accélérateurs d'électrons ont seulement besoin d'électricité pour fonctionner.
6. Les systèmes sont totalement automatisés pour en faciliter l'opération.

* pour en savoir plus réf. AIEA, 2008.

I.3.3. Définition et unités

Les applications faisant appel aux rayonnements ionisants (cas d'accélérateurs d'électrons), autrement dit la chimie sous rayonnement, possèdent un vocabulaire et des unités particuliers. La suite a pour but de définir les principales unités et termes rencontrés dans cette thèse.

I.3.3.1. Énergie des électrons et puissance du faisceau d'électrons

L'énergie fournie aux électrons accélérés (E) dans le vide (pour éviter les collisions) du tube d'accélérateur d'électrons est mesuré en électron-volt (eV ; keV = 10^3 eV ; MeV = 10^6 eV). L'électron Volt (eV) correspond à l'énergie acquise par un électron accéléré dans le vide par un potentiel de 1 Volt.

$$1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-91} \text{ Joule} ; 1 \text{ Joule} = 6,2418 \times 10^{18} \text{ eV}$$

L'énergie typique d'une liaison moléculaire est de 10^{-21} à 10^{-18} J, ce qui correspond à 0,01 à 10 eV.

La puissance (P_{kW}) d'un faisceau d'électrons (F.É.) exprimée en kiloWatts (kW), est définie par le produit de la valeur du courant du faisceau (I_{mA}) en milli Ampère (mA) et celle de la différence de potentiel (MV) appliquée aux électrons accélérés dans le tube d'accélérateur d'électrons, comme suit :

$$P_{(kW)} = I_{(mA)} \times U_{(MV)}$$

I.3.3.2. Dose absorbée

La définition de la dose absorbée (D_{Gy}), c'est la quantité d'énergie transférée du faisceau d'électrons au matériel irradié par unité de masse. L'unité de la dose absorbée selon le système international (SI) est le Gray (Gy), pour l'eau :

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 100 \text{ rad}^* = 0,278 \times 10^{-3} \text{ kWh/m}^3 = 6,2418 \times 10^{18} \text{ eV/kg} = 6,2418 \times 10^{18} \text{ eV/L}$$

* Le rad est une ancienne unité qui a été remplacé par le Gray (SI) depuis 1986.

I.3.3.3. Pénétration du faisceau d'électrons dans la matière

La pénétration d'électrons dans la matière à irradier est proportionnelle à l'énergie et inversement proportionnelle à la densité de la matière (Getoff, 1996). C'est la formule de base qui décrit la pénétration :

$$\text{Profondeur de pénétration (cm)} = (0,524 \times E^{-0,1337})/\rho$$

$$\text{Ou : } E = \text{Énergie du faisceau (MeV)} ; \rho = \text{Densité (g/cm}^3\text{)}$$

Cette équation s'applique à des énergies supérieures à 1 MeV.

Les accélérateurs d'électrons sont classés en trois catégories en fonction de leur énergie, tableau I.5.:

Tableau I.5. : Catégories d'accélérateurs d'électrons en fonction d'énergie

Catégorie	Énergie
Faible	400 keV – 700 keV
Moyenne	1 MeV – 5 MeV
Haute	5 MeV et plus

I.3.4. Utilisations et voies d'applications des rayonnements ionisants

L'AIEA à travers ses programmes de coopération technique, ses projets de recherche coordonnés, ses consultants et ses réunions techniques régulières, pour objectif de promouvoir l'utilisation des technologies d'irradiation s'attache à démontrer l'efficacité de l'irradiation par rayonnement ionisant qui peut être appliquée à plusieurs domaines, dont* :

L'agroalimentaire : stérilisation et conservation des aliments, désinfection des céréales.

La médecine : stérilisation de matériel médical et pharmaceutique.

L'industrie : réticulation et isolation de câbles électriques, vulcanisation du caoutchouc, fabrication de polymères (plastiques).

L'environnement : dépollution des eaux usées, purification d'eau potable, traitement des boues, décontamination, traitement des gaz.

* pour en savoir plus (Réf. AIEA, 2004, 2005, 2008).

I.4. La radiolyse de l'eau**

Juste après la découverte de la radioactivité en 1896 par Henri Becquerel à Paris, Giesel (1902) a constaté pour la première fois le phénomène de la décomposition de l'eau en oxygène et en hydrogène par l'effet d'un sel de radium. Peu de temps après, à Paris, Debiere (1914) a proposé une hypothèse selon laquelle, la radiolyse de l'eau pure conduit à la formation de radical hydrogène ($\cdot\text{H}$) et de radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$). Cependant, la confirmation de l'apparition d'une autre espèce réductrice issue de la radiolyse de l'eau, l'électron hydraté (e^-_{aq}), a été faite par l'observation de son spectre d'absorption transitoire à 700 nm par Hart et Boag (1962) et Boag et Hart (1963). Bien sûr, il est nécessaire de souligner que la présence de l'électron hydraté a été théoriquement introduite dix ans avant les expériences de Hart et Boag, par Stein (1952), Platzman (1953) ainsi que Weiss (1953 et 1960).

** pour en savoir plus Réfs. (Le Caër, 2011 ; Belloni, 2011 ; Ferradini et Jay-Gerin, 1999)

I.4.1. Mécanisme de la radiolyse de l'eau

10^{-7} s après le passage d'un électron à travers une solution d'eau pure, cela conduit à l'équation globale de la radiolyse de l'eau suivante, équation I.27. (Kurucz et al., 1995) :



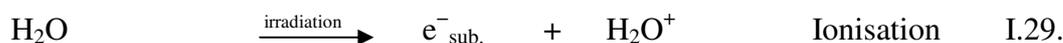
Trois étapes à différentes échelles de temps conduisent à l'équation I.27.:

1. Étape physique.
2. Étape physico-chimique.
3. Étape chimique

1. Étape physique

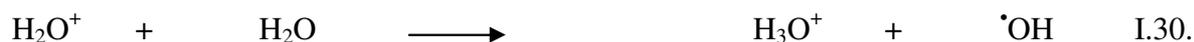
Brièvement, cette étape est un transfert de l'énergie du rayonnement ionisant au milieu à traverser (ici une molécule d'eau). En fonction de l'énergie absorbée, cette étape, qui dure

environ 10^{-15} s, conduit à l'excitation (équation I.28.) et/ou ionisation (équation I.29.) de la molécule d'eau. En plus de la formation de la molécule d'eau excitée et/ou ionisée, l'apparition d'électron de subexcitation électronique ($e^-_{\text{sub.}}$) est remarquée (équation I.29.).



2. Étape physico-chimique

Cette étape implique les espèces précédentes formées au cours de l'étape physique. Elle dure entre 10^{-15} et 10^{-12} s. Elle comprend plusieurs réactions qui conduisent, en particulier à la fin, à la formation d'espèces radicalaires ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, e^-_{aq}) équations I.30. et I.31. L'électron hydraté (e^-_{aq}) est formé par la perte de son énergie par collision lors de son passage dans le milieu, équations I.29. et I.32.



3. Étape chimique

Durant cette étape, la formation d'espèces radicalaires conduit à l'établissement d'un équilibre chimique (hétérogène et homogène) au cours duquel ces espèces radicalaires peuvent se rencontrer et se recombiner localement (zones appelées grappes) pour former (H_2O_2 , H_2 , $\cdot\text{OH}$), équations I.33. , I.34. et I.35.



Après un temps de réaction de 10^{-7} s, le résultat final de la radiolyse de l'eau par ces trois étapes peut être résumé par l'équation I.27. Le schéma I.1. décrit chronologiquement les trois étapes de la radiolyse de l'eau.

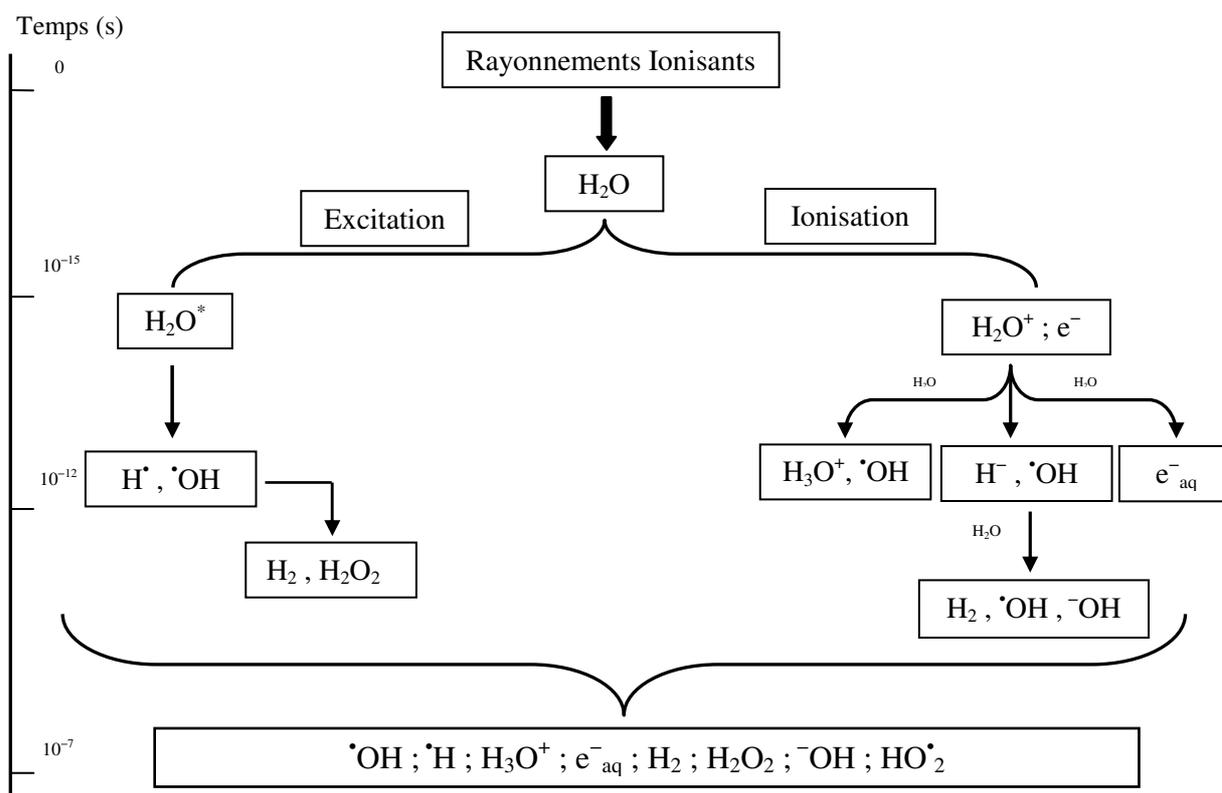


Schéma I.1. Chronologie des principales réactions se produisant au cours des trois étapes de la radiolyse de l'eau

I.4.2. Production d'espèces actives

Le rendement radiolytique (G_{value}) est la quantité d'espèces formées ou détruites par unité d'énergie déposée. L'unité selon le système international (SI) du G_{value} est exprimée en mol/joule. Plus couramment, cette valeur est exprimée en molécules/100 eV (1 molécule/100 eV = $1,036 \times 10^{-7}$ mol/joule). Dans l'eau pure, à pH neutre et à température ambiante, on peut établir les valeurs de rendement radiolytique d'espèces formées (équation I.27.) lors de la radiolyse de l'eau comme présentée dans le tableau I.8.

Tableau I.8. : Rendement radiolytique d'espèces formées lors de la radiolyse de l'eau

Espèces	$\cdot\text{OH}$	e_{aq}^-	$\cdot\text{H}$	H_2O_2	H_2	H_3O^+
G_{value} ($\mu\text{mol}/\text{Joule}$)	0,27	0,26	0,06	0,07	0,045	0,27

D'après le tableau I.8., nous constatons que les deux espèces majoritaires issues de la radiolyse de l'eau qui donnent sa particularité à ce procédé sont le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$, une espèce oxydante très puissante) et l'électron hydraté (e_{aq}^- , une espèce réductrice également très puissante). Ainsi, selon les réactions radicalaires I.37. et I.38. le rendement de ces espèces est le suivant :

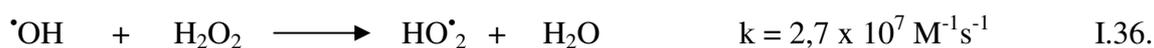
$$G_{(\text{O}_2^{\cdot-})} = G_{(\text{HO}_2^{\cdot})} = G_{(\cdot\text{H})} + G_{(e_{\text{aq}}^-)} = 0,33$$

Parmi les espèces réactives formées lors de la radiolyse de l'eau (tableau I.6.), on trouve principalement trois espèces réactives majoritaires $\cdot\text{OH}$; $\cdot\text{H}$; e^-_{aq} (en gras).

Tableau I.6. : Espèces réactives formées lors de la radiolyse de l'eau

Espèce	Nom
$\cdot\text{OH}$	Radical hydroxyle
$\cdot\text{H}$	Radical hydrogène
e^-_{aq}	Électron hydraté
$\text{HO}_2\cdot$	Radical hydroperoxyde
$\text{O}_2^{\cdot-}$	Radical anion superoxyde
H_3O^+	Cation hydronium
OH^-	Anion hydroxyde
$\text{O}^{\cdot-}$	Radical anion oxyde
$\text{O}_3^{\cdot-}$	Radical anion ozonide
HO_2^-	Anion hydroperoxyde
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène
H_2	Dihydrogène
O_2	dioxygène

Les radicaux $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ peuvent être formés par la réaction radicalaire du radical hydroxyle avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui sont formés lors de la radiolyse de l'eau, réaction I.36. Toutefois, la réaction radicalaire de recombinaison entre deux radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$) pour former le peroxyde d'hydrogène peut être négligée en présence de polluant organique. Elle sera à prendre en compte dans le cas où le polluant organique est en très faible concentration et quand le radical hydroxyle est formé en forte concentration (faisceau d'électrons ou sonication intense ou prolongée) (Cooper et al., 2009).



Néanmoins, en milieu aéré (le dioxygène dissous est en équilibre avec celui de l'atmosphère, $[\text{O}_2]_{\text{dissous}} \approx 230 \mu\text{M}$), les espèces réductrices issues de la radiolyse de l'eau (e^-_{aq} , $\cdot\text{H}$) réagissent rapidement avec le dioxygène dissous, réactions I.37. et I.38.).



Cependant, à pH neutre $\text{HO}_2\cdot$ est déprotoné en formant $\text{O}_2^{\cdot-}$, équation I.39. (Bielski et al., 1985 ; Buxton et al., 1988).



Une liste exhaustive de toutes les réactions radicalaires ayant lieu à partir des espèces générées lors de la radiolyse de l'eau pure est présentée dans le tableau I.7. Ensuite, nous serons amenés à donner une brève définition du rendement radiolytique (G_{value}) et de quelques paramètres pouvant l'influencer.

Tableau I.7. : Récapitulatif des réactions radicalaires ayant lieu à partir de la radiolyse de l'eau pure*

Réactions	Constantes cinétiques (k, M ⁻¹ s ⁻¹)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$4,2 \times 10^7$
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$8,0 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6,0 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,5 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{\cdot-}$	$1,3 \times 10^{10}$
$\cdot\text{OH} + \text{O}^{\cdot-} \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2,0 \times 10^{10}$
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{OH}^-$	$7,5 \times 10^9$
$e^-_{\text{aq}} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	$2,5 \times 10^{10}$
$e^-_{\text{aq}} + e^-_{\text{aq}} \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{H}_2$	$5,5 \times 10^9$
$e^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	$1,1 \times 10^{10}$
$e^-_{\text{aq}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$	$1,9 \times 10^{10}$
$e^-_{\text{aq}} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$	$1,3 \times 10^{10}$
$e^-_{\text{aq}} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}\cdot$	$2,3 \times 10^{10}$
$e^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{OH}^-$	$1,9 \times 10^1$
$e^-_{\text{aq}} + \text{HO}_2^- \rightarrow 2 \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	$3,5 \times 10^9$
$e^-_{\text{aq}} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{OH}^-$	$3,0 \times 10^{10}$
$e^-_{\text{aq}} + \text{O}^{\cdot-} \rightarrow 2 \text{OH}^-$	$2,2 \times 10^{10}$
$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$2,1 \times 10^{10}$
$\text{H}\cdot + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2,0 \times 10^{10}$
$\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$	$7,8 \times 10^9$
$\text{H}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$7,0 \times 10^9$
$\text{H}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^{10}$
$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$	$9,0 \times 10^7$
$\text{H}\cdot + \text{OH}^- \rightarrow e^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$	$2,2 \times 10^7$
$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{OH}$	$1,0 \times 10^1$
$\text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	$1,8 \times 10^6$
$\text{O}^{\cdot-} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{OH}^-$	$4,0 \times 10^8$
$\text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{OH}^-$	$8,0 \times 10^7$
$\text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \times 10^8$
$\text{O}^{\cdot-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^{\cdot-}$	$3,8 \times 10^8$
$\text{O}^{\cdot-} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{O}_2$	$6,0 \times 10^8$
$\text{O}_3^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^{\cdot-}$	$3,0 \times 10^2$
$\text{O}_3^{\cdot-} + \text{H}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}\cdot$	$2,5 \times 10^5$
$\text{O}_3^{\cdot-} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$8,9 \times 10^5$
$\text{O}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \times 10^6$
$\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,7 \times 10^7$
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5$
$\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-}$	$8,0 \times 10^5$
$\text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$4,5 \times 10^{10}$
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^{11}$
$\text{H}^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2,0 \times 10^{10}$

* En gras, principales réactions pouvant avoir lieu. Buxton et al. (1988)

I.4.3. Paramètres influençant la radiolyse de l'eau

Des paramètres tels que le pH, la température, le dioxygène dissous de la solution à irradier, les caractéristiques du rayonnement (transfert d'énergie linéique et le débit de dose) peuvent influencer le rendement radiolytique (G_{value}).

Ci après, on présentera une brève description de l'influence de ces paramètres sur le rendement radiolytique de la radiolyse de l'eau.

• Influence du pH

L'influence de l'acidité sur le rendement radiolytique provient de ce que les ions H^+ réagissent avec l'électron hydraté pour former le radical hydrogène H^\bullet , réaction I.40.



Sur la figure I.1. les différentes courbes obtenues par Spinks et Woods, 1976 relatives au rendement radiolytique des espèces formées en fonction du pH sont y présentées.

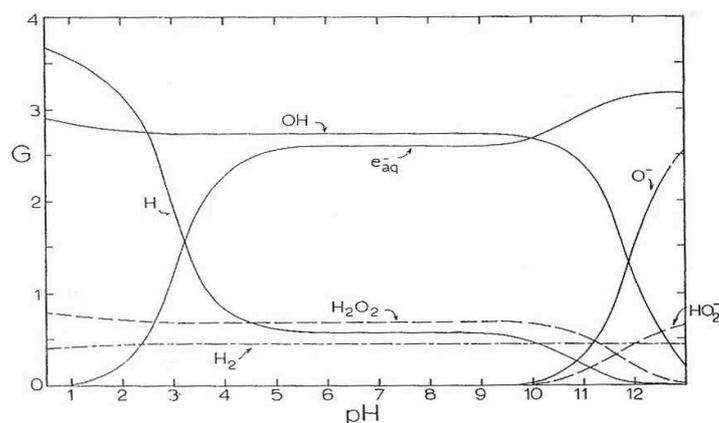


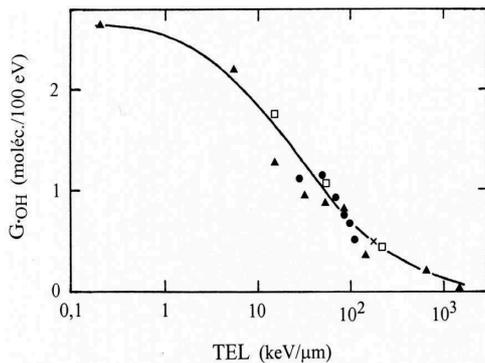
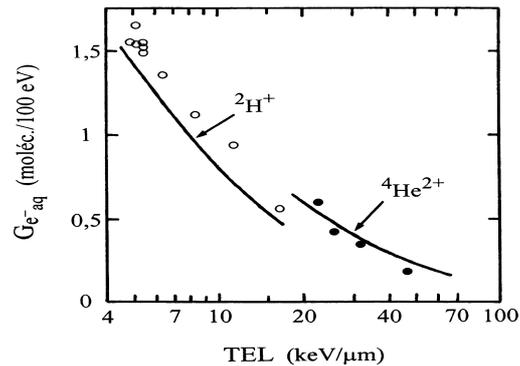
Figure I.1. : Évolution du rendement radiolytique en fonction du pH (Spinks et Woods, 1976)

Par contre, en milieu basique, le radical hydroxyle peut être consommé par sa réaction avec l'anion hydroxyle (OH^-) pour former la base conjuguée ($\text{O}^{\bullet-}$) de radical OH^\bullet , réaction I.16.

• Influence du transfert d'énergie linéique (TEL)

Nous avons brièvement évoqué dans le paragraphe (§ I.3.) qu'un rayonnement intense en énergie transfère son énergie au milieu traversé en perdant progressivement cette énergie. Cela nous conduit donc à évoquer brièvement le phénomène de transfert d'énergie linéique (TEL). Le TEL est donc défini comme la perte d'énergie cinétique dans le milieu par unité de longueur. Le TEL est exprimé généralement en keV/ μm ou J/m. Il est symbolisé par $-dE/dx$.

Lorsque le TEL augmente cela conduit à l'augmentation de rendement radiolytique en produit moléculaire, (H_2O_2 , H_2), puisque ces produits moléculaires proviennent de la recombinaison des radicaux H^\bullet et $^\bullet OH$ entre eux. En conséquence les rendements radiolytiques des radicaux H^\bullet et $^\bullet OH$ et l'électron hydraté diminuent avec l'augmentation du TEL. D'après les figures I.2. et I.3. de Burns et Sims, (1981) et Naleway, (1979) (cité par Ferradini et Jay-Gerin, 1999) le rendement radiolytique d'espèces réactives varie en fonction du TEL.

Figure I.2. : Rendement en $^\bullet OH$ en fonction de TELFigure I.3. : Rendement en e^-_{aq} en fonction de TEL

• Influence de la température

D'après l'étude d'Elliot (1994), se conclut par les résultats présentés dans la figure I.4., le rendement radicalaire augmente avec l'élévation de la température tandis que le rendement moléculaire (H_2O_2) diminue.

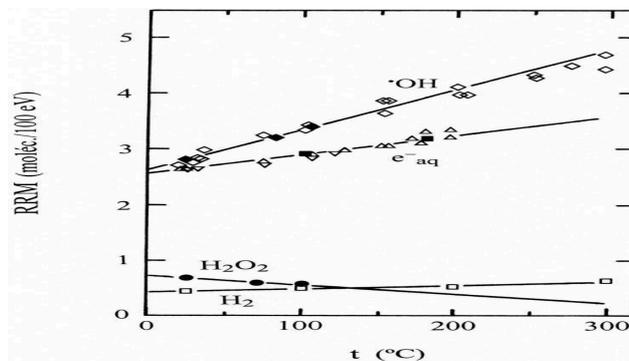


Figure I.4. : Variation en rendement radiolytique en fonction de la température

• Autres paramètres

• Influence du dioxygène dissous

En effet, le dioxygène dissous joue un rôle fondamental dans la radiolyse de l'eau. Sa présence conduit à la consommation d'espèces réductrices (e^-_{aq} , $^\bullet H$) équations I.37. et I.38. Ceci peut ainsi permettre de créer une compétition avec les autres réactions mettant en jeu ces espèces réductrices. Ultérieurement, on présentera son rôle lors de l'oxydation radiolytique d'un des composés envisagés.

• Influence de la concentration en soluté

Comme nous l'avons déjà montré (§ I.3.), un radical X^\bullet issu de la radiolyse de l'eau peut se recombinaison avec un autre radical X^\bullet , équations I.33., I.34. et I.35.

Néanmoins, une concentration élevée d'un soluté R en particulier ($[R] \geq 0,1 \text{ mol/L}$) peut également entrer en compétition avec ces radicaux pour former un produit P, équation I.41.



Lors de ce phénomène, on sera amené à définir le pouvoir de capture de soluté (R) comme le produit de k_{RX} par la concentration en soluté (R). Ce produit s'exprime en s^{-1} et son inverse traduit la durée de vie du radical en présence du soluté. L'augmentation de la concentration en soluté (capture du radical) conduit à une diminution de la concentration de produits moléculaires (H_2O_2 , H_2) formés lors de la radiolyse de l'eau, équations I.33., I.34. et I.35.

I.5. Association de rayonnements ionisants et de réactifs/oxydant

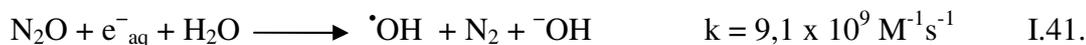
Nous avons vu précédemment que la radiolyse de l'eau génère des espèces radicalaires très réactives vis-à-vis des polluants organiques (espèces réductrices et oxydantes). Ces espèces ont des concentrations approximativement égales. Le fait d'associer des oxydants à la radiolyse de l'eau va engendrer de nouvelles espèces radicalaires ou va augmenter les concentrations des espèces oxydantes existantes, par conversion des espèces réductrices en radicaux hydroxyle ($\bullet OH$) ou d'autre. De plus, les réactions de recombinaison d'espèces actives pourront être limitées.

Cette partie présente les interactions pouvant avoir lieu lors de l'irradiation par rayonnement ionisant en présence d'un oxydant afin d'améliorer l'efficacité du système de radiolyse. Rappelons tout d'abord que l'on considère les radicaux libres $\bullet OH$, H^\bullet , et e^-_{aq} et les molécules H_2O_2 et H_2 comme produits primaires de la radiolyse de l'eau qui sont responsables de la décomposition des polluants organiques notamment le radical hydroxyle. De plus, l'introduction de oxydant pendant la radiolyse peut réduire le coût de traitement comme nous allons le présenter avec les résultats obtenus.

I.5.1. Le protoxyde d'azote (N_2O)

La saturation de la solution à irradier par le protoxyde d'azote (N_2O) augmente la production de radical hydroxyle. En effet, lorsque ce gaz est dissous dans la solution irradiée, il va réagir très rapidement avec l'électron hydraté pour former l'ion radical oxyde ($O^{\bullet -}$) ; cette espèce est

la base conjuguée de radical $\cdot\text{OH}$, et en milieu neutre et acide, ce radical est vite convertie en radical $\cdot\text{OH}$. De plus, le protoxyde d'azote est inerte vis-à-vis des radicaux hydroxyle (Janata et Schuler, 1982; Gehringer et Eschweiler, 2002).



Plusieurs recherches ont été menées sur la dégradation radiolytique des composés organiques en présence de N_2O . Lee et Jeong, 2009, ont étudié la dégradation et la minéralisation de 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) par irradiation gamma. Les résultats obtenus montrent une forte amélioration de l'efficacité du système réactionnel quand le protoxyde d'azote est introduit dans le système, figure I.5.

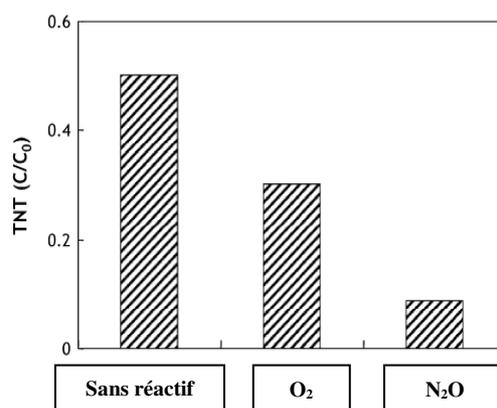


Figure I.5. : Élimination de TNT en présence d' O_2 et N_2O et sans ajout de réactif à 10 kGy ($[\text{TNT}] = 100\text{mg/L}$, pH = neutre) (Lee et Jeong, 2009)

De même, la dégradation quasiment totale de perchloroéthylène (PCE) en présence de N_2O a été étudiée par Gehringer et Eschweiler (2002). L'ajout de protoxyde d'azote permet une meilleure élimination radiolytique de l'atrazine par rapport à l'introduction de dioxygène dissous (Karpel Vel Leitner et al., 1999).

I.5.2. Le dioxygène (O_2)

Le dioxygène dissous (O_2) dans la solution à irradier joue un rôle fondamental dans les réactions issues de la radiolyse de l'eau. Sa concentration dans l'eau en équilibre avec l'air à pression atmosphérique et à température ambiante est d'environ $250 \mu\text{M}$ (Bonét-Maury et Frilley, 1944). En effet, en présence de dioxygène dissous les espèces réductrices (e^-_{aq} et H^\bullet) formées lors de la radiolyse de l'eau réagissent avec le dioxygène dissous pour former

respectivement les radicaux $O^{\bullet-}_2$ (le radical anion superoxyde) et sa forme basique HO^{\bullet}_2 (radical perhydroxyle) (réactions I.37. et I.38.). Ces derniers sont liés entre eux par un équilibre acido-basique dont le pKa est égal à 4,8.

Dans l'eau, ces radicaux ($HO^{\bullet}_2/O^{\bullet-}_2$) ont la capacité de former le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) réactions I.43. et I.44. (Kurucz et al., 1991) :



Le dioxygène dissous (O_2) peut être impliqué dans des réactions avec les radicaux R^{\bullet} issus de la dégradation de polluants organiques pour donner le radical peroxyde RO^{\bullet}_2 , équations I.22. et I.23.

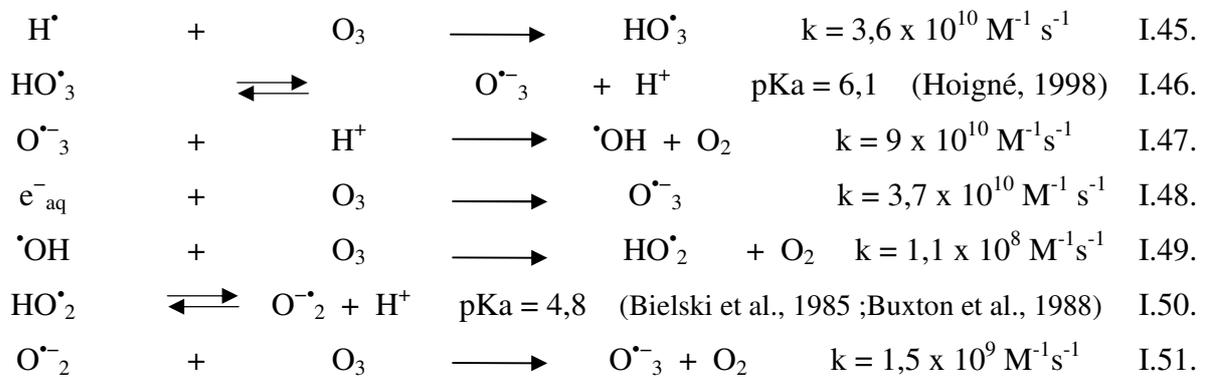
L'influence du dioxygène dissous pendant la radiolyse de l'eau a été rapidement mise en évidence. Beaucoup de recherches ont donc été menées pour démontrer l'effet bénéfique de la présence de dioxygène dissous pendant le traitement radiolytique des polluants organiques surtout vis-à-vis de l'élimination de carbone organique dont notre étude fera la démonstration. Nickelsen et al. (1992) ont observé une diminution de 35 % de la concentration de ces deux espèces (e^-_{aq} et H^{\bullet}) lors de l'irradiation d'une solution aqueuse contenant 3,7 mg/L de dioxygène dissous et pour une dose de 1 kGy. Cet effet du dioxygène dissous pourra être bénéfique dans le cas de la dégradation de polluants réagissant majoritairement avec les radicaux hydroxyle ($^{\bullet}OH$). Le dioxygène dissous, en diminuant la concentration en espèces réductrices (e^-_{aq} , H^{\bullet}), permettra de limiter les réactions de recombinaison qui existent entre les radicaux et d'augmenter la quantité de radical $^{\bullet}OH$ disponible. La minéralisation et la décomposition d'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique ($C_8H_6Cl_2O_3$) ont ainsi été améliorées par l'addition de dioxygène dissous dans le système d'ionisation (Zona et al., 2002). De même, la dégradation et la minéralisation de 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) ont été améliorées par l'addition de dioxygène dissous (Lee et Jeong., 2009). Le plus souvent, l'addition de dioxygène dissous augmente les rendements d'oxydation du soluté, en revanche, il peut parfois les diminuer en jouant un rôle protecteur comme dans le cas de l'acide formique et de l'éthanol (Hart, 1951 ; Baxendale, 1964). Aussi, la dégradation radiolytique d'atrazine n'a pas été favorisée par l'addition de dioxygène dissous (Karpel Vel Leitner et al., 1999). Une attention particulière à l'effet de dioxygène dissous a été accordée lors de cette étude.

I.5.3. Ozone (O₃)

La combinaison avec l'ozone (O₃) avant ou pendant l'irradiation par faisceau d'électrons peut augmenter la concentration du radical hydroxyle (Gehring et Eschweiler, 1996). En effet, l'ozone va convertir les espèces réductrices (e⁻_{aq}, H[•]) en radicaux [•]OH à partir de deux sources de façon simultanées :

- Directement à partir de l'eau à assainir par irradiation par faisceaux d'électrons.
- À partir de la décomposition de l'ozone favorisée par les espèces réductrices formées pendant la radiolyse de l'eau.

Les réactions radicalaires suivantes, présentent les voies possibles conduisant à la formation des radicaux hydroxyle pendant la dégradation radiolytique de l'eau en présence d'ozone:



Ce couplage (O₃/F.É.) a été étudié pour en démontrer l'efficacité. Kubesch et al. (2005) ont étudié la dégradation de catéchol (C₆H₆O₂) par rayonnement ionisant (F.É.), ozone et couplage (O₃/F.É.). L'influence de l'ozonation seule, du faisceau d'électrons et du système O₃/F.É. sur la décomposition de catéchol en fonction de la dose appliquée est présentée sur la figure I.6.

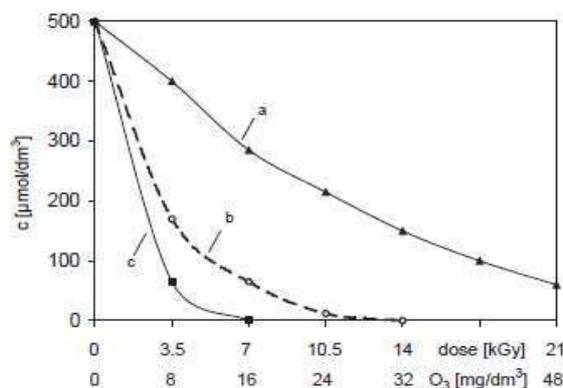


Figure I.6.: Dégradation de 500 µM de Catéchol dans l'eau de distribution de Seibersdorf (Autriche)
(a) O₃ (b) faisceau d'électrons et (c) faisceau d'électrons /O₃ (Kubesch et al., 2005)

De même, l'introduction d'ozone au cours de la décomposition radiolytique de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique ($C_8H_6Cl_2O_3$) conduit à l'augmentation de la dégradation de ce composé organique (Drzewicz et al., 2004). L'efficacité de l'addition ou de l'augmentation de la concentration d'ozone dans le milieu réactionnel, notamment pour la décomposition du trichloroéthylène (C_2HCl_3) (Gehring et al., 1995) ou du peroxychloroéthylène (C_2Cl_4) (Gehring et Eschweiler, 2002) a aussi été démontrée. L'addition d'ozone a également conduit à une augmentation du rendement de la dégradation radiolytique d'atrazine ($C_8H_{14}ClN_5$) (Karpel Vel Leitner et al., 1999). L'avantage majeur de ce couplage réside dans la conversion d'espèces peu actives (radicaux $O_2^{\cdot-}$) en radicaux $\cdot OH$.

I.5.4. Catalyseurs solides (TiO_2 , Al_2O_3)

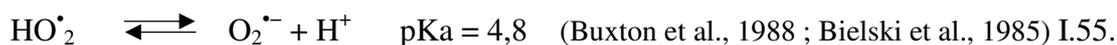
Certaines publications ont signalé que l'ajout de nanoparticules de dioxyde de titane ou de dioxyde d'aluminium (TiO_2 , Al_2O_3) dans la solution avant l'irradiation par rayonnements ionisants améliore la dégradation ou la minéralisation des polluants organiques. D'après Chitose et al., 2003, la minéralisation de phénol (C_6H_6O) par faisceaux d'électrons ou par irradiation- γ ont été bien améliorées en ajoutant du TiO_2 .

De même, l'introduction de TiO_2 ou Al_2O_3 ainsi que la variation de leurs concentrations dans une solution de 4-nitrophenol ($C_6H_5NO_3$) améliore de façon conséquente l'élimination de ce composé et du COT (Follut et Karpel Vel Leitner, 2007). Néanmoins, ces auteurs attribuent cet effet à un phénomène d'adsorption sur ces oxydes. Dans une autre étude de Yang et al. (2007), il a été prouvé que la minéralisation radiolytique de 4-chlorophénol (C_6H_5ClO) a été améliorée par l'ajout/la variation de la concentration de TiO_2 . Cette amélioration serait due à la production d'espèces radicalaires lors de l'irradiation d'une solution aqueuse de TiO_2 , en présence de dioxygène dissous (Low et al., 1991 ; Matthews, 1988 ; Kormann et al., 1991).

I.5.5. Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant bien connu en tant qu'agent d'oxydation efficace vis-à-vis des polluants organiques environnementaux. Il est largement appliqué dans le traitement des eaux usées. Son utilisation est basée sur la formation d'un réactif très puissant ; le radical hydroxyle ($\cdot OH$, $E^0 = 2,8$ V, Huie et al., 1991) par la dissociation du peroxyde d'hydrogène. En revanche, son rendement est assez faible quand il est utilisé seul (Kang et al., 2007). Quand le peroxyde d'hydrogène (accepteur d'électron) est combiné avec l'irradiation par rayonnement ionisant, le peroxyde d'hydrogène peut réagir avec les entités réductrices, telles que l'atome radical d'hydrogène (H^{\cdot}) et/ou l'électron hydraté (e^-_{aq}), qui sont

produites par la radiolyse de l'eau (Buxton et al., 1988) ceci conduisant à la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ réactions I.53. et I.54. En conséquence, il apparaît pertinent de combiner H_2O_2 /rayonnement ionisant dans la décomposition radiolytique des polluants organiques (Kang et al., 2007 ; Wang et al., 2006 ; Hu et Wang, 2007). Néanmoins, un excès de peroxyde d'hydrogène constitue un piège pour les radicaux $\cdot\text{OH}$ en formant le radical perhydroxyle ($\text{HO}_2\cdot$) réaction I.36. (Buxton et al., 1988 ; Choi et al., 2010). De plus, les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent se combiner entre eux, réaction I.21. Beaucoup de recherches ont montré l'existence d'une concentration optimale de peroxyde d'hydrogène pour laquelle la dégradation/minéralisation de composés organiques est maximale (Zele et al., 1998).



L'élimination et la minéralisation radiolytique d'un composé organique persistant et toxique, l'alachlore, par irradiation gamma ont été améliorées par l'addition de peroxyde d'hydrogène (Choi et al., 2010), comme c'est présenté dans la figure I.7.

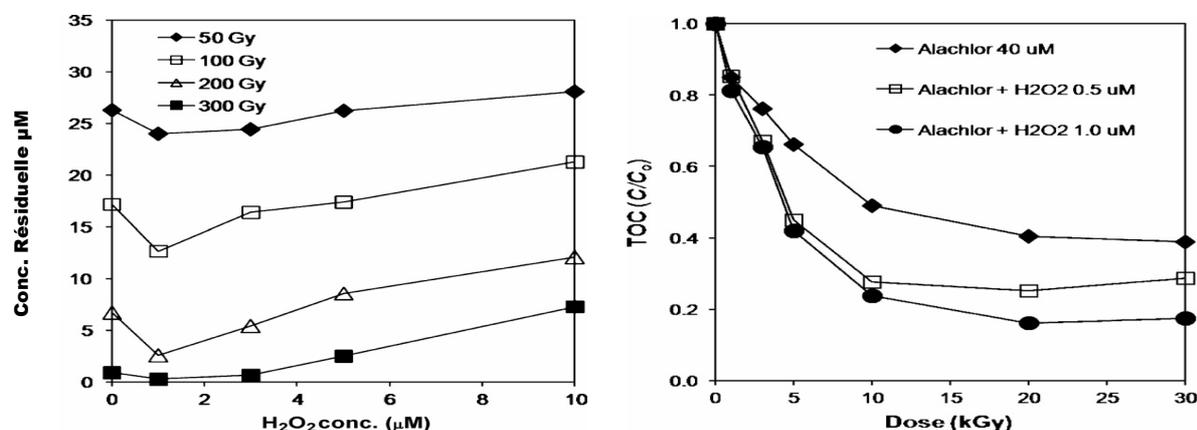


Figure I.7. : Alachlore résiduel et élimination de TOC après irradiation gamma en présence d' H_2O_2 (Choi et al. 2010)

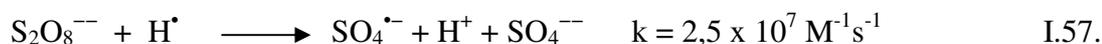
Zele et al. (1998) ont augmenté l'efficacité de la dégradation radiolytique de benzène en ajoutant du peroxyde d'hydrogène.

D'après la littérature, on pourrait conclure que l'optimisation du procédé d'ionisation par addition de peroxyde d'hydrogène pour l'élimination radiolytique des composés organiques est donc possible à condition d'appliquer une concentration de peroxyde d'hydrogène optimale. D'ailleurs, cette concentration optimale peut également apparaître avec tous les

POAs. En revanche, il est important de noter que cette concentration optimale ne semble concerner que certains polluants organiques.

I.5.6. Ion persulfate ($S_2O_8^{--}$)

Un grand nombre de réactions radicalaires impliquent des ions radicalaires inorganiques en vue de la décontamination des eaux polluées par des composés organiques en utilisant les méthodes d'oxydations avancées (POAs) comme générateurs de radicaux libres. Parmi ces radicaux on trouve le radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$, $E^\circ = 2,6$ V, Ebersson, 1987 ; Liang et al., 2007 ; Watts et Teel, 2006 ; Huie et al., 1991 citent 2,4 V). L'irradiation par rayonnements ionisants d'une solution aqueuse d'ions persulfate ($S_2O_8^{--}$) conduit à la formation des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) par la réaction avec l'électron hydraté réaction I.56. (Buxton et al., 1988). Ainsi le radical sulfate peut être formé par la réaction des ions persulfate avec le radical H^\bullet réaction I.57., en sachant que la cinétique de cette réaction est plus lente par rapport à sa réactivité avec l'électron hydraté (Chitose et al., 1999). Cette association de rayonnement ionisant avec cet ion ($F.\dot{E}./S_2O_8^{--}$) sera détaillée par la suite (§ I.7.), et fait l'un des objectifs de nos études.



Des premiers travaux récents ont été réalisés au laboratoire qui ont consisté à étudier la combinaison des ions persulfate sous irradiation par faisceau d'électrons (Criquet 2009 ; Roshani 2010).

De nombreux autres radicaux peuvent également être générés par la radiolyse de l'eau. Parmi les radicaux les plus fréquemment rencontrés à part les radicaux précédents, on cite N_3^\bullet (radical azide), $Cl_2^{\bullet-}$, Cl^\bullet , $Br_2^{\bullet-}$, $(SCN)_2^{\bullet-}$, RS^\bullet (radical thiyle), $COO^{\bullet-}$, NO_2^\bullet , NH_2^\bullet , $PO_4^{\bullet-}$ etc. Il est à noter que la présence de ces radicaux n'améliore pas systématiquement le système d'oxydation.

I.6. Production de radicaux à partir du persulfate ($Na_2S_2O_8$)

Récemment, on note un intérêt croissant pour le persulfate de sodium comme agent oxydant pour traiter une large gamme de contaminants environnementaux. Lorsque le sel de persulfate se dissocie dans l'eau, il forme l'ion persulfate ($S_2O_8^{--}$). Les ions persulfate sont généralement fabriqués sous forme de sodium ($Na_2S_2O_8$), de potassium ($K_2S_2O_8$) et de sels

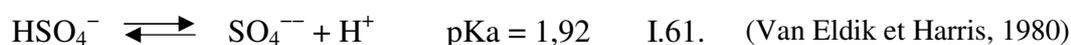
d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈). La forme de sodium est la plus couramment utilisée pour des applications environnementales (Liang et al., 2003). L'ion persulfate est l'oxydant le plus puissant de la famille des composés peroxydés et l'un des plus forts oxydants utilisés dans l'assainissement (Brown et al., 2003 ; Liang et al., 2003). Son potentiel standard de réduction a été évalué à une valeur proche de deux (E° = 2 V, Latimer, 1952) réaction I.58., par rapport à 1,8 V pour le peroxyde d'hydrogène. Ce potentiel est plus élevé que le potentiel redox de l'ion permanganate (MnO₄⁻) E° = 1,7 V, mais légèrement inférieur à celui de l'ozone à 2,07 V. De plus l'ion persulfate est plus stable que le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone. En conséquence l'ion persulfate est un oxydant, actuellement utilisé pour l'oxydation chimique *in situ* (ISCO) pour transformer les contaminants des eaux souterraines ou les contaminants des sols en espèces chimiques moins nocives (Huling et Pivetz, 2006 ; Liang et al., 2003 ; Huang et Huang, 2009).



Les données disponibles sur la constante d'acidité d'ion persulfate (⁻O₃S-O-O-SO₃⁻) sont peu nombreuses. Gupta et Gupta, (1981) indiquent une première constante d'équilibre inférieure à 0,05 (réaction I.59.).



Il est à noter que dans un cas comme celui de la réduction d'ion persulfate dans des solutions aqueuses en absence de soluté, le pH diminue conformément aux équations suivantes (Liang et Lai, 2008).



Le coefficient d'absorption molaire (ε) de l'ion persulfate à 254 nm a été évalué à 20 M⁻¹cm⁻¹ (Mark et al.,1990). L'étude menée par Rickman et Mezyk (2010) met en évidence le spectre d'absorbance du radical sulfate (SO₄^{•-}) avec un maximum d'absorption à 450 nm (figure I.8.). Des résultats similaires ont été trouvés par l'étude menée par Dogliotti et Hayon (1967) qui ont mis en évidence que le spectre d'absorbance du radical sulfate présente un maximum d'absorption à 455 nm avec un coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde de

$460 \pm 25 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Les résultats sont en accord avec ceux obtenus par Chitose et al. (1999) et Manoj et al. (2007).

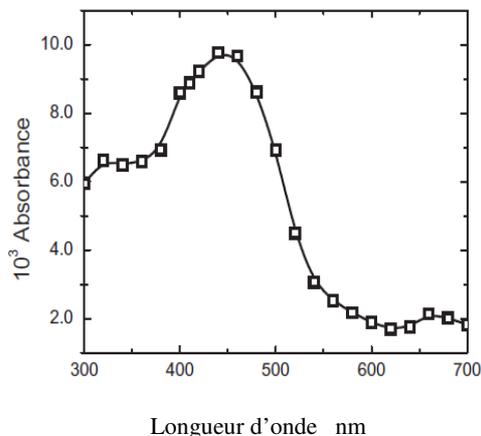
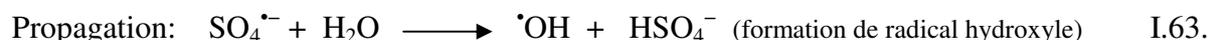


Figure I.8. : Spectre d'absorption du radical sulfate (Rickman et Mezyk, 2010)

I.6.1. Production du radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)

Les réactions des ions persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) avec divers composés organiques et inorganiques ont été étudiées (House, 1962; Berlin, 1986). Des espèces hautement réactives comme le radical sulfate peuvent être produites par activation des ions persulfate via différentes voies d'activation (activation thermique, décomposition par un métal, irradiation par les UV, réaction avec des espèces réductrices, radiolyse, ...). Ce radical pourrait être généré par la scission de la liaison peroxyde de l'ion persulfate $[\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3]^-$. Quand le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est en contact avec des composés organiques, il peut induire une série de réactions radicalaires en chaîne menant à l'oxydation ou la minéralisation du composé organique comme présenté ci-dessous :



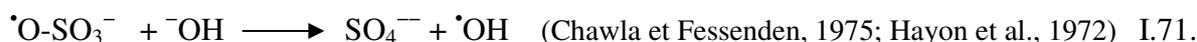
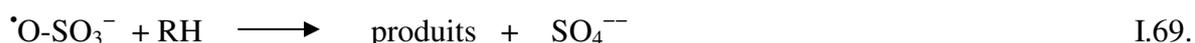
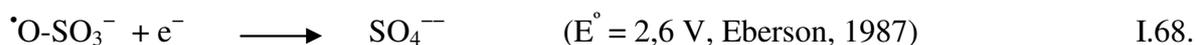
• Activation thermique des ions persulfate

Lorsque les ions persulfate en solution aqueuse sont soumis à une activation thermique (30-100 °C) (Dahmani et al., 2006 ; Liang et Lai, 2008), il en résulte une coupure homolytique de

la liaison entre les deux atomes d'oxygène (O-O) pour former l'ion radical sulfate réaction I.66.):



Kolthoff et Miller (1951) indiquent que l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir la rupture thermique de la liaison O-O par la réaction non catalysée est de 140,2 kJ/mol (33,5 kcal/mol). Suite à une activation thermique, il se produit une chaîne de réactions radicalaires (Bartlett et Cotman, 1949 ; Huang et al. 2002) qui génèrent plusieurs autres molécules oxydantes, dont des radicaux libres organiques, pouvant participer à la dégradation du composé. Shiyang et al. (2009), proposent un mécanisme de la décomposition d'ion persulfate en solution aqueuse en présence de polluant organique, (réactions I.67. à I.72.):



La demi-vie du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est très courte (Banerjee et Konar, 1984). Néanmoins la demi-vie du radical sulfate est supérieure à celle du radical hydroxyle, (Interstate Technology and Regulatory Council, 2005).

• Photolyse d'ion persulfate

Parmi les différents types de combinaisons avec des procédés d'oxydation avancés (POAs), on trouve les procédés photochimiques basés sur l'utilisation des différents oxydants forts, tels H_2O_2 , O_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, associés avec l'irradiation UV. La combinaison $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ est adaptée à la dégradation mais aussi à la minéralisation de polluants organiques dans les milieux aqueux.

La photolyse des ions persulfate conduit à la formation de deux radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (Tsao et Wilmarth, 1959) (réaction I.73.).



• Décomposition d'ion persulfate par un métal

Les métaux sont des activateurs qui permettent d'initier la production du radical sulfate. Dans le cas des métaux de transition (Fe, Co, Ag, Cu,...), notamment les métaux divalents (M^{n+}), l'ion persulfate est activé par un transfert d'électron similaire à la réaction d'initiation Fenton (Watts et Teel, 2005) (réaction I.74.).



• Décomposition de l'ion persulfate lors de la radiolyse de l'eau

Comme nous l'avons cité précédemment, la particularité de la radiolyse de l'eau est la formation à la fois d'espèces réductrices (e^-_{aq} , H^\bullet) et oxydantes ($\bullet OH$, H_2O_2 , $O_2^{\bullet-}/HO_2^\bullet$). L'introduction des ions persulfate pendant la radiolyse de l'eau conduit à la génération d'une nouvelle espèce radicalaire dans le système (le radical sulfate, $SO_4^{\bullet-}$) par la réaction majoritaire entre l'électron hydraté et les ions persulfate et dans une moindre mesure avec le radical H^\bullet (équations I.56. et I.57.) (Criquet et Karpel Vel Leitner, 2011; Buxton et al., 1988). À cause du faible rendement radiolytique du radical H^\bullet et de la constante cinétique de la réaction d'ion persulfate avec le radical H^\bullet , il est donc possible de négliger la participation du radical H^\bullet à la formation du radical sulfate.

• Autres moyens de production du radical sulfate

Le tableau I.9. résume d'autres procédés et composés pouvant générer le radical sulfate.

Le tableau I.9. : Autres moyens de production du radical sulfate

Moyen de formation	Réaction	Référence
Décomposition de (HSO_5^-) par un métal	$Co^{++} + HSO_5^- \longrightarrow Co^{+++} + SO_4^{\bullet-} + HO^-$ $Co^{+++} + HSO_5^- \longrightarrow Co^{++} + SO_5^{\bullet-} + H^+$	Anipsitakis et Dionysiou, 2003
Photolyse de (HSO_5^-)	$^-O_3S-O-OH + hv \longrightarrow ^-O_3SO^\bullet + \bullet OH$	Fernandez et al., 2004 ; Bandala et al., 2007
Photocatalyse (TiO_2 -UV/ $S_2O_8^{--}$)	$TiO_2 \xrightarrow{UV} TiO_2(h^+_{vb}, e^-_{cb})$ $S_2O_8^{--} + e^-_{cb} \longrightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{--}$	Malato et al., 1998
Charbon actif en grains (CAG/ $S_2O_8^{--}$)	$CAG_{surface}-OOH + S_2O_8^{--} \longrightarrow SO_4^{\bullet-} + HSO_4^- + CAG_{surface}-OO^\bullet$	Szymanski, 2008 ; Liang et al., 2009
Radiolyse de SO_4F^-	$SO_4F^- + e^-_{aq} \longrightarrow SO_4^{\bullet-} + F^-$	Klaning et al., 1991
Photolyse de SO_4F^-	$SO_4F^- + hv \longrightarrow SO_4^{\bullet-} + F^\bullet$	
Photolyse de $FeSO_4^+(H_2O)_5$	$FeSO_4^+(H_2O)_5 + hv \longrightarrow Fe^{2+}(H_2O)_5 + SO_4^{\bullet-}$	Benkelberg et Warneck, 1995
Ultrason	$S_2O_8^{--} \xrightarrow{ultrason} SO_4^{\bullet-} + SO_4^{--}$ $SO_4^{\bullet-} + H_2O \longrightarrow \bullet OH + SO_4^{--}$	Chen et Su., 2012 ; Gayathri et al., 2010
Double oxydant ($H_2O_2/S_2O_8^{--}$)	$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$ $HO_2^- + S_2O_8^{--} \longrightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{--} + H^+ + O_2^{\bullet-}$	Watts, 2011

I.6.2. Stabilité des radicaux sulfate en solution aqueuse

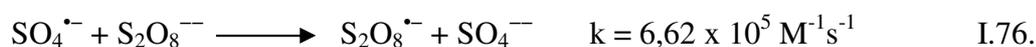
L'activation ou la décomposition d'ion persulfate en solution aqueuse est une étape très importante pour former le radical sulfate. Grâce à sa grande réactivité et sa stabilité le radical sulfate permet aux POAs d'être efficaces pour l'élimination des composés organiques présents dans l'environnement.

Il a été démontré qu'en absence de soluté, la diminution de la concentration du radical sulfate peut être décrite par les réactions suivantes : (1) réaction bimoléculaire, (2) réaction avec l'ion persulfate, (3) réaction avec l'eau (Hayon et al., 1972 ; Neta et al., 1988 ; Schuchmann et Von Sonntag, 1988 ; McElroy et Waygood, 1990 ; Chitose et al., 1999 ; Herrmann et al., 2000):

(1) Réaction bimoléculaire :



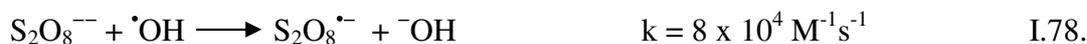
(2) Réaction avec l'ion persulfate :



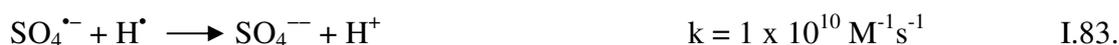
(3) Réaction avec l'eau :



Par suite, d'autres réactions radicalaires peuvent également être considérées (Criquet et Karpel Vel Leitner, 2009) :



Le radical sulfate peut aussi réagir avec les espèces formées lors de la radiolyse d'une solution aqueuse d'ion persulfate (Chitose et al., 1999). Rappelons que le radical HO_2^{\bullet} peut être formé en présence de dioxygène dissous (O_2) par réaction avec les espèces réductrices.



Lorsque le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est utilisé en tant qu'oxydant, il n'accepte qu'un seul électron, ce qui se traduit par la formation d'ion sulfate (Criquet et Karpel Vel Leitner, 2011) réaction I.84.



Quand le milieu est basique (pH > 10,5) la conversion de radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en radical $\cdot\text{OH}$ est totale (Chawla et Fessenden, 1975) réaction I.85.:



La domination de radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ou du radical $\cdot\text{OH}$ en solution dépend du pH. Les deux radicaux ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\cdot\text{OH}$) seraient présents en solution neutre ou alcaline (Bartlett et Cotman, 1949 ; Kolthoff et Miller, 1951 ; Dogliotti et Hayon, 1967). Il est supposé que le radical sulfate domine en solution neutre ou acide (Dogliotti et Hayon, 1967). Liang et al., 2007, citent qu'à pH neutre le radical sulfate a un potentiel de réduction plus élevé que le radical hydroxyle, mais dans des conditions où le pH est acide, les deux radicaux ont des potentiels semblables.

I.7. Oxydation de différentes classes de composés organiques par les radicaux sulfate

Même si la découverte de la capacité des radicaux sulfate à oxyder les polluants organiques environnementaux est récente par rapport au radical hydroxyle, on trouve dans la littérature beaucoup de recherches et de travaux scientifiques ayant pour objet l'impact de l'addition d'ion persulfate dans le système réactionnel dans le but d'oxyder et d'éliminer les polluants organiques présents dans notre environnement par le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ formé.

I.7.1. Oxydation des colorants

Le rejet des eaux usées contenant une forte concentration en colorants est un problème bien connu. Parmi les divers procédés et les combinaisons des POAs, l'activation d'ion persulfate pour former le radical sulfate a été démontrée comme étant adaptée à la dégradation des composés colorés. D'après les recherches menées par Neppolian et al. (2003), le pourcentage de dégradation du colorant jaune acide 17 ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Na}_2\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2$) augmente avec l'augmentation de la concentration d'ion persulfate dans le système d'oxydation par photocatalyse. Le pourcentage de dégradation de ce colorant en présence d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ atteint 98 % alors que son pourcentage d'élimination a été de 84 % en absence d'ion persulfate. Une autre étude récente démontre d'une manière claire l'efficacité du couplage $\text{S}_2\text{O}_8^{--}/\text{UV}$ sur un colorant azoïque difficilement biodégradable (orange acide 7, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$). Les résultats obtenus lors de cette étude montrent que la photolyse de ce colorant en présence d'ion persulfate

augmente sa biodégradabilité et diminue sa toxicité (Kusic et al., 2011). D'après l'étude récente de Yang et al. (2011) l'élimination du même composé organique (orange acide 7) par le radical sulfate activé par le charbon actif montre que la combinaison charbon actif/S₂O₈²⁻ a un impact très important sur l'élimination de ce colorant par rapport à l'impact du charbon actif seul. Il a également été démontré par Shiyong et al. (2009) que l'addition d'ion persulfate permet l'amélioration de la décoloration et la dégradation des composés colorants organiques.

I.7.2. Oxydation de composés phytosanitaires et triazines

D'après Azizi et al. (2008), l'addition des ions persulfate accélère la dégradation photocatalytique de l'isoproturon (C₁₂H₁₈N₂O) et ce dernier est aussi proportionnel à la concentration en ion persulfate ajoutée à la solution à irradier. Par comparaison avec l'élimination photo-catalytique de ce composé les auteurs ont trouvé que l'efficacité du système (TiO₂-UV/S₂O₈²⁻) est un peu plus grande que celle du système (TiO₂-UV/H₂O₂). Manoj et al. (2007) ont étudié la photolyse par éclair laser et par irradiation par rayon gamma pour oxyder des triazines substituées. Les auteurs ont déterminé des constantes cinétiques de la réaction de radical SO₄^{•-} avec ces composés situées dans la gamme 4,6 x 10⁷ – 3 x 10⁹ M⁻¹s⁻¹. Pour une dose absorbée par irradiation gamma de 7,5 kGy, 99 % de la dégradation radiolytique d'atrazine a été obtenue en présence d'ion persulfate, de même le rendement de la dégradation d'atrazine a été évalué à 0,26 μmol/J. Huang et al. (2002), ont conclu que pour oxyder et éliminer d'une manière totale des composés organiques, il est important d'ajouter suffisamment d'ion persulfate dans le système, et cela est le cas de la plupart des réactions d'oxydation de composés organiques par les ions persulfate rencontrées dans la littérature, dont nos études.

Le radical sulfate a été aussi étudié pour l'élimination des polluants réfractaires. Manoj et al. (2002) ont étudié la dégradation d'acide cyanurique (C₃H₃N₃O₃) par photolyse à flash laser d'ion persulfate. Ils ont déterminé une réaction d'ordre deux de constante cinétique égale à 1,9 x 10⁷ M⁻¹s⁻¹ de la réaction radicalaire entre le radical sulfate et l'acide cyanurique. Un mécanisme de la réaction du radical sulfate avec la 1,3,5-triazine a été proposé par Manoj et al. (2007). Le radical sulfate interagit avec la 1,3,5-triazine par transfert d'un électron pour produire le radical cation, qui est légèrement plus riche en électrons par rapport au composé-mère. En raison de la structure symétrique de la 1, 3, 5- Triazine l'addition de H₂O/OH peut se faire sur l'un des trois atomes de carbone, schéma I.2.

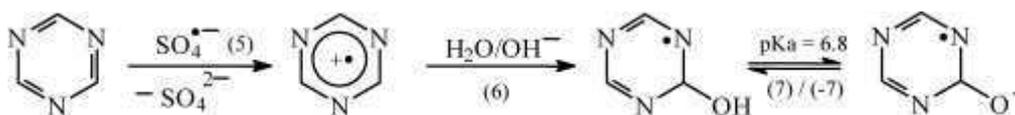


Schéma I.2. : Mécanisme de la réaction de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec 1,3,5- triazine proposé par Manoj et al. (2007)

I.7.3. Oxydation des perturbateurs endocriniens, pharmaceutiques et antibiotiques

Dans l'étude de Roshani et Karpel Vel Leitner (2011), deux composés organiques considérés comme des perturbateurs endocriniens, Ibuprofène $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ et progestérone $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$, ils ont été éliminés par irradiation obtenue par faisceaux d'électrons dans l'eau déminéralisée et l'eau de distribution. D'après les résultats obtenus par ces auteurs l'addition ou l'augmentation de la concentration des ions persulfate dans l'eau déminéralisée améliore l'efficacité du système radiolytique. En revanche, la présence d'ion bicarbonate (HCO_3^-) lors de la dégradation radiolytique de ces composés dans l'eau de distribution n'a pas d'effet bénéfique sur l'élimination de ces polluants organiques.

La photolyse d'ion persulfate a été utilisée comme une première étape pour minéraliser le bisphénol A ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$), selon Huang et Huang (2009), le système ($\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) a été appliqué pour oxyder le bisphénol A en composés moins complexes et moins nocifs. L'influence de la température sur l'oxydation de ce composé a aussi été étudiée en présence des ions persulfate. Le taux de dégradation du bisphénol A peut être amélioré par l'activation thermique d'ion persulfate. En terme de résultats quantitatifs et en présence d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ le taux de dégradation du bisphénol A après une heure a été d'environ 88 % ; 96 % et 99 % à 25 ; 35 et 50 °C respectivement.

Une étude comparative a été menée par Matta et al. (2011), sur l'oxydation de la carbamazépine ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$) par deux systèmes d'oxydation avancée, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{++}$ et peroxymonosulfate $\text{HSO}_5^-/\text{Co}^{++}$. Ce dernier a été démontré comme le couplage le plus efficace pour dégrader la carbamazépine dans l'eau déminéralisée ou dans l'eau usée. Une élimination complète de la carbamazépine a été obtenue après 20 min de réaction avec le système peroxymonosulfate/ Co^{++} , alors qu'elle n'a atteint que 83 % après 60 min de réaction dans le système de Fenton. L'ordre de réaction deux du radical sulfate avec ce composé pharmaceutique a été déterminé par ces auteurs à $1,92 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Bien que le radical $\bullet\text{OH}$ soit un oxydant puissant vis-à-vis de l'élimination de polluants organiques, le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($\text{HSO}_5^-/\text{Co}^{++}$, tableau I.9.) a été démontré comme plus efficace que le radical $\bullet\text{OH}$ (Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{++}$) sur l'oxydation de deux composés organiques pharmaceutiques, sulfaméthoxazole et diclofénac obtenu de l'étude de Mahdi Ahmed et al., 2012. D'après Rickman et Mezyk,

(2010), la cinétique et l'oxydation de plusieurs composés antibiotiques ont été étudiées. La génération des radicaux sulfates a été faite par la radiolyse pulsée. La constante cinétique de radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec ces composés antibiotiques a été trouvée dans la gamme $1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

I.7.4. Mode d'action des radicaux sulfate sur différents groupements fonctionnels

Les études menées par Neta et al. (1977) indiquent que le radical sulfate réagit comme un oxydant plus efficace que le radical hydroxyle avec les composés organiques, car il est plus sélectif pour l'oxydation.

Le radical sulfate comme le radical hydroxyle est un oxydant puissant et capable d'oxyder les contaminants organiques selon trois mécanismes (Liang et al., 2003 ; Todres, 2003) :

- (1) Arrachement d'un atome d'hydrogène.
- (2) Réactions d'addition et de substitution avec les alcènes et les composés aromatiques.
- (3) Transfert d'électron.

I.7.4.1. Oxydation des composés alcooliques, carboxyliques et alcènes

La réaction du radical sulfate avec les doubles liaisons entre deux atomes de carbone ($\text{C}=\text{C}$) conduit à la formation d'un produit d'addition, schéma I.3.

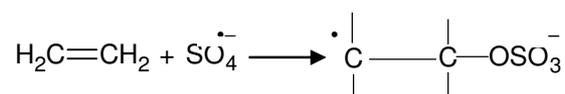


Schéma I.3. : Schéma réactionnel de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sur les doubles liaisons

La formation de ce composé (produit d'addition) avec des alcènes et diènes a été démontrée par Davies et Gilber, (1984). Le radical formé a une durée de vie de quelques centaines de microsecondes. Cette réaction a lieu avec les alcènes et diènes les plus simples. L'oxydation par transfert d'électron devient le processus majeur dans le cas d'alcènes fortement substitués (exemple : 3-méthylbut-2-en-1-ol, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$). L'addition du radical sulfate sur les doubles liaisons ($\text{C}=\text{C}$) est également citée par Norman et al. (1970). Liang et al. (2004, 2006) ont décrit une application de l'oxydation chimique *in situ* pour le trichloroéthylène (C_2HCl_3) par l'oxydation thermique ou par le métal de transition d'ion persulfate pour former le radical sulfate.

Les recherches menées par Elbenberger et al. (1978) ont permis d'élucider le mécanisme mis en jeu lors de l'attaque du radical sulfate sur les alcools. À l'aide d'alcool contenant du deutérium, il a été mis en évidence que le radical sulfate réagit avec l'alcool par arrachement d'un atome d'hydrogène et non par transfert d'électron. De plus, il a été démontré que le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ arrache préférentiellement un atome d'hydrogène en position α de la fonction alcool (Walling et Camaioni, 1978). Levey et Hart, (1975) proposent un mécanisme en chaîne pour l'oxydation des alcools par le radical sulfate, réactions I.86. et I.87.



Les recherches effectuées par Madhavan et al. (1978) et Davies et al. (1985) montrent une réactivité particulière du radical sulfate avec les acides carboxyliques. Cette particularité de la réaction radicalaire conduit à la décarboxylation, réactions I.88. et I.89. (Herrmann et al., 2000).



D'après Chawla et Fessenden (1975), l'action du radical sulfate sur l'acide acétique aboutit à la formation du radical méthyle (CH_3^{\bullet}) par le transfert d'électron. Ce radical a été détecté lors des recherches menées par Gilbert et Stell (1990). Norman et Storey (1970) et Chawla et Fessenden (1975) ont proposé un mécanisme de réaction en deux étapes pour former le radical organique CH_3^{\bullet} :



D'autres chercheurs, Huie et Clifton (1990) ont confirmé que l'arrachement de l'hydrogène en alpha de la fonction acide carboxylique n'est pas important dans le schéma réactionnel d'action du radical sulfate sur l'ion acétate ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$). Néanmoins, Davies et al. (1985) ont complété le mécanisme avec la réaction entre le radical méthyle et l'acide acétique, réactions I.92. et I.93.



En revanche l'oxydation par le radical $\cdot\text{OH}$ d'un acide carboxylique ne conduit qu'à une faible décarboxylation du composé carboxylique. La formation de $\text{H}_2\cdot\text{CCOOH}/\text{H}_2\cdot\text{CCOO}^-$ vient d'un arrachement d'un atome d'hydrogène (Schuchmann et al., 1985). La proportion dépend du composé. Chawla et Fessenden (1975) présentent comme rendement de décarboxylation maximal, 10 % pour l'acide malonique ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$) mais un taux inférieur à 0,5 % pour le malonate ($^-\text{OOC-CH}_2\text{-COO}^-$). Pour le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, la réaction de décarboxylation est souvent majoritaire et parfois même quantitative. En revanche l'importance des réactions parallèles dépend beaucoup du substrat.

D'autres chercheurs, Hori et al., 2005, 2007, ont montré que la décomposition photochimique de l'acide perfluorocarboxylique induite par l'ion persulfate a transformé ce composé en ion F^- et CO_2 sachant qu'il reste toujours une faible concentration du composé initial. Même si les acides carboxyliques sont toujours des sous-produits issus de l'oxydation des composés organiques, Criquet et Karpel Vel Leitner (2011), ont obtenu une élimination par faisceaux d'électrons couplés à l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, de l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) de 80 % pour une dose absorbée de 0,5 kGy. Pourtant, la dose nécessaire pour obtenir le même rendement d'élimination en l'absence d'ion persulfate est trois fois plus élevée. De même l'introduction des ions persulfate dans le système a été largement bénéfique vis-à-vis de l'élimination du carbone organique figure I.9.

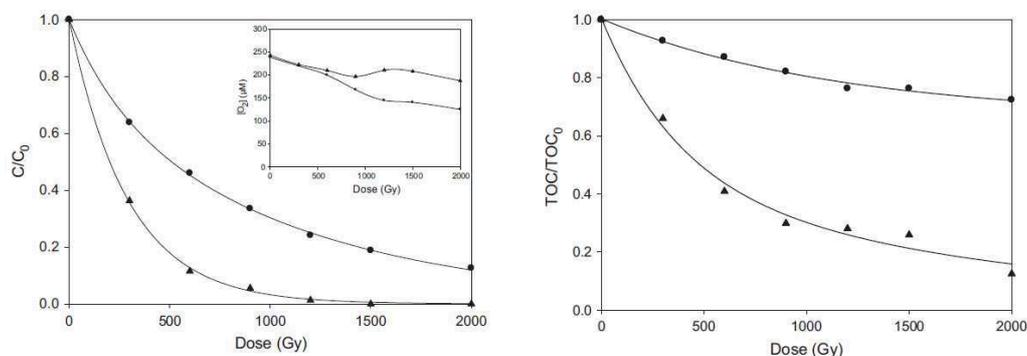


Figure I.9.: Dégradation et minéralisation d'acide citrique en absence et présence des ions persulfate
 • sans ions persulfate, ▲ avec ions persulfate, [acide citrique]. $\approx 94\mu\text{M}$, [ions persulfate]. $\approx 2\text{mM}$
 (Criquet et Karpel Vel Leitner, 2011).

I.7.4.2. Oxydation des composés aromatiques

Selon Liang et al., 2007 le radical sulfate participe normalement au transfert d'électron pour former l'ion sulfate (SO_4^{2-}) réaction I.84., alors que le radical hydroxyle participe à l'arrachement d'hydrogène ou à la réaction d'addition. La réaction du radical sulfate avec plusieurs dérivés aromatiques par le transfert d'électron a été démontrée (Neta et al., 1977).

Ceci produit le radical cation benzénique. Néanmoins, le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est sensible à la nature du substituant aromatique (Neta et al., 1977 ; Manoj et al., 2007 ; Merga et al., 1994 b ; Eberhardt, 1977 ; Nebout 2012). Ainsi, Mahdi Ahmed et al. (2012) proposent que le radical sulfate réagit de préférence avec le groupe azoté et carboxylique présent dans la structure des composés étudiés (Sulfamethoxazole et Diclofenac).

L'action du radical sulfate est suivie de l'hydrolyse du radical cation formé, conduisant à la formation du radical hydroxyle cyclohexadiényle schéma I.4. (Neta et al., 1977 ; Manoj et al., 2007 ; Nicolaescu et al., 2003). Cet intermédiaire est directement formé par réaction du radical hydroxyle avec les cycles benzéniques. La formation d'un même intermédiaire entraîne donc une similitude entre les produits formés par l'action de ces deux radicaux conduisant généralement à l'hydroxylation des cycles aromatiques. D'autres mécanismes ont été proposés par Norman et al. (1970), Merga et al. (1994 a) et Rosso et al. (1999) pour former le radical hydroxyle cyclohexadiényle. D'après ces auteurs, ce radical peut être formé par l'addition du radical sulfate au cycle benzénique suivi d'une hydrolyse.

Le radical sulfate étant une espèce électrophile, les groupements fonctionnels du cycle aromatique et leurs positions vont influencer la réactivité du radical. En effet les groupements électroattracteurs, en appauvrissant le cycle de ses électrons, vont diminuer la vitesse de réaction du radical sulfate. Par exemple, le benzonitrile ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$), le nitrobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) ou l'anisole ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$), ne subissent pas d'hydroxylation (Eberhardt, 1977 ; Neta et al., 1977). L'élimination par photolyse couplée à l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ de quatre acides carboxyliques (glyoxylique, pyruvique, succinique et citrique) est fonction de la longueur de la chaîne carbonée. C'est-à-dire plus cette chaîne est petite, plus importante est la vitesse d'élimination. La photolyse directe des acides benzoliques (Nebout, 2012) ne montre pas d'effet sur leur élimination. Alors que l'introduction d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ présente une forte amélioration de leurs éliminations. Ainsi, les acides carboxyliques aromatiques sont plus réactifs que les acides carboxyliques aliphatiques, surtout quand ils sont attachés par des groupes comme Cl, OCH_3 , OH, NH_2 , NO_2 .

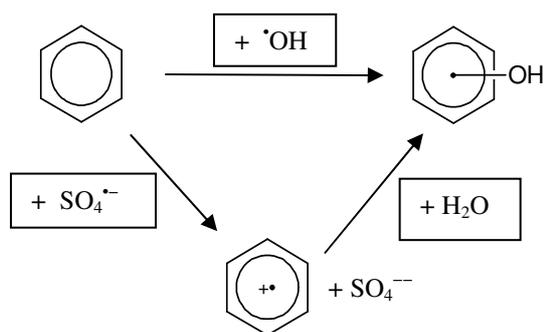


Schéma I.4. : Schéma réactionnel du radical sulfate et radical hydroxyle avec le cycle benzénique

Ainsi, des recherches ont été faites par Rosso et al., (1999), dont l'objet était l'étude du mécanisme de réaction entre le radical sulfate et la substitution du cycle aromatique en rappelant la notion de la corrélation de Hammett. Le schéma I.5. montre les voies possibles de la réaction entre le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et le cycle aromatique :

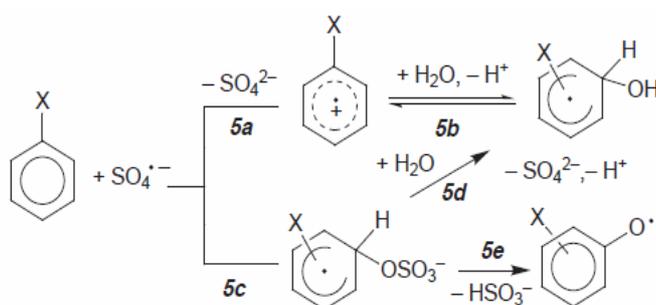


Schéma I.5. : Mécanisme de la réaction de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec un composé aromatique proposé par Rosso et al. (1999)

- 5a : réaction de transfert d'électron pour former le radical cation.
- 5b : réaction d'hydrolyse.
- 5c : réaction d'addition.
- 5d : élimination de SO_4^{2-} .
- 5e : élimination de $\text{SO}_3^{\bullet-}$.

• Oxydation des phénols

Mora et al. (2011), ont étudié la décomposition du phénol par l'activation thermique de peroxydisulfate à 70 °C, et ont aussi proposé un mécanisme réactionnel incluant la formation des composés phénoliques radicalaires. Selon ces auteurs la vitesse de la décomposition du phénol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) augmente avec l'augmentation de la concentration d'ion persulfate, l'élimination du phénol en présence d'ion persulfate ne conduit pas à une forte élimination de

carbone organique. D'autres études similaires sur l'élimination du phénol par l'activation thermique d'ion persulfate en milieu aqueux basique et dans l'eau chaude ont été menées par Liang et Su, (2009) et Kronholm et Riekkola, (1999) respectivement. Le faisceau d'électrons et l'ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) ont été combinés pour étudier l'influence d'ion persulfate $S_2O_8^{2-}$ sur l'élimination du phénol (Boukari et al., 2011). Cette étude conclut que l'addition d'ion persulfate pendant l'élimination radiolytique du phénol améliore de manière considérable l'efficacité de ce système. D'après les résultats obtenus par ces auteurs l'addition d'une concentration d'environ 1 mM d'ion persulfate conduit à la réduction de la dose absorbée pour éliminer une concentration d'environ 100 μM du phénol d'environ 50 %, figure I.10.

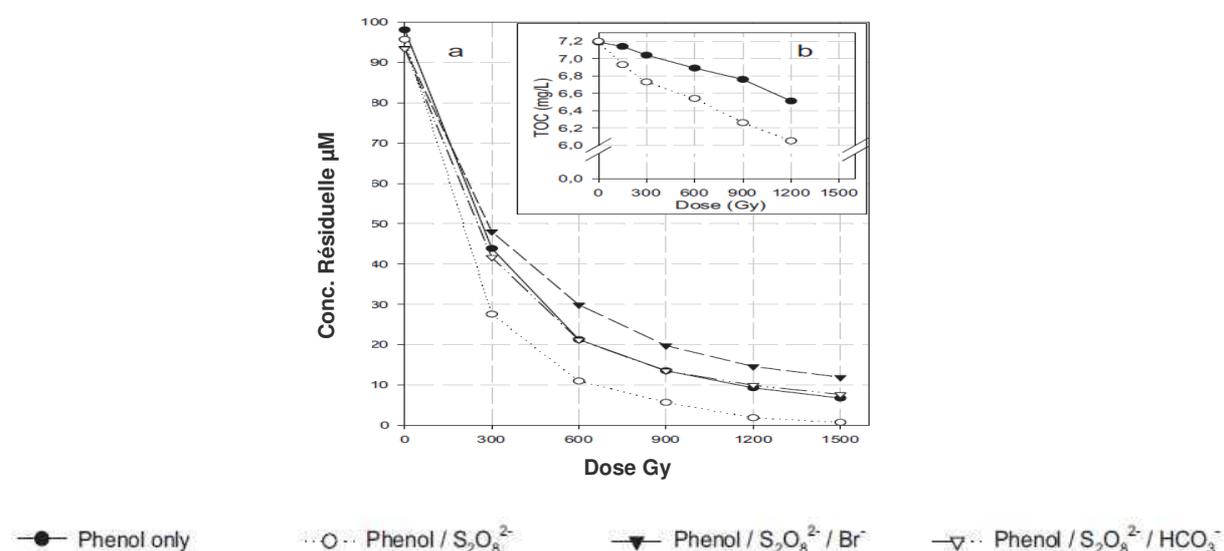


Figure I.10. : Élimination et minéralisation de phénol par faisceaux d'électrons en présence ou non d'ion $S_2O_8^{2-}$, $[Br^-] = 0,6 \text{ mM}$, $[HCO_3^-] = 5 \text{ mM}$ (Boukari et al., 2011)

• Oxydation des acides benzoïques

La réactivité du radical sulfate avec le groupe fonctionnel acide carboxylique ($-COOH$) placé sur un cycle aromatique n'est pas toujours identique. Il existe des différences de réactivité dépendant des conditions des milieux réactionnels (Walling et al., 1978), ainsi le rendement de la décarboxylation par oxydation par le radical $SO_4^{\bullet-}$ dépend des positions des substituants sur le cycle aromatique (Madhavan et al., 1978 ; Zemel et Fessenden, 1978). D'après Neta et al. (1977) l'action du radical sulfate sur la décarboxylation du benzoate est l'arrachement d'un électron du cycle aromatique. Les recherches de Zemel et Fessenden (1978) et celles de Madhavan et al. (1978) ont pu déterminer un rendement de décarboxylation similaire par oxydation du benzoate par action du radical $SO_4^{\bullet-}$ d'environ 70 % de décarboxylation, le pourcentage restant étant une hydroxylation du cycle benzoïque (schéma I.6.).

Par comparaison, l'oxydation du benzoate par le radical hydroxyle ne conduit qu'à une proportion de $7 \pm 2 \%$ de produit de décarboxylation (Klein et al., 1975).

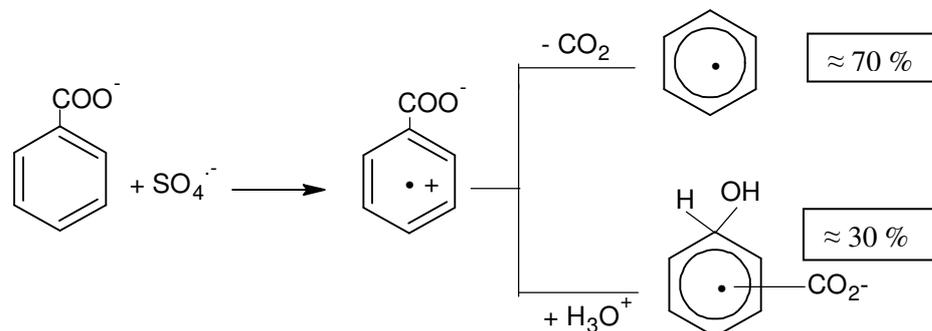


Schéma I.6. : Mécanisme réactionnel de radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec le benzoate (Madhavan et al. 1978)

De même, il faut noter que la décarboxylation de la chaîne latérale est effectuée par une attaque initiale sur le cycle aromatique et que celle-ci est limitée aux chaînes les plus courtes, la décarboxylation n'est plus observée à partir du 5-phénylpentanoate (Gilbert et al., 1987). Toutefois, la formation du radical cation par attaque du cycle entraîne une compétition entre la déprotonation et la décarboxylation des chaînes courtes.

Un schéma réactionnel de la dégradation de l'acide para-hydroxybenzoïque a été proposé (schéma I.7.) lors des travaux de thèse de Criquet 2009. D'après les résultats obtenus la présence des intermédiaires hydroxylés n'étant pas significative dans les échantillons irradiés en présence de persulfate, ceux-ci sont très certainement rapidement décarboxylés par réaction du radical sulfate.

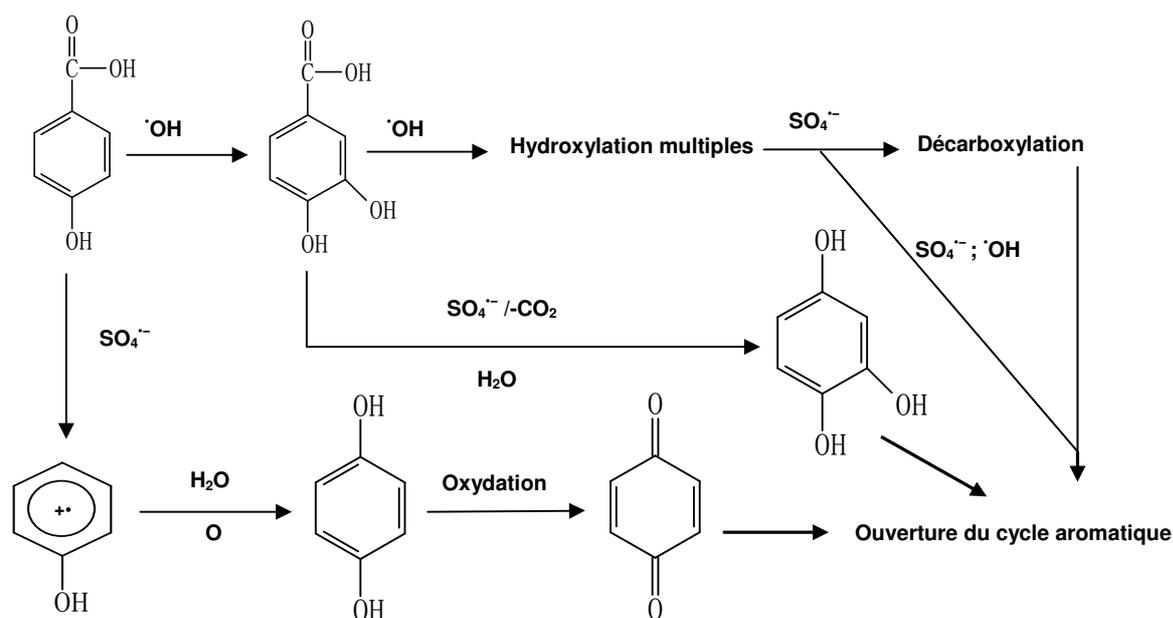


Schéma I.7. : Schéma réactionnel de la dégradation de l'acide p-hydroxybenzoïque lors de la radiolyse de solutions aqueuses en présence de persulfate (Criquet, 2009)

• Oxydation d'autres composés aromatiques

D'après Rosso (1999) et selon leurs conditions réactionnelles, la réaction et l'oxydation de α,α,α -trifluorotoluène (TFT) ($C_6H_5CF_3$) par flash-photolyse en présence du radical sulfate conduit à la formation de sous-produits moins nocifs pour l'environnement et une défluoration complète. Ils ont aussi déterminé la constante cinétique de la réaction de radical $SO_4^{\bullet-}$ avec TFT à $2 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$. Une autre étude sur l'oxydation chimique d'un composé organique volatile halogéné aromatique à l'aide d'ion persulfate soumis à une activation thermique a été faite par Bougie et Dubé (2007), une partie de leurs résultats montre une dégradation complète du dichlorobenzène en milieu aqueux après six heures à 50-60 °C. Ils ont aussi déterminé une température optimale par laquelle la dégradation est complète ainsi ils ont noté que plus la concentration d'ion persulfate augmente, plus grande est l'efficacité du traitement, bien que cela dépende aussi de la température d'activation. L'étude menée par Roshani et Karpel Vel Leitner (2011) montre que l'augmentation de la concentration d'ion persulfate conduit à une amélioration de l'efficacité du système de traitement. Lorsque la concentration d'ion persulfate augmente, l'élimination de benzotriazole aussi augmente pour une dose appliquée fixe. L'addition de substances humiques non irradiées a un effet inhibiteur sur les ions persulfate. En revanche, l'élimination de ce composé a été améliorée quand la substance humique a été pré-oxydée.

De même, la dégradation de la diphénylamine ($C_{12}H_{11}N$) en solution aqueuse par les ions persulfate activés thermiquement a été étudiée. La cinétique de réaction augmente avec l'augmentation de la température et la concentration d'ion persulfate (Li et al., 2009). Chen et Su, (2012) ont démontré que la dégradation de dinitrotoluène ($C_7H_6N_2O_4$) par irradiation ultrasonique en présence d'ion $S_2O_8^{--}$ est un procédé efficace pour éliminer ce genre de polluant organique dans l'eau usée. De plus, ils ont également noté que l'augmentation de la concentration d'ion $S_2O_8^{--}$ améliore le système. Ainsi, l'irradiation par rayonnement γ de 1,4-dioxane ($C_4H_8O_2$) et de benzène (C_6H_6) en variant la concentration en ion persulfate a été étudiée par Gehringer et Matschiner (1998). Ils ont en conclu que la différence d'effet de l'addition d'ions persulfate sur le 1,4-dioxane et le benzène est dû à la réactivité relative de ces composés avec l'électron hydraté et le radical hydroxyle. D'après eux, l'ion $S_2O_8^{--}$ constitue un piège pour l'électron hydraté formé. Ceci permet la formation de radical hydroxyle. Dans le cas du 1,4-dioxane qui possède une réactivité vis-à-vis de l'électron hydraté supposée plus importante que le benzène, le piégeage des électrons hydratés par le persulfate défavorise en partie sa dégradation. La réactivité des radicaux sulfates n'a pas été mentionnée dans cette étude, celle-ci pourrait néanmoins expliquer les résultats observés.

I.7.5. Approche cinétique de la réaction des radicaux sulfate avec des composés organiques et inorganiques

Selon les études cinétiques signalées récemment dans la littérature entre le radical sulfate et les composés organiques et inorganiques, le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ permet une élimination rapide pour certains composés par rapport au radical hydroxyle (Matta et al., 2011). Les tableaux I.10. et I.11. montrent la constante cinétique de la réaction radicalaire de radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec certains composés organiques et inorganiques respectivement.

Le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ peut former d'autres radicaux à partir de la réaction entre le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et les ions inorganiques. En particulier, sa réaction avec l'ion Cl^- pour former le radical Cl^\bullet . Alors que la réaction du radical hydroxyle avec l'ion chlorure (Cl^-) conduit à la formation du radical Cl^\bullet seulement en milieu acide, le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ permet la formation du radical Cl^\bullet en toutes conditions (Chawla et fessenden, 1975 ; Davies et al., 1984). Les constantes cinétiques de réaction du radical sulfate avec divers anions sont indiquées dans le tableau I.11. Très peu de travaux ont été consacrés à l'effet des composés inorganiques dans les systèmes mettant en œuvre les radicaux sulfate.

Tableau I.10. : Constante cinétique de réaction des radicaux sulfate avec des composés organiques en milieux aqueux

Composé organique	$k \text{ SO}_4^{\bullet-} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	Référence
Méthanol	$1,1 \times 10^7$	Neta et al. (1988)
Acide Acétique	2×10^5	Cité par Herrmann et al. (2000)
Acide formique	$1,4 \times 10^6$	Neta et al. (1988)
Ethanol	$7,7 \times 10^7$	Neta et al. (1988)
Benzène	3×10^9	Neta et al. (1988)
Phénol	$8,8 \times 10^9$	Ziajka et Pasiuk-Bronikowska, (2005)
Toluène	$3,1 \times 10^9$	Merga et al. (1994B)
Acide benzoïque	$1,2 \times 10^9$	Neta et al. (1977)
Nitrobenzène	$\leq 10^6$	Neta et al. (1977)
Chlorobenzène	$1,5 \times 10^9$	Merga et al. (1994A)
Atrazine	3×10^9	Manoj et al. (2007)
Carbamazepine	$1,92 \times 10^9$	Matta et al. (2011)

Tableau I.11. : Réactions et constantes cinétiques de réaction du radical sulfate avec différents ions.

Réaction	k SO ₄ ^{•-} (M ⁻¹ s ⁻¹)	Référence
HCO ₃ ⁻ + SO ₄ ^{•-} → SO ₄ ⁻ + H ⁺ + CO ₃ ^{•-}	9,1 x 10 ⁶	Neta et al. (1988)
CO ₃ ^{•-} + SO ₄ ^{•-} →	4,1 x 10 ⁶	Cité par Waldemer et al. (2007)
HPO ₄ ⁻ + SO ₄ ^{•-} → SO ₄ ⁻ + HPO ₄ ^{•-}	1,2 x 10 ⁶	Neta et al. (1988)
H ₂ PO ₄ ⁻ + SO ₄ ^{•-} →	<7 x 10 ¹	Neta et al. (1988)
Fe ²⁺ + SO ₄ ^{•-} → Fe ³⁺ + SO ₄ ⁻	9,9 x 10 ⁸	Neta et al. (1988)
Cl ⁻ + SO ₄ ^{•-} → SO ₄ ⁻ + Cl [•]	2 x 10 ⁸	Neta et al. (1988)
NO ₃ ⁻ + SO ₄ ^{•-} → SO ₄ ⁻ + NO ₃ [•]	2,1 x 10 ⁶	Neta et al. (1988)
NO ₂ ⁻ + SO ₄ ^{•-} → SO ₄ ⁻ + •NO ₂	8,8 x 10 ⁸	Neta et al. (1988)
Br ⁻ + SO ₄ ^{•-} → SO ₄ ⁻ + Br [•]	3,5 x 10 ⁹	Neta et al. (1988)
S ₂ O ₈ ⁻ + SO ₄ ^{•-} → S ₂ O ₈ ⁻ + SO ₄ ⁻	1,2 x 10 ⁶	Neta et al. (1988)

I.8. Utilisation et réactivité des molécules étudiées

La littérature indique que les composés aromatiques sulfonés et leurs dérivés (benzéniques ou naphthaléniques) sont des constituants de nombreuses applications et utilisations industrielles. La présence de ces dérivés dans les milieux aquatiques a déjà été démontrée. Ainsi un composé modèle représentant les substances humiques et les composés poly phénoliques a été choisi lors de ces travaux. Pour cela, nous nous intéressons à étudier la dégradation par faisceau d'électrons de l'acide gallique (AG), 2-naphthalènesulfonate de sodium (2-NS) et benzènesulfonate de sodium (Na-BS). La suite montre la réactivité des composés choisis lors de cette étude envers certains des procédés d'oxydation avancés, ainsi que les raisons pour lesquelles ces composés ont été étudiés.

I.8.1. 2-naphthalènesulfonate de sodium et ses dérivés (2-NS)

Les composés polaires aromatiques et naphthaléniques sulfonés font partie des composés les plus largement utilisés dans l'industrie. Ils sont mondialement produits à l'échelle de la tonne (150,000 tonnes/an) (Ravera et al., 2004 ; Ruckstuhl et al., 2001). Ces composés sont par exemple utilisés dans la production de colorants, de pigments, de plastifiants, de détergents, de textiles, de ciment, de produits pharmaceutiques, dans l'industrie métallique et d'azurants optiques (Zerbinati et al., 1997 ; Alonso et Barcelo, 2000 ; Sangchakr et al., 1995 ; Ash et Ash, 1991 ; Bartholomé et al., 1974, 1979). Pour la majorité de ces composés polaires, ils sont très solubles dans l'eau (log K_{ow} inférieur de 2,2 ; Greim et al., 1994), stables et peu biodégradables (Riediker et al., 2000 ; Weiss et Reemtsma, 2008 ; Sangchakr et al., 1995). Ils

sont de plus, considérés comme très mobiles dans le système aquatique (Riediker et al., 2000). Pour ces raisons, plusieurs auteurs ont rapporté que des composés aromatiques sulfonés ont été identifiés dans certains fleuves Européens (Rhin, Elbe, Èbre, Bormida, Rába, Sangone et Llobregat), dans des effluents d'eaux usées municipales, dans des eaux souterraines, dans l'eau de mer et même dans l'eau de distribution à Amsterdam (Zerbinati et al., 1997 ; Riediker et al., 2000 ; Zerbinati et Ostacoli, 1994 ; Reemtsma et al., 2006; Alonso et al., 2002 ; Kok et al., 1998 ; Knepper et al., 1999 ; Zerbinati et al., 1999 ; Fichtner et al., 1995 ; Gimeno et al., 2001 et Cugat et al., 2001). Ils sont retrouvés dans l'environnement aquatique dans la gamme de nano-gramme (ng) jusqu'au milligramme par litre (mg/L). De plus, les composés aromatiques sulfonés pourraient être formés lors de l'élimination par les POAs de colorants sulfonés (Galindo, 2000 ; Hammami et al., 2008 ; Ökte et Yilmaz, 2008). Toutefois, la toxicité aquatique des composés aromatiques sulfonés semble être faible et ils n'ont pas d'effet génotoxique ou cancérigène (la dose létale par voie orale, DL_{50} pour les poissons est de 100-500 mg/L ; Greim et al., 1994 ; Ruckstuhl et al., 2001).

Plusieurs études ont testé l'utilisation des procédés d'oxydation avancés pour l'oxydation et la minéralisation de certains composés naphthaléniques sulfonés (NS). Par ozonation, Shiyun et al. (2002) ont étudié l'oxydation de onze composés (ou dérivés) d'acides naphthaléniques sulfonés en solution aqueuse. L'élimination du carbone organique et la biodégradabilité de ces composés ont été significatives. Cependant, les résultats obtenus par Rivera-Utrilla et al. (2002) indiquent que l'augmentation du nombre de groupe sulfonique (SO_3H , attracteur d'électron) dans le noyau aromatique conduit à la diminution de l'efficacité du traitement par ozonation. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Calderara et al. (2002) qui ont étudié la minéralisation et l'oxydation par ozonation de trois composés sulfonés. À pH 3 et 7 les rendements d'élimination du 1-NS sont de 2 et 73 % respectivement. Les sous-produits identifiés par ces auteurs sont les acides maliques, fumariques, oxaliques et formiques. Sanchez-Polo et al., 2007 ont utilisé l'ozone combiné avec le charbon actif et avec UV/H_2O_2 pour éliminer des composés naphthaléniques sulfonés. Cette étude confirme également que l'augmentation du nombre de groupe sulfonique (SO_3H) dans le noyau aromatique conduit à la diminution de l'efficacité du traitement par ozonation.

De plus, le procédé H_2O_2/UV a été appliqué pour éliminer des dérivés naphthaléniques (Arslan-Alaton, 2009). L'étude de Ravera et al. (2010) indique que le couplage UV/H_2O_2 a été démontré comme pertinent pour oxyder le 1,5-naphthalènedisulfonate (1,5-NDS ; $C_{10}H_8O_6S_2$). 80 % d'élimination par l'irradiation UV de 1,5-NDS ont été obtenus en 6 jours en absence de peroxyde d'hydrogène, tandis qu'en présence de peroxyde d'hydrogène, 8

heures ont été suffisantes pour obtenir ce même pourcentage d'élimination. Les sous-produits formés lors de la dégradation de ce composé ne conduisent pas à la formation des composés nocifs. Ravera et al. (2010) ont également proposé un schéma de l'oxydation de 1,5-NDS qui commence avec l'addition de radical $\cdot\text{OH}$ au 1,5-NDS. Les rapports masse-sur-charge (m/z) et les structures proposées sont montrés sur le schéma I.8. Le traitement photocatalytique de 700 μM de 1,5-NDS conduit à une minéralisation totale pour 480 min de traitement. Une proposition du schéma de la dégradation a été proposée par Szabó-Bárdos et al. (2008) (schéma I.9.). L'élimination photocatalytique de naphthalènesulfonates dans l'eau usée issue de l'industrie de textile a été évoquée par Hsu et al. (2011). En effet, l'ajout de naphthalènesulfonates rend l'élimination de Cr (VI) plus efficace. Hsu et al. (2011) proposent que le radical $\cdot\text{OH}$ attaque d'abord le cycle aromatique qui produit des intermédiaires, dont le diméthyle sulfoxyde, les acides propénoïque, isocrotonique, formique et le formaldéhyde.

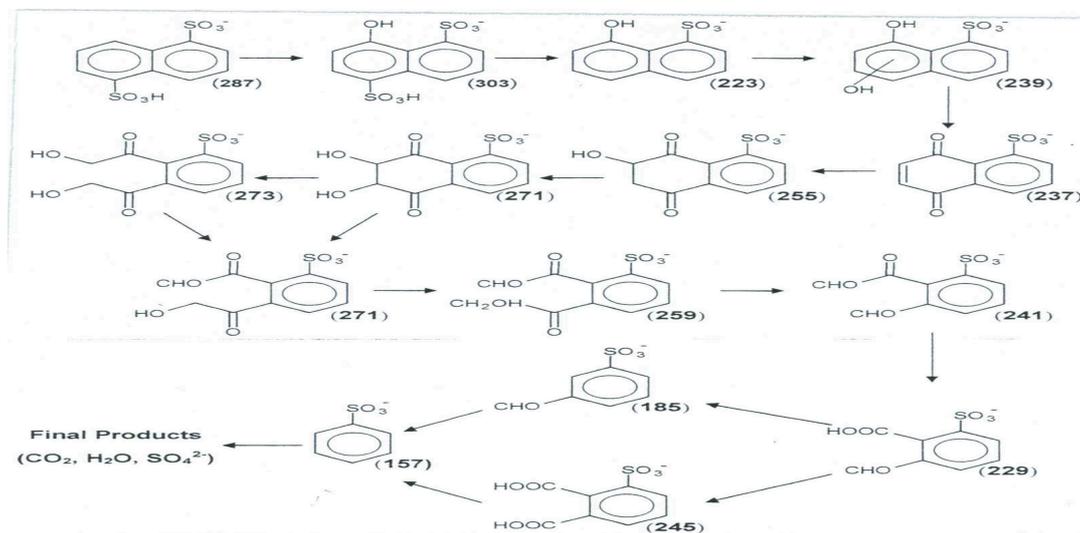


Schéma I.9. : Schéma de la dégradation du 1,5-NDS par photocatalyse (Szabó-Bárdos et al., 2008)

L'adsorption d'une solution aqueuse contenant certains composés naphthaléniques sulfonés dont le 1-naphthalènesulfonate de sodium (1-NS) et benzènesulfonate de sodium (Na-BS) par une couche de charbon activé a été étudiée par Ayranci et Duman (2010). Les données des isothermes obtenus se trouvent être mieux modélisées par le modèle de Freundlich que par celui de Langmuir. Ayranci et Duman (2010) ont également observé que le 1-NS s'adsorbe mieux que le benzènesulfonate de sodium.

L'oxydation thermique d'une solution de 1,5-NDS contenant les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a été étudiée par Gosetti et al., 2005. Ils ont constaté que dans un rapport molaire égal à 1 (1,5-NDS) : 100 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), la minéralisation était d'environ 90 %. Les résultats obtenus conduisent à proposer la voie de destruction de 1,5-NDS présentée dans le schéma I.10.

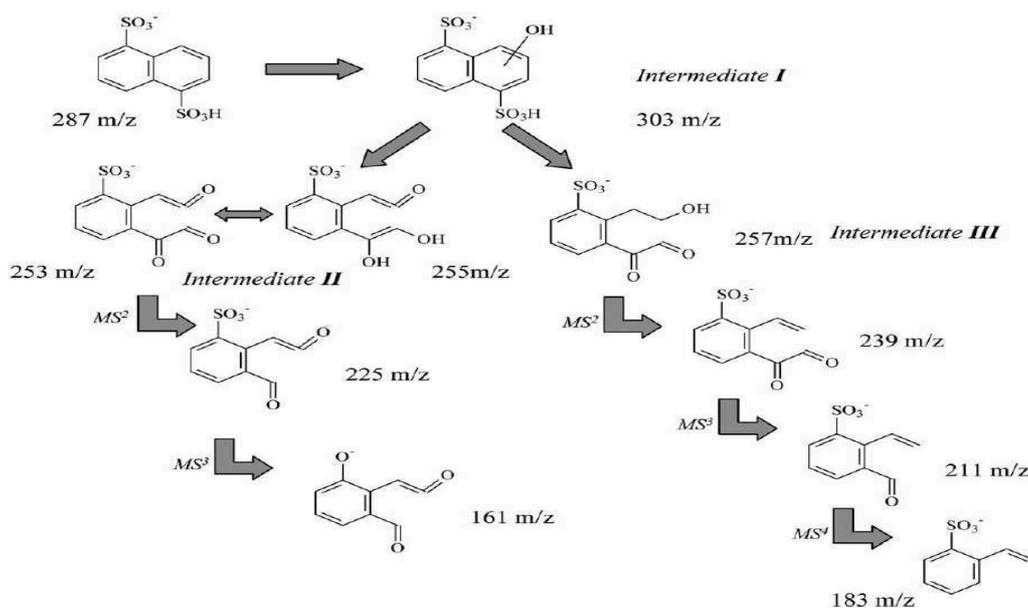


Schéma I.10. : Schéma de la dégradation du 1,5-NDS par les radicaux sulfate et fragmentation par spectrométrie de masse (Gosetti et al., 2005)

De plus, l'oxydation électrochimique de 1,5-naphthalènedisulfonate (1,5-NDS) en présence d'ion $S_2O_8^{--}$ a été examinée par Ravera et al. (2004). Ces auteurs indiquent que la voie de dégradation de NDS se produit également par une hydroxylation suivie par la minéralisation du soufre et enfin, une ouverture du cycle aromatique. Ils ont trouvé des rapports m/z de 303 (hydroxylation), 253 et 257 (schéma I.9.).

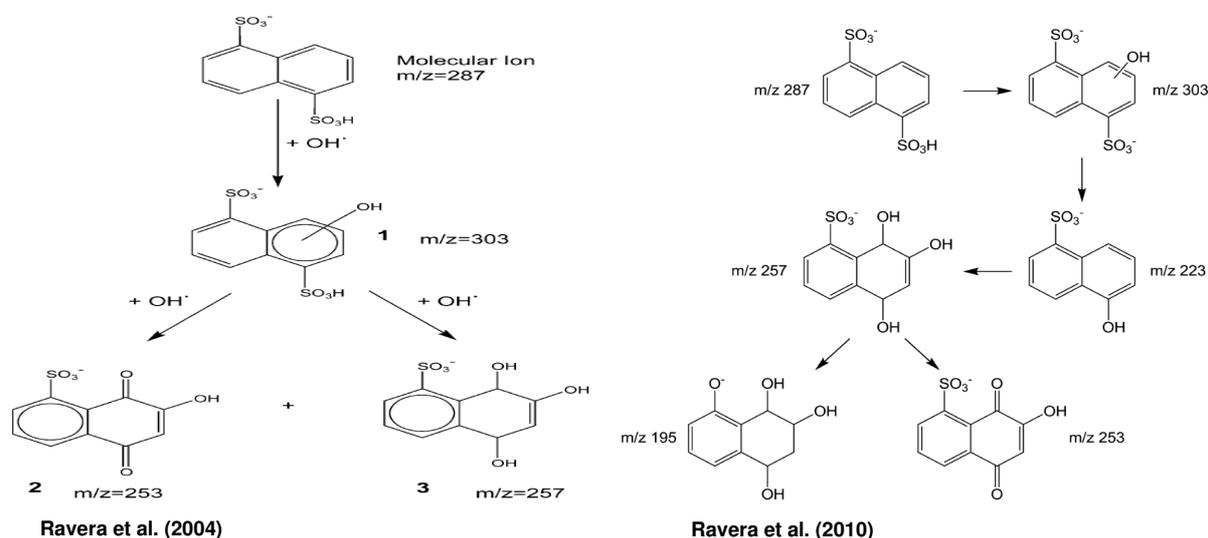


Schéma I.8. : Schéma de la dégradation de 1,5-NDS (Ravera et al., 2004, $S_2O_8^{--}$; 2010 H_2O_2)

Ravera et al. (2009) ont indiqué que la combinaison de l'irradiation micro-ondes avec le peroxyde d'hydrogène provoque l'élimination du 1,5-NDS. De plus, ils ont indiqué que lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène ou la puissance des micro-ondes augmente, le rendement de l'élimination de 1,5-NDS augmente aussi.

L'oxydation d'un dérivé naphthalénique (1-amino-5-naphthalènesulfonate) dans une solution aqueuse par les rayonnements solaires peut être un procédé adéquat pour éliminer cette catégorie de polluants organiques (Gianotti et al., 2007).

Gehring et al. (2006) ont trouvé que le couplage F.É./O₃ améliore l'élimination de 1,5-NDS présent dans l'eau de distribution. En revanche, ces auteurs observent que l'irradiation par F.É. seul semble être plus efficace vis-à-vis de la minéralisation.

Dans notre étude, nous avons sélectionné le 2-naphthalènesulfonate de sodium (2-NS) (tableau I.12.) qui existe sous forme ionisée dans les milieux aqueux sur une large gamme de pH en tant que composé modèle des composés naphthaléniques sulfonés. D'ailleurs, le 2-naphthalènesulfonate de sodium a été retrouvé comme polluant majeur lors de l'analyse d'effluents industriels et d'échantillons d'eaux de rivières (Liu et Ding 2002). Plusieurs POAs ont été appliqués pour l'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium. Chen et al., 2002 ; 2005, ont étudié l'oxydation du 2-naphthalènesulfonate de sodium par ozonation et ozonation couplée à l'irradiation UV. D'après l'étude de Chen et al. (2002), le couplage O₃/UV n'améliore pas l'oxydation de 2-naphthalènesulfonate de sodium par rapport à l'ozonation seule, alors que ce couplage favorise l'élimination du COT ainsi que la formation des ions sulfate. La minéralisation complète de 2-naphthalènesulfonate de sodium requiert des temps de traitement de 240 et 60 minutes pour l'ozonation seule et le couplage O₃/UV respectivement. Ces auteurs proposent un schéma simplifié de l'oxydation de 2-naphthalènesulfonate de sodium (schéma I.11.).

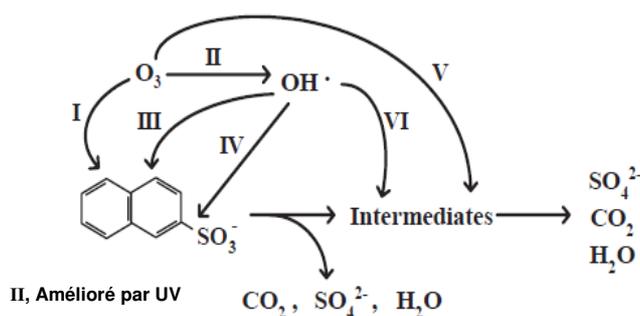


Schéma I.11. : Schéma simplifié de l'oxydation de 2-NS par O₃/UV (Chen et al., 2002)

D'après Gehring et al. (2006), le couplage F.É./O₃ améliore l'efficacité de l'élimination de certains dérivés naphthaléniques sulfonés, dont le 2-naphthalènesulfonate de sodium présents dans les eaux usées. Ces auteurs ont trouvé que 97 % d'une concentration initiale de 0,013 μM de 2-naphthalènesulfonate de sodium dans l'eau usée en mélange avec d'autres composés naphthaléniques a été éliminé par faisceau d'électrons à 2 kGy.

Tableau I.13. : Irradiation par F.É. et ozonation d'une eau usée issue de STEP de Rubi en Espagne (Gehring et al. 2006)

Polluant	Procédé de traitement			
	Avant traitement	Irradiation par faisceau d'électrons		Ozonation 22 mg O ₃ /L
		2 kGy	5 kGy	
Concentration in ng/L				
2,6-NDSA	723	41	< LOD	317
1,5-NDSA	528	28	< LOD	256
2,7-NDSA	1743	58	< LOD	763
1,6-NDSA	3711	124	< LOD	1855
1,3-NDSA	520	7	< LOD	208
1,7-NDSA	3264	82	< LOD	1511
Σ NDSAs	10488	340	< LOD	4912
1-NSA	1620	27	2	317
2-NSA	2749	65	17	386
Σ NSAs	4369	92	19	703
B TSA	358	58	20	189
Σ (APEOs + métabolites)	273630	13693	2410	6102

LOD : limite de détection

Le tableau I.13. au-dessous présente les résultats obtenus de l'irradiation par F.É. et ozonation d'un effluent d'eau usée issue d'une STEP (station d'épuration des eaux usées) de Rubi en Espagne dont l'objectif était la réduction des dérivés naphthaléniques sulfonés.

Dans des conditions de fonctionnement optimales obtenues par Chiou, (2007), 56 % de minéralisation de 2-naphthalènesulfonate de sodium ont été obtenus par le système photo-Fenton. L'efficacité de l'oxydation électrochimique et photochimique (UV/S₂O₈²⁻) de trois composés aromatiques sulfoniques dont le 2-naphthalènesulfonate de sodium présents à la fois dans un effluent industriel et dans de l'eau ultra pure a été évoquée par Zerbinati et Rittavino, (2003). D'un point de vue économique, le procédé électrochimique semble être plus adapté que le procédé UV/S₂O₈²⁻ (0,33 kWh/g TOC contre 2 kWh/g TOC, respectivement). Les figures I.11. a et b montrent l'évolution de la concentration du 2-naphthalènesulfonate de sodium et du 1-naphthalènesulfonate de sodium lors de leur dégradation individuelle par le procédé électrochimique et le procédé UV/S₂O₈²⁻ respectivement.

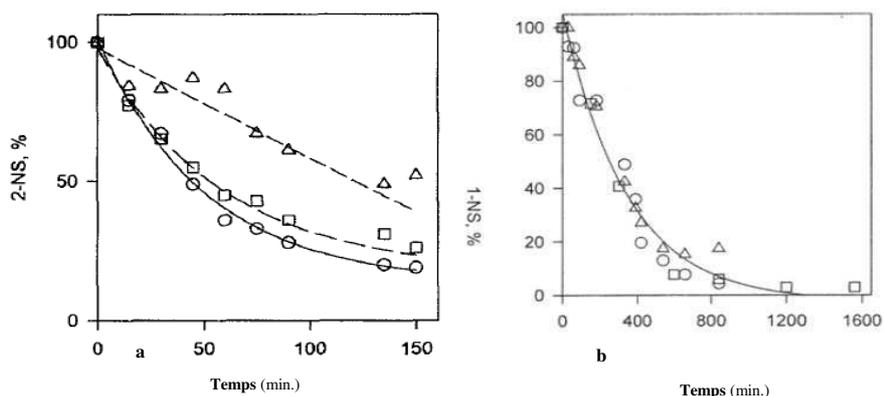


Figure I.11. : (a) Dégradation électrochimique de [2-NS] = o : 50 mg/L ; □ : 500 mg/L ; Δ : 5000 mg/L ; (b) Dégradation par UV/S₂O₈²⁻ de [1-NS]= 10 mg/L, o : pH2 ; □ :pH7 ; Δ: pH10

Chiou et al. (2004) ont appliqué plusieurs conditions (variation de pH, [H₂O₂], [2-NS], [Fe²⁺]) pour minéraliser le 2-naphthalènesulfonate de sodium par le système Fenton (où le fer était issu de résidus d'aciéries). L'acidification du milieu de traitement par le Fenton conduit à mieux minéraliser le 2-naphthalènesulfonate de sodium. Selon les conditions opérationnelles de Chiou et al. (2004) et pour une durée de traitement de 80 minutes, la minéralisation est d'environ 2,5 ; 18 ; 52 ; et 60 % pour des pH de 5 ; 4 ; 3 et 2 respectivement. Une concentration optimale de peroxyde d'hydrogène pour laquelle la minéralisation est maximale a été observée à 700 mg/L. Au-delà de cette concentration, les auteurs indiquent que les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont piégés par l'excès de concentration de peroxyde d'hydrogène. Cependant, l'augmentation de la concentration en 2-naphthalènesulfonate de sodium nécessite l'augmentation de la durée du traitement pour le minéraliser. 35 jours de traitement biologique ont été nécessaires pour l'élimination biologique de 2-NS (Reemtsma et al., 1993). Néanmoins, Song et al. (2006) ont rapporté que le traitement par le GAC (charbon actif granulaire) conditionné par des bactéries appropriées pourrait être utilisé pour le traitement biologique des eaux usées de tanneries contenant du 2-naphthalènesulfonate de sodium. D'autres études portant sur la biodégradation de dérivés naphthaléniques sulfoniques ont été menées par Nortemann et al. (1986) ; Wittich et al. (1988). Ces recherches indiquent que certains composés naphthaléniques substitués par des groupes -NH₂, -OH peuvent être biodégradables.

I.8.2. Benzènesulfonate de sodium (Na-BS)

Le benzènesulfonate de sodium (Na-BS) a également été sélectionné (tableau I.12.) comme composé polaire benzénique sulfoné pour cette étude. Ce composé (Na-BS) est fréquemment sélectionné en tant que composé modèle représentant les composés alkyl benzènesulfonate qui

constituent une classe importante de polluants de l'eau en raison de l'utilisation répandue des détergents synthétiques (Anselmi et al., 1985 ; Zhang et al., 2001 ; Szabó-Bárdos et al., 2011). La dose létale par voie orale d'acide benzènesulfonique pour le rat (DL_{50}) est de 890 mg/kg contre 3800 mg/L pour le benzène (Kamble et al., 2003). Contrairement aux alkyl benzènesulfonate linéaires (LASs), qui sont facilement biodégradables, les benzènesulfonate (Na-BS) sans chaîne latérale alkyl sont résistants à la biodégradation (Takada et Ishiwatari, 1990 ; Faria et al., 2008). Aussi, il se trouve que le benzènesulfonate peut être formé lors de l'oxydation des composés naphtaléniques sulfonés (Szabó-Bárdos et al., 2008) ainsi que les colorants (Hammami et al., 2008 ; Ökte et Yilmaz, 2008 ; Konstantinou et Albanis, 2004). Plusieurs travaux relatifs à l'oxydation du benzènesulfonate de sodium et de ses dérivés en solutions aqueuses ont été publiés. D'après Sangchakr et al. (1995), l'irradiation UV seule ($\lambda > 310$ nm) ne conduit qu'à une faible élimination de benzènesulfonate de sodium. En revanche, la dégradation a été significativement accélérée en présence de TiO_2 (photocatalyse). Ces auteurs ont obtenu une minéralisation du soufre quasi-totale et 90 % de minéralisation au bout de 2 et 5 heures respectivement (figure I.12.a.). Trois produits intermédiaires ont été identifiés (acide p-phenolsulfonique, hydroquinone et p-quinone). Un schéma simplifié d'oxydation de benzènesulfonate de sodium a été proposé par Sangchakr et al. 1995, d'après ce schéma le radical $\cdot OH$ attaque de préférence en position *para* (figure I.12.b.).

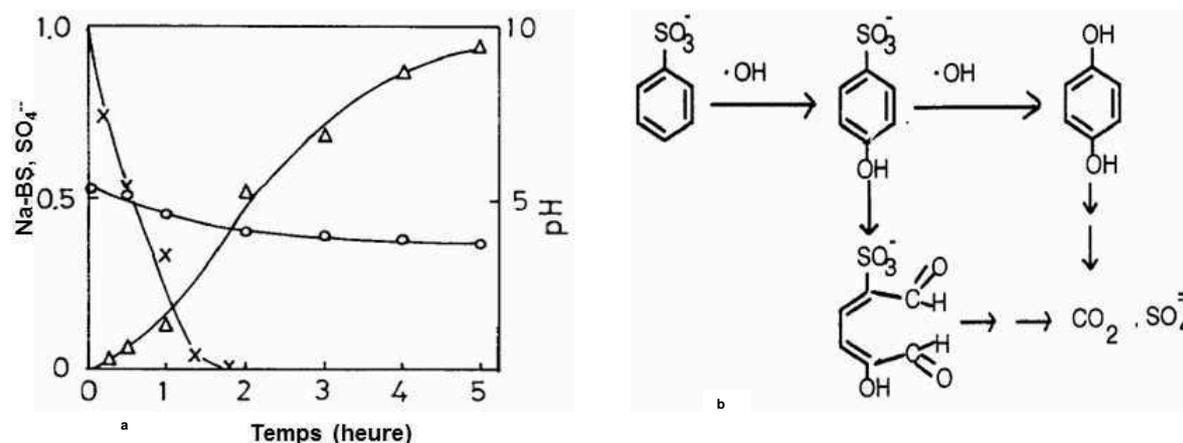


Figure I.12. : (a) Évolution du pH et SO_4^{2-} pour la dégradation photocatalytique de Na-BS, (b) Schéma simplifié de l'oxydation de Na-BS par TiO_2/UV (Sangchakr et al. 1995). \circ pH ; Δ SO_4^{2-} ; x Na-BS

Une autre étude menée par Mazellier et al. (2004) a montré l'élimination par UV et UV/H_2O_2 de huit dérivés de benzènesulfonate dont le benzènesulfonate de sodium. D'après ces auteurs la photolyse directe ($\lambda = 253,7$ nm) a conduit à 50 % d'abattement du benzènesulfonate de sodium au bout de 67 minutes et ont également évalué le rendement quantique de

benzènesulfonate de sodium de 0,033 à 253,7 nm. Ils ont aussi trouvé que l'ajout de peroxyde d'hydrogène améliore la photodégradation de ces dérivés benzène sulfonés et ont ainsi pu évaluer la constante cinétique de la réaction radicalaire du radical $\cdot\text{OH}$ avec le benzènesulfonate de sodium à $3,7 \pm 0,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ce qui est en accord avec la valeur répertoriée par Buxton et al. (1988) ($k_{\cdot\text{OH}/\text{Na-BS}} = 4,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Zhang et al. (2001) ont conclu que la dégradation de benzènesulfonate de sodium par les rayonnements solaires peut avoir lieu à la condition que ce système soit combiné avec un catalyseur tel que TiO_2 . Selon ces auteurs, l'augmentation de la concentration initiale de benzènesulfonate de sodium conduit à l'augmentation de l'énergie nécessaire pour l'éliminer. L'introduction de l'air dans le système a un effet bénéfique vis-à-vis de l'oxydation de benzènesulfonate de sodium. Ils ont trouvé que pour une concentration initiale de 0,05 mM et une énergie appliquée de 110 kJ, les taux d'abattement et de minéralisation sont de 96 % et 94 % respectivement. Des recherches similaires à celles de Zhang et al. (2001) ont été menées par Kamble et al. (2003) sur la photodégradation catalytique de l'acide benzènesulfonique. Les principaux résultats obtenus par cette étude montrent qu'après 4 heures, la réduction et la minéralisation pour des concentrations initiales d'acide benzènesulfonique de 100, 200 et 300 mg/L sont 99 %_{Na-BS}, 95 %_{COT} ; 81 %_{Na-BS}, 77 %_{COT} et 65 %_{Na-BS}, 63 %_{COT} respectivement. La présence de composés inorganiques serait défavorable au système d'oxydation. Par exemple, ces auteurs indiquent que pour une concentration initiale en benzènesulfonate de sodium de 100 mg/L, la présence d'une concentration de 0,1 M de Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaHCO_3 , NaCl et Na_2CO_3 diminue l'abattement de Na-BS à 85 ; 63 ; 35 ; 26 et 13 % respectivement, alors qu'il est de 99 % en absence de composé inorganique. Une étude récente a été menée par Szabó-Bárdos et al. (2011) sur l'oxydation photocatalytique de benzènesulfonate (UV/TiO_2). Les résultats obtenus montrent que la présence de dioxygène dissous est indispensable pour minéraliser ce composé. Une concentration initiale de benzènesulfonate de 700 μM a été totalement minéralisée au bout de 8 heures de traitement. De plus, la concentration des ions sulfate formés est proche de la concentration initiale de Na-BS avant son oxydation. Cependant, ces auteurs citent que la minéralisation du carbone et la minéralisation du soufre est négligeable en absence de dioxygène dissous même après 8 heures d'irradiation. L'étape initiale de l'oxydation est l'hydroxylation accompagnée de l'ouverture du cycle aromatique suivie de la libération d'ion SO_4^{2-} (minéralisation de soufre). Le schéma I.12. montre le mécanisme de la dégradation de Na-BS par le procédé photocatalytique proposé par Szabó-Bárdos et al. (2011). L'oxydation photocatalytique de Na-BS a aussi été testée avec plusieurs types de catalyseurs TiO_2 (Horikoshi et al., 2002).

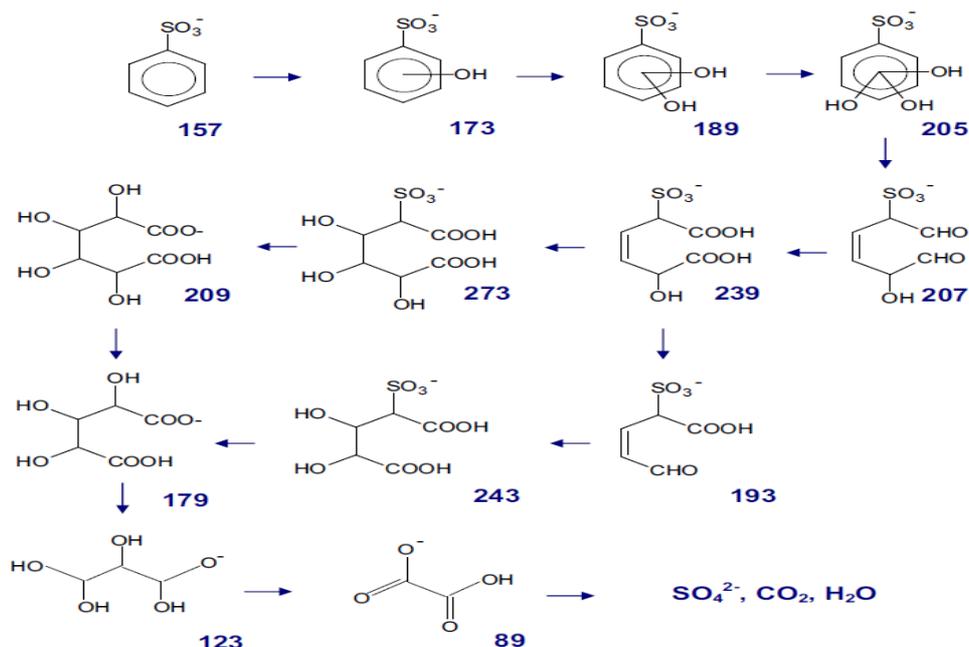
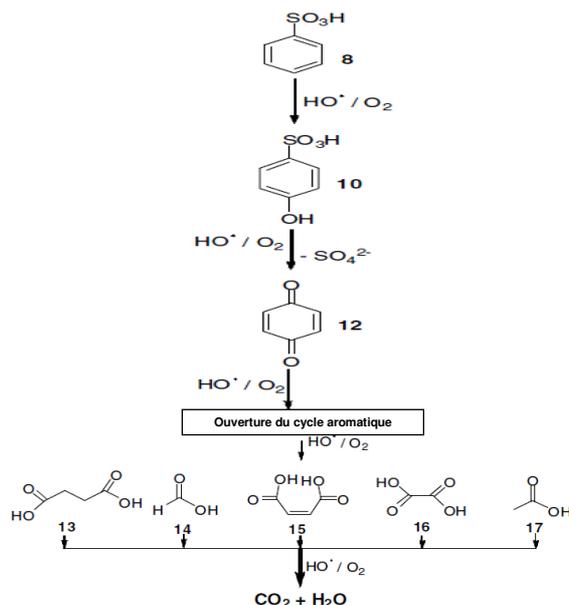


Schéma I.12. : Mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique de Na-BS, les chiffres en gras indiquent le rapport m/z (Szabó-Bárdos et al., 2011)

Par ailleurs, des mécanismes relatifs à l'oxydation de benzenesulfonate de sodium ont été proposés lors de l'étude de la dégradation par le procédé d'oxydation avancé de colorants tels que l'acide orange 7 et l'orange méthyle (Hammami et al., 2008 et Ökte et Yilmaz, 2008 respectivement ; schéma I.13.). Ces études démontrent ainsi la formation de Na-BS lors de l'élimination du colorant par les procédés d'oxydation avancés (POAs). Des schémas similaires ont été proposés pour l'oxydation d'autres colorants (Konstantinou et Albanis, 2004 ; Zhao et al. 2010).



*Schéma I.13. : Mécanisme réactionnel de la minéralisation de AO7 par *OH (proposition de la formation de Na-BS, Hammami et al., 2008)*

Trois POAs (Fenton, électro-Fenton et photoélectro-Fenton) ont été étudiés par Ting et al. (2008) pour minéraliser l'acide benzènesulfonique. D'après leurs conditions opératoires et pour une concentration initiale d'acide benzènesulfonique de 11 mM le taux de minéralisation est de 46 % (Fenton) ; 64 % (electroFenton) et 72 % (photoelectro-Fenton). Dans les conditions expérimentales d'Anselmi et al. (1985) d'oxydation par ozonation du Na-BS, l'augmentation de la concentration initiale en Na-BS entraîne une augmentation de la consommation d'ozone. Pour trois concentrations initiales en Na-BS ($6,32 \times 10^{-5}$; $1,26 \times 10^{-4}$ et $1,9 \times 10^{-4}$ M), il a été totalement éliminé au bout de 16 minutes. D'après Faria et al. (2008), l'oxydation par ozonation seule conduit à une élimination totale de l'acide benzènesulfonique. Par ailleurs, le couplage O₃/charbon activé améliore le procédé d'oxydation ; en effet pour une durée d'ozonation de 180 minutes et à pH = 3 et 7, ils ont obtenu des taux de minéralisation respective de 83 et 90 % par rapport à 51 et 65 % pour l'ozonation seule.

I.8.3. Acide gallique (AG)

L'acide gallique (acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque, AG) contient un groupe carboxylique (—COOH) fixé sur son noyau benzénique et trois groupes hydroxyles (—OH) positionnés en 3, 4 et 5 de son cycle aromatique (tableau I.12.). L'acide gallique contient deux types de sites ionisables : le groupe carboxylate (—COO⁻) avec un pKa de 4,44 et trois groupes phénoliques (—OH), qui possèdent des pKa de 8,45 ; 10,05 et 11,3 (figure I.13., Fukushima, 1995). Son spectre d'absorption optique dans une solution acide montre une bande d'absorption unique à 268 nm (Slabbert, 1977 ; Fink et Stong, 1982 ; Ji et al., 2006). L'acide gallique est généralement considéré comme l'un des composés modèles les plus simples pour étudier la réactivité des composés poly phénoliques avec les POAs (Melo et al., 2009). De même, l'acide gallique peut être utilisé pour représenter les substances humiques et les acides fulviques qui sont responsables du colmatage des membranes lors de traitement physique des eaux (Fukushima, 1995 ; Slawinska, 2007 ; Yuan et Zydney, 1999 ; Quici et al., 2008). L'acide gallique est largement utilisé dans l'industrie de la tannerie, des colorants, et de la fabrication de papier. Il est aussi utilisé pour réduire le Cr (VI) en Cr (III). Les eaux usées issues de l'industrie viticole, l'industrie du liège et de la fabrication d'huile d'olive contiennent des dérivés d'acide gallique en grandes quantités (Carbajo, 2006 ; Melo et al., 2009). L'acide gallique est souvent considéré comme la structure de base de macromolécules de lignines et de tanins (Saroj et al., 2005). La littérature indique que l'acide gallique pourrait être bio réfractaire (Quici et Litter, 2009). L'acide gallique a une légère toxicité à faible concentration. Dollahite et al. (1962) citent que la LD₅₀ pour le lapin est de 5g/kg, en

conséquence son accumulation dans l'environnement devrait être évitée (Zaldivar et Ingram, 2000). La quantité maximale autorisée dans l'eau potable par les organisations de protection de l'environnement au Canada, aux USA et EEC est de 2 µg/L (Beltràn, 1993). Ce composé a été ainsi identifié comme un sous-produit de l'oxydation d'acide benzoïque (Criquet, 2009).

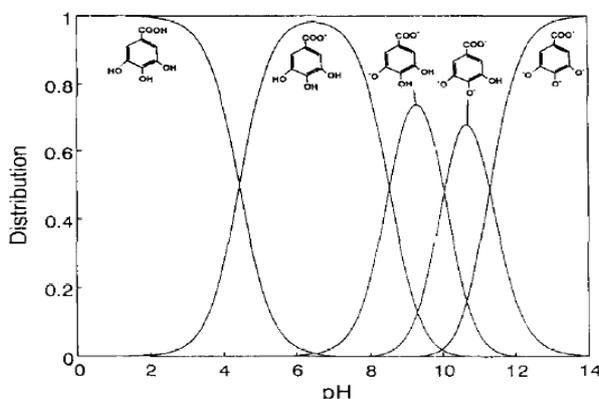
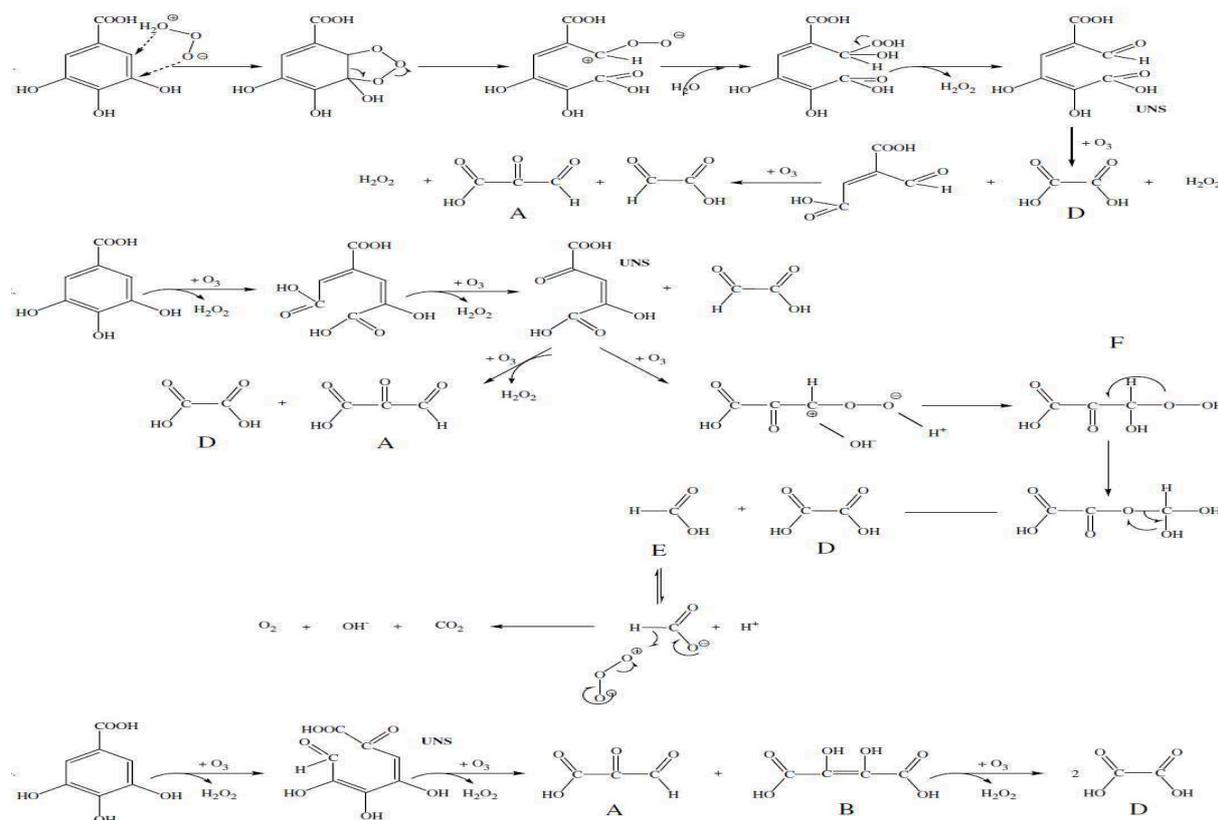


Figure I.31. : Distribution d'acide gallique en fonction du pH (Fukushima et al., 1995)

À ce jour, de nombreuses études ont pour sujet l'élimination d'acide gallique par les procédés d'oxydation avancés (POAs). Benitez et al. (2005) ont étudié la dégradation d'acide gallique avec différentes conditions expérimentales (variation de pH, $[H_2O_2]$, $[Fe^{+++}]$) par la photolyse à 254 nm, UV/ H_2O_2 , Fenton et Photo-Fenton. Ils ont rapporté que le système Photo-Fenton est le système le plus efficace pour oxyder l'acide gallique. La constante cinétique de réaction entre le radical $\cdot OH$ et l'acide gallique a été évaluée par ces auteurs à $11,0 \pm 0,1 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$. De même, Gernjak et al. (2003) obtiennent une minéralisation totale d'acide gallique, en tant que composé phénolique souvent retrouvé dans les eaux usées, par le procédé Photo-Fenton, sous la lumière artificielle et sous le rayonnement solaire. Le traitement de l'acide gallique présent dans l'eau usée issue de la fabrication de l'huile d'olive avec le sel de pyrylium sous l'irradiation solaire est proposé par Miranda et al. (2001). L'oxydation d'acide gallique sous différentes conditions par photolyse UV-V a aussi été proposée par Quici et al. (2008). Selon ces auteurs l'élimination d'acide gallique en variant le pH à 2,5 et 7,5 n'affecte pas le taux d'élimination. De plus l'élimination d'acide gallique en absence de dioxygène dissous est lente. Ces auteurs proposent que l'oxydation d'acide gallique puisse être initiée par une réaction de transfert d'électron qui conduit à la formation du radical carbonyle (D) (schéma I.14.).

l'ozonation. L'ozonation directe et la biodégradation aérobie suivie par l'ozonation d'acide gallique ont été étudiées par Saroj et al. (2005). La diminution de la consommation en ozone pour minéraliser l'acide gallique après la phase de biodégradation aérobie d'acide gallique est prouvée par ces auteurs. Le traitement d'acide gallique par ozonation catalytique ($O_3/LaTi_{0,15}Cu_{0,85}O_3$, Perovskite) et l'avantage d'utiliser ce catalyseur, en ce qui concerne la minéralisation, a été étudié par Carbajo et al. (2006). Beltrán et al. (2006 a) ont étudié l'élimination d'une concentration de 1 mM d'acide gallique par cinq procédés d'oxydation (irradiation visible et ultraviolet VUVA ; adsorption par TiO_2 ; ozonation ; photocatalyse VUVA/ TiO_2 et VUVA/ TiO_2-O_3) et d'après les résultats obtenus (figures I.14. et I.15.), l'ozonation photocatalytique ($TiO_2/UV-O_3$) permet d'accélérer l'oxydation d'acide gallique et des sous-produits formés avec une minéralisation totale d'acide gallique. Ce procédé est le plus approprié si on le compare avec les cinq autres procédés envisagés. Un mécanisme réactionnel d'ozonation directe de l'acide gallique est ainsi proposé dans cette étude (schéma I.15.).



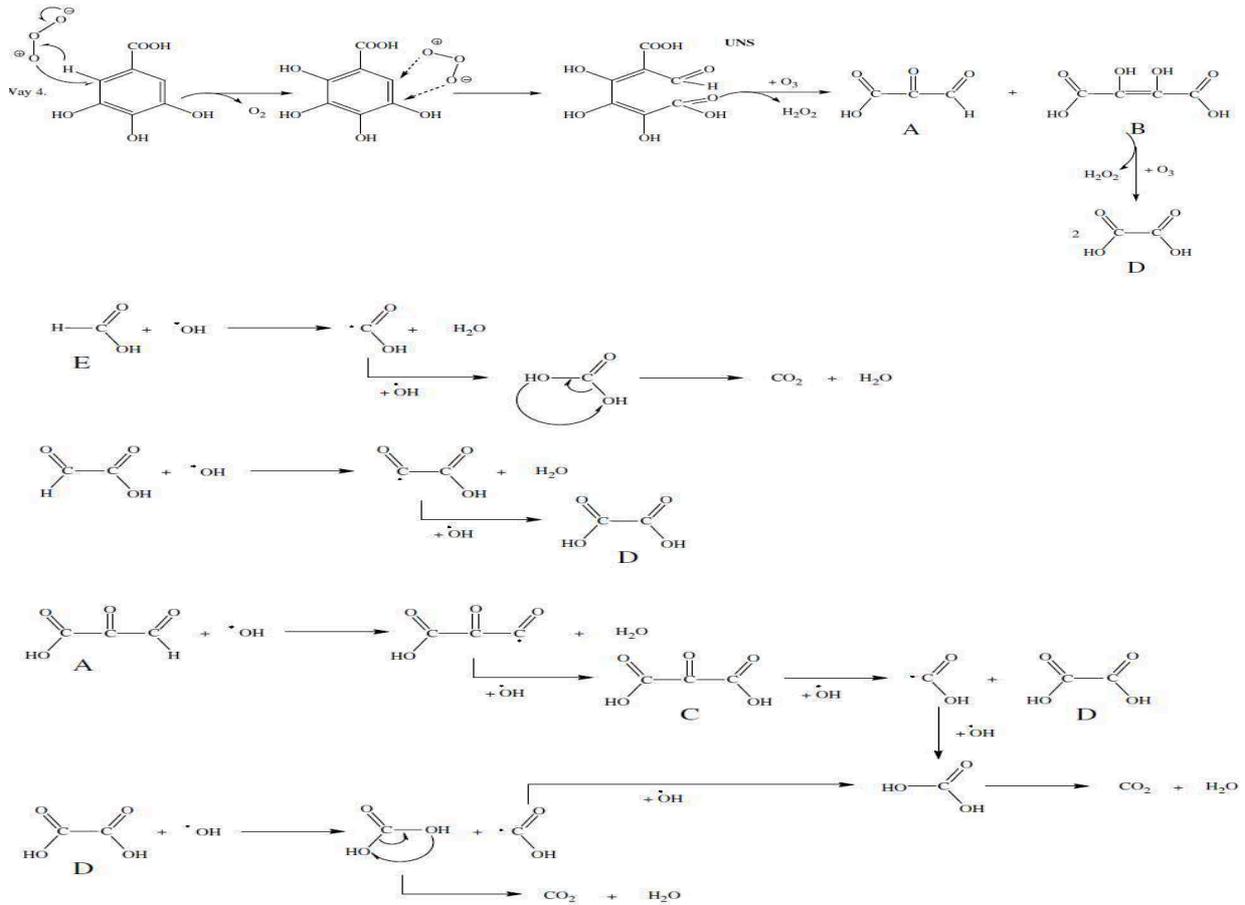


Schéma I.15. : Schéma réactionnel de la dégradation de l'acide gallique par l'ozonation directe et la réaction du radical hydroxyle avec les sous-produits formés (Beltrán et al., 2006 a)

Le couplage du charbon actif avec l'ozonation n'améliore pas l'élimination d'acide gallique. Par contre, cette addition conduit à améliorer l'élimination de carbone organique apporté par les sous-produits issus de l'oxydation d'acide gallique (Beltrán et al., 2006 b).

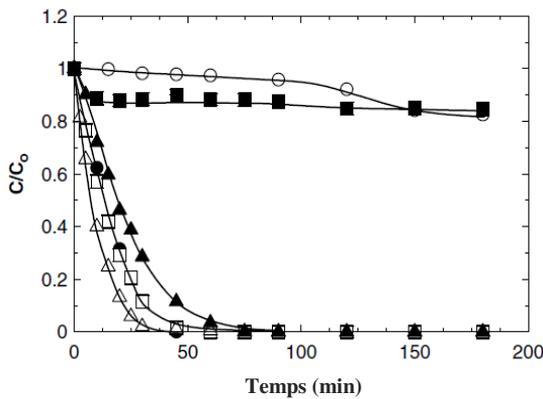


Figure I.14. : Évolution d'AG, 10⁻³ M
Symbole : O VUVA ; ■ adsorption ; ● O₃ ; □ O₃/VUVA ; ▲ O₂/VUVA/TiO₂ ; Δ O₃/VUVA/TiO₂.

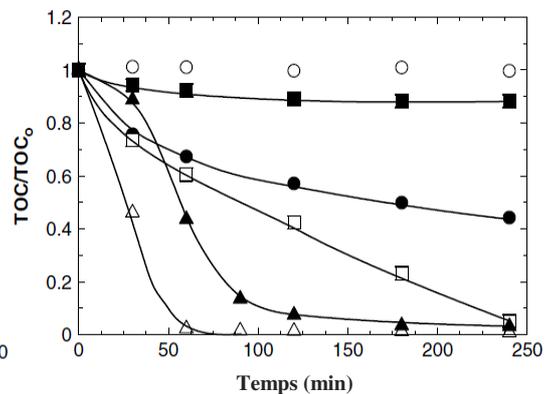


Figure I.15. : Évolution de carbone organique
Symbole : O VUVA ; ■ adsorption ; ● O₃ ; □ O₃/VUVA ; ▲ O₂/VUVA/TiO₂ ; Δ O₃/VUVA/TiO₂.

La dégradation radiolytique par irradiation par rayonnement gamma et le mécanisme radiolytique d'élimination d'acide gallique a été étudiée par Melo et al. (2010). La figure I.16. présente le mécanisme ainsi que les sous produits proposés de la dégradation par irradiation γ d'acide gallique. Ces auteurs proposent que l'étape initiale de l'oxydation d'acide gallique est l'attaque du radical hydroxyle à la position *ortho* d'acide gallique. Les identifications des intermédiaires formés lors de l'application d'une dose de 9 kGy par CL/SM présentent des rapports masse-sur-charge (m/z) de 265 [A] ; 283 [B] ; 299 [C] ; 311 [D] et 329 [E]. De plus, l'application d'une forte dose conduit ces auteurs à l'identification des sous produits poly carboxyliques aliphatiques.

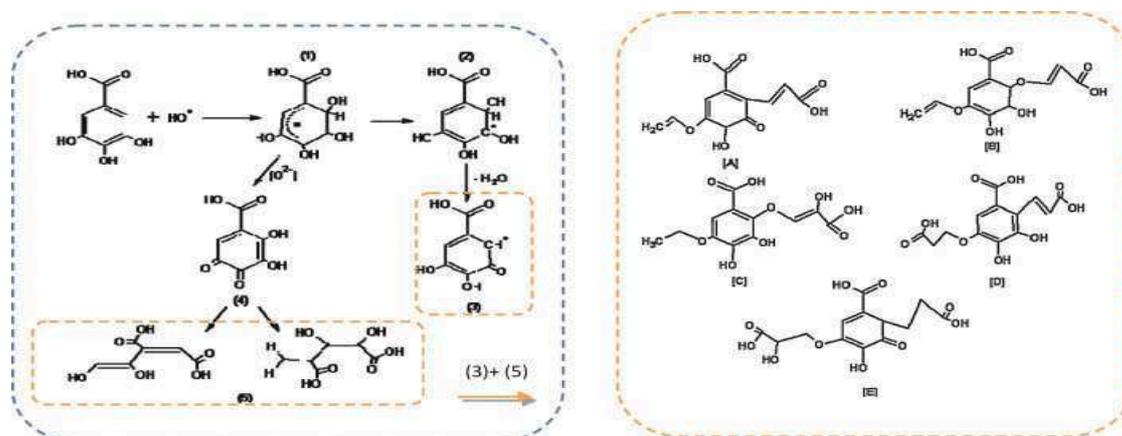


Figure I.16. : Mécanisme et sous produits proposés de la dégradation par irradiation γ d'AG (Melo et al. 2010)

Ainsi, Melo et al. (2009) ont étudié la réactivité de radicaux $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$ et l'électron hydraté avec l'acide gallique par radiolyse pulsée. Selon les conditions appliquées, ils ont confirmé la participation d'électron hydraté et le radical $\cdot\text{H}$ (agent réducteur) pour la destruction radiolytique d'acide gallique. Ces auteurs indiquent que l'efficacité de la dégradation d'acide gallique est légèrement plus élevée en l'absence de dioxygène dissous par rapport à en sa présence. D'après cette étude, la formation de radical cyclohexadienyl est confirmée par la réaction entre les radicaux $\cdot\text{OH}/\text{H}$ avec l'acide gallique, pour donner ensuite le radical phénolyl. Les constantes cinétiques de la réaction radicalaire entre les radicaux $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$ et e^-_{aq} à différents pH avec l'acide gallique ont été déterminées lors de la radiolyse pulsée par l'étude menée par Dwibedy et al. (1999) (tableau I.14.). À notre connaissance, deux études portant sur l'oxydation d'acide gallique par le radical sulfate sont présentes dans la littérature. Il s'agit de celle de Gimeno et al. (2007) et de celle de Caregnato et al. (2008). Cette dernière a mis en évidence la formation du radical phénolyl par la photolyse de l'ion persulfate en présence d'acide gallique, et a déterminé les constantes cinétiques $k_{\text{SO}_4^-/\text{AG}}$ et $k_{\text{SO}_4^-/\text{AG}^-}$ (tableau I.14.). Ces auteurs ont conclu que la réaction se faisait par abstraction d'atome de

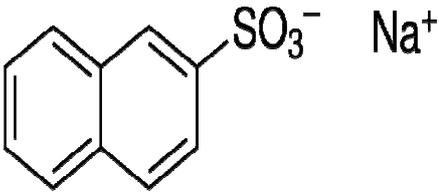
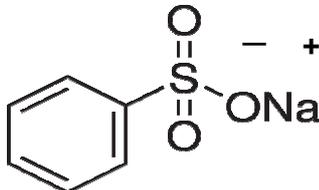
l'hydrogène. Le tableau I.14. récapitule les constantes cinétiques retrouvées dans la littérature de la réaction d'espèces radicalaires avec l'acide gallique.

Tableau I.14. : Récapitulatif des constantes cinétiques de la réaction d'espèces radicalaires avec l'acide gallique

$k^{\bullet\text{OH}}/\text{AG}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	pH	Référence
$1,2 \pm 0,15 \times 10^{10}$	3,5-12	Melo et al. (2009)
$1,1 \times 10^{10}$	6,8	Dwibedy et al. (1999)
9×10^9		O'Neill et al. (1977), cité par Melo et al. (2009)
$11 \pm 0,1 \times 10^9$		Benitez et al. (2005)
$k^{\bullet\text{H}}/\text{AG}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)		
5×10^8		Melo et al. (2009)
$2,7 \times 10^8$	0	Dwibedy et al. (1999)
$k_{\text{O}_2^{\bullet-}}/\text{AG}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$2,4 \times 10^5$	Melo et al. (2009)
$k_{\text{e}_{\text{aq}}^-}/\text{AG}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)		
$1,4 \times 10^9$	6,8	
$5,5 \times 10^8$	9,75	Dwibedy et al. (1999)
$k_{\text{SO}_4^{\bullet-}}/\text{AG}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$6,3 \pm 0,7 \times 10^8$	
$k_{\text{SO}_4^{\bullet-}}/\text{AG}^-$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$2,9 \pm 0,2 \times 10^9$	Caregnato et al. (2008)

La dégradation thermique d'acide gallique a été testée par Boles et al. (1988), dans la gamme de température de 105 à 150 °C, et elle a été immédiate. De même, des procédés électrochimiques ont permis l'élimination totale d'acide gallique ainsi que sa minéralisation (Boye et al., 2006 ; Panizza et Cerisola, 2009). La biodégradation d'acide gallique a été ainsi testée par Tack et al. (1972). L'acide gallique peut aussi être vulnérable à la décarboxylation par voie biologique (Yoshida et al., 1982).

Tableau I.12. : Composés organiques étudiés

	<p>2-naphthalènesulfonate de sodium (2-NS) pKa : 0,57** log K_{ow} : 0,63** Masse Molaire : 230,22 g/mol Formule brute : C₁₀H₇NaO₃S</p>
	<p>Benzènesulfonate de sodium (Na-BS) pKa : 2,55** log K_{ow} :-2,25** Masse Molaire : 180 g/mol Formule brute : C₆H₅SO₃Na</p>
	<p>Acide Gallique (AG) pKa* : 4,44 ; 8,45 ; 10,05 et 11,3 log K_{ow} : 0,7 Masse Molaire : 170 g/mol Formule brute : C₇H₆O₅</p>

* Fukushima, 1995. ** Kanazawa et al., 2004.

I.9. Conclusion partielle

La recherche bibliographique présentée dans ce chapitre nous a permis de conclure que le procédé d'ionisation par accélérateur d'électrons qui appartient à la catégorie des POAs est un procédé générateur d'espèces réactives par lequel la dépollution des eaux est réalisable. Le phénomène de la radiolyse de l'eau se fait à l'échelle de la picoseconde (ps), et produit deux espèces les plus réactives à la fois oxydante et réductrice ($\cdot\text{OH}$, e_{aq}^-). Il a été montré que l'introduction de certains oxydants (O_3 , N_2O , $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, ...) dans ce POA rend le système de traitement plus efficace. Le radical $\cdot\text{OH}$ est très réactif vis-à-vis des polluants organiques formé dans tous les POAs, il est non sélectif. Le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est également très réactif, sélectif, plus stable que le radical $\cdot\text{OH}$, et permet une élimination rapide des polluants organiques. Il a une durée de vie supérieure à celle du radical $\cdot\text{OH}$. Le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ conduit généralement à une meilleure minéralisation des polluants organiques que le radical $\cdot\text{OH}$. Les polluants organiques de cette étude constituent des classes très importantes dans le domaine industriel. Leur accumulation ou présence dans les milieux aquatiques doit être évitée.

CHAPITRE II
MÉTHODES ANALYTIQUES ET PROTOCOLES
EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE II: MÉTHODES ANALYTIQUES ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX	81
II.1. Préparation des solutions	83
II.2. Dispositif expérimental	83
II.2.1. Accélérateur d'électrons	83
II.2.2. Circuit hydraulique	86
II.2.3. Protocole multi-passages	87
II.3. Méthodes analytiques	87
II.3.1. Analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)	87
II.3.2. Analyse par Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse (CL/SM)	88
II.3.3. Analyse par Chromatographie Ionique (CI) (Br^-, Cl^-, SO_4^{--}, SO_3^{--}, NO_3^-, NO_2^-)...	89
II.3.4. Cas particulier de l'analyse d'ion sulfate (SO_4^{--}) en présence des ions persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$)	89
II.3.5. Analyse du Carbone Organique Total (COT)	90
II.3.6. Mesure par Spectroscopie UV-Visible	90
II.3.7. Mesure du pH et de la concentration en dioxygène dissous	90
II.3.8. Dosage des ions persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$)	90
II.3.9. Dosage du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	91

II.1. Préparation des solutions

Les différents réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ces études ont tous une haute pureté. Ils ont été utilisés sans aucune purification préalable (Annexe 1).

Les solutions étalons ont été préparées à partir d'eau ultra pure. Cette eau est purifiée par l'ensemble Milli RX 75 et Synergy 185 fourni par la société MILLIPORE. Cette eau ultra pure présente une résistivité de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ et une teneur en carbone organique dissous inférieure à $0,1 \text{ mg C/L}$.

Les solutions contenant les composés soumis à l'ionisation par faisceau d'électrons ont été préparées dans l'eau déminéralisée qui a une résistivité de $3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ et une concentration en carbone organique dissous de $0,25 \pm 0,1 \text{ mg C/L}$. Certaines expériences ont aussi été réalisées dans l'eau du réseau de distribution d'eau potable de Poitiers, la caractéristique de cette eau est présentée dans le paragraphe III.5.

II.2. Dispositif expérimental

Le laboratoire de Chimie de l'Eau et Traitement des Eaux (CETE) s'est équipé, début 2003, d'un dispositif pilote unique en Europe, dédié à la dépollution des eaux pour la recherche fondamentale et appliquée. Il s'agit d'un accélérateur d'électrons de type Van de Graaff couplé à un circuit hydraulique. Cet appareil électrique a pour but de produire des particules (électrons) ayant une haute énergie et de les transférer dans les solutions aqueuses à traiter.

II.2.1. Accélérateur d'électrons

• Principe

L'irradiation par faisceau d'électrons d'une solution aqueuse représente la technique la plus simple et la plus efficace parmi les procédés d'oxydation avancés. Lorsque le système aqueux, par exemple les effluents d'eaux usées, sont irradiés par des électrons de haute énergie, pratiquement toute l'énergie des électrons est absorbée par les molécules d'eau. Dans des conditions habituelles, il n'y a pas d'effet direct des rayonnements ionisants sur les solutés ou sur des microorganismes contenus dans l'eau.

Les espèces actives produites par l'utilisation d'un accélérateur d'électrons pour le traitement des solutions aqueuses sont bien connues : il s'agit des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), qui présentent une très grande réactivité en solution aqueuse et des électrons hydratés (e^-_{aq}). Ces deux espèces représentent les espèces les plus réactives vis-à-vis des solutés présents dans la solution à traiter (§ I.5.).

La figure II.1. montre une vue schématique de l'accélérateur d'électrons de type Van de Graaff installé à Poitiers. Le faisceau d'électrons provient d'un filament de tungstène chauffé qui est par ailleurs sous haute tension négative. Ce faisceau est centré et accéléré dans le vide (éviter les collisions) à l'intérieur du tube. Le faisceau atteint une énergie correspondant à la tension de la puissance fournie. Ensuite, le faisceau d'électrons passe dans le scanner (acier inoxydable) où les électrons sont déviés par un champ magnétique variable. Ensuite, le faisceau d'électrons balayés passe à travers une fenêtre mince de titane avant de pénétrer l'eau au cours du traitement. Le nombre d'électrons délivrés par l'accélérateur est appelé courant de faisceau. Il est mesuré en micro ampère (μA). L'unité de dose de rayonnement est le Gray (Gy). Dans une solution aqueuse (densité = 1) 1 Gy correspond à 1 Joule/L. La dose absorbée est déterminée par le courant de faisceau et le débit de la solution à irradier. Ces deux paramètres peuvent être modifiés pour s'adapter à une dose absorbée souhaitée, équation (II.1.). Par conséquent, le contrôle de ce procédé est extrêmement simple. En conséquence, l'automatisation est facile à réaliser.

$$\text{Dose (Gy)} = (I_{\text{reçu}} (\mu\text{A}) \times U (\text{MV})) / (Q (\text{L/h}) / 3600) \quad \text{éq. II.1.}$$

Où:

- I: Intensité du faisceau d'électrons reçu par la solution (μA)
 U: Tension accélératrice (MV)
 Q: Débit (L/h)

• Configuration

La figure II.1. montre le plan d'implantation du dispositif d'irradiation qui comprend trois salles (A, B et C).

- A :** Salle d'accélérateur d'électrons de type Van de Graaff
(Générateur d'électrons)
B : Salle d'irradiation, le scanner
(extraction d'ozone)
C : Salle de préparation et de pilotage (panoplie hydraulique)

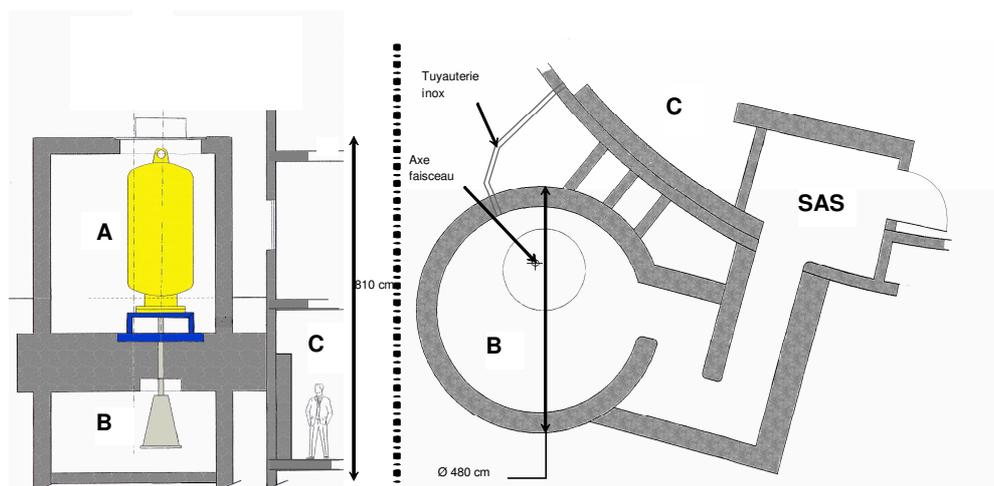


Figure II.1. : Implantation du dispositif de l'accélérateur d'électrons à Poitiers

L'ensemble du dispositif répond à des normes de sécurité très strictes. La présence de rayonnements dans les salles A et B implique des murs en béton épais (> 40 cm), un labyrinthe afin d'éviter la propagation des rayonnements par atténuation de l'énergie lors des réflexions successives et des dispositifs de sécurité (capteurs sur les portes, boutons d'arrêt d'urgence,...). Afin de s'assurer de la radioprotection des utilisateurs de l'appareil, des mesures de rayonnements ionisants sont effectuées à chaque manipulation dans la salle de préparation et dans l'environnement du bunker grâce à un détecteur de rayonnements ionisants de type FH 40 G-L10 (THERMO EBERLINE ESM). Les doses maximales instantanément reçues sont fixées par la réglementation à 500 nSv/h. De plus, chaque personne travaillant sur l'accélérateur d'électrons possède un dosimètre de poitrine, sensible aux rayons X, γ et β (LCIE ; LANDAUER) mesurant la dose individuelle mensuelle reçue. La mesure de la dose reçue par ces badges est effectuée par le Laboratoire Central des Industries Electriques (Fontenay aux Roses).

Les caractéristiques de l'accélérateur d'électrons de type Van de Graaff fourni par la société Vivirad sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau II.1.: Caractéristiques du générateur d'électrons Van de Graaff à Poitiers

Puissance	3 kW
Energie des électrons	1 à 3 MeV (variation < 1 %)
Courant	50 à 500 μ A (variation < 5 %) avec stabilisation automatique
Longueur de balayage	Jusqu'à 40 cm
Largeur de balayage	Jusqu'à 3 cm
Uniformité du balayage	Variation inférieure à ± 5 % sur la largeur totale de balayage
Débit de solution	60 à 3600 L/h

II.2.2. Circuit hydraulique

Une des spécificités du pilote d'ionisation par faisceau d'électrons de Poitiers est l'apport des fluides à traiter en continu sous le faisceau d'électrons. Cette configuration nécessite un dispositif et un protocole expérimental adéquats afin de pouvoir gérer les différents paramètres hydrauliques (pression du circuit, débits des solutions...).

La figure II.2. présente le générateur d'électrons simplifié ainsi que le dispositif hydraulique permettant d'acheminer les liquides à traiter sous le faisceau d'électrons aux débits désirés grâce à une pompe (inoxydable) et des vannes pour contrôler le débit.

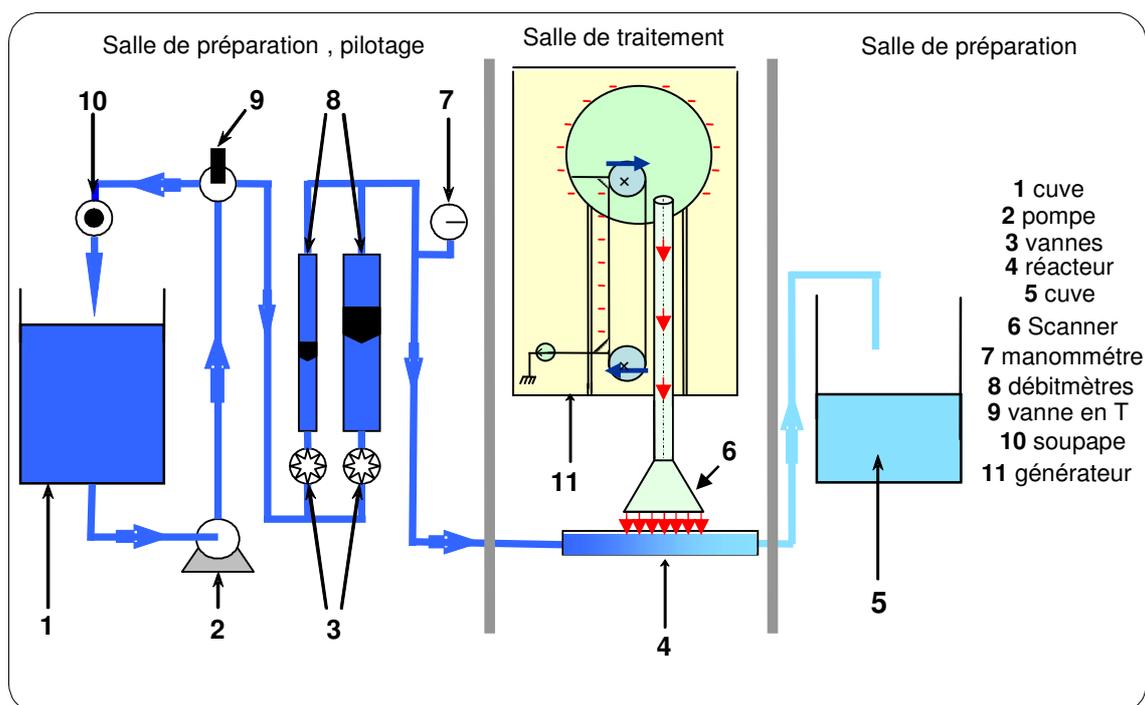


Figure II.2.: Schéma de principe du circuit hydraulique et du générateur d'électrons

Les solutions à irradier sont préparées dans la cuve (1) et sont acheminées avec un débit contrôlé par les débitmètres (8) dans le circuit (panoplie) via une pompe inoxydable centrifuge (2) CA 70/34 de marque LOWARA. Un système de by-pass (10) permet de maintenir une homogénéité dans la cuve d'entrée (1). Après l'irradiation de la solution, les prélèvements sont effectués en sortie du dispositif et le reste de la solution traitée est récupéré dans une seconde cuve (5). Les matériaux utilisés pour réaliser ce circuit (polypropylène) sont inertes dans les conditions de pH et de température de nos expériences. En fin de chaque expérience l'ensemble du réseau hydraulique est rincé à l'eau déminéralisée. De même, chaque cuve est nettoyée à l'eau de distribution puis à l'eau déminéralisée.

La fenêtre du réacteur (4) est de forme rectangulaire (30 mm × 370 mm), la profondeur est modulable en fonction de l'énergie du faisceau souhaitée.

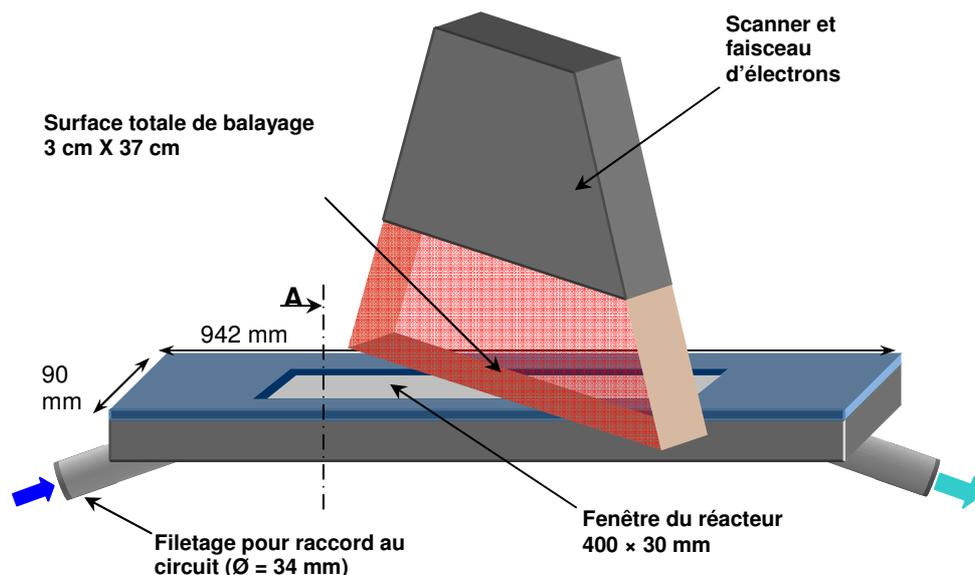


Figure II.3. : Vue 3D du réacteur et scanner (le scanner et le réacteur ne sont pas à la même échelle)

Pour une tension accélératrice de 2,7 MV, la profondeur du réacteur est de 12 mm. Le réacteur est positionné de manière à recevoir un demi (50 %) ou un quart (25 %) du faisceau émis (Figure II.3.). La gamme d'intensité et le débit de solution sont de 50 à 300 μA et de 100 à 1000 L/h respectivement.

II.2.3. Protocole multi-passages (bullage par air)

Des doses absorbées par les solutions supérieures à 1,5 kGy conduisent à une consommation presque totale (inférieure de la limite de détection)* de l'oxygène dissous à l'équilibre avec l'atmosphère ($\approx 7 \text{ mg/L}$) et pour en avoir dans la solution à traiter à des doses supérieures à 1,5 kGy, plusieurs passages (multi-passages) de la solution à traiter sous le faisceau d'électrons, permettent d'introduire efficacement l'air dans la solution à chaque passage de 1,5 kGy.

* La sonde Cellox 325 présente une plage de mesure de 0 à 50 mg/L.

II.3. Méthodes analytiques

II.3.1. Analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)

Afin de séparer et suivre les concentrations résiduelles des composés organiques étudiés après irradiation des solutions pendant leurs dégradation par irradiation par faisceau d'électrons, nous avons employé la chromatographie liquide haute performance (CLHP).

Nous établissons les droites d'étalonnages des composés organiques étudiés par leur dissolution dans l'eau ultra pure. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution

(étalon) mère, d'une concentration de 1 mM et à partir de cette concentration nous préparons par dilution une série de solutions de concentration bien déterminées (10, 20, 40, 60, 80 et 100 μM). Ces dernières seront par la suite analysées par CLHP avec les échantillons de chaque expérience. Des courbes d'étalonnages ont été faites pour chaque expérience. Le coefficient de corrélation (r^2) obtenu était toujours supérieur à 0,97.

Les composés organiques étudiés ont été dosés à l'aide d'un système d'analyse chromatographique (CLHP) Alliance WATERS 2695, et un détecteur UV-Visible WATERS 2487 réglé à la longueur d'onde d'absorption maximale du composé étudié. Ce système est relié à un logiciel (Empower2-Fix) d'acquisition et de traitement des données.

Les conditions de détection chromatographique des différents composés étudiés sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2.: Paramètres d'analyse chromatographique

Composé	Colonne	Composition de l'éluant		λ , (nm)	Débit, (mL/min)	Volume d'injection, (μL)	T_R , (min)
		EUP*, (%)	MeOH, (%)				
AG	Kromasil, C18 (250 x 4,6 mm)	95	5	270	0,8	100 μL	16
Na-BS	Kromasil, C18 (250 x 4,6 mm)	80	20	212	0,6	40 μL	9
2-NS	Symmetry Shield™ RP ₈ , C8 (3,9 x 150 mm) WATERS	45	55	224	0,7	15 μL	15

* (Acidifiée par H_3PO_4), AG : Acide gallique, Na-BS : benzènesulfonate de sodium, 2-NS : 2-naphthalènesulfonate de sodium.

● Reproductibilité

Afin de s'assurer de la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus, nous avons répété certaines expériences à différentes échelles de temps pour les trois composés étudiés (annexe 2).

II.3.2. Analyse par Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse (CL/SM)

La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL/SM) a été mise en œuvre pour l'identification des sous-produits formés lors de la dégradation des polluants

organiques étudiés (AG, 2-NS). La méthode d'ionisation choisie est l'électrospray en mode négatif (ESI⁻). Le dispositif chromatographique est équipé d'un détecteur UV-Visible à barrette de diodes (Thermo Electron Corp.) et d'un spectromètre de masse à piège ionique (DECA XP-Thermo). Les conditions de séparation et d'identification sont présentées dans le tableau II.3.

Condition d'ionisation : Électrospray négatif (ESI⁻)

Gaz de nébulisation : N₂ à 92 ua

Température de la source : 350 °C

Tension du capillaire : - 15 V

Tension de fragmentation (énergie de collision) : 31 %

Tableau II.3.: Paramètres de séparation et d'identification par (CL/SM)

Composé	Colonne	Composition de l'éluant		λ, (nm)	Débit, (mL/min)	Volume d'injection, (μL)	T _R , (min)
		EUP*, (%)	MeOH,(%)				
AG	Kromasil, C18 (250 x 4,6 mm)	95	5	270	0,3	100 μL	17
2-NS	Symmetry Shield™ RP ₈ ,C8 (3,9 x 150 mm) WATERS	30	70	224	0,3	15μL	70

* (Acidifiée par CH₃COOH)

II.3.3. Analyse par Chromatographie Ionique (CI) (Br⁻, Cl⁻, SO₄⁻, SO₃⁻, NO₃⁻, NO₂⁻)

L'analyse des ions a été réalisée par chromatographie ionique (Dionex ICS-3000) couplée à un détecteur conductimétrique et un passeur d'échantillon Dionex AS. Le débit est de 1 mL/min. L'éluant utilisé est une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (100 mM). La colonne utilisée est de type Ion Pac AS 19 (4 x 250 mm) et la colonne de garde, Ion Pac AG 19 (4 x 50 mm).

II.3.4. Cas particulier de l'analyse d'ion sulfate (SO₄⁻) en présence des ions persulfate (S₂O₈⁻)

La mesure d'ion sulfate (SO₄⁻) par chromatographie ionique (Dionex ICS-3000) est gênée par la présence d'ion persulfate (S₂O₈⁻) qui cause des interférences pour l'analyse des ions sulfate. C'est pour cela que le dosage d'ion SO₄⁻ en présence d'ion S₂O₈⁻ a été effectué par la méthode VYDAC (méthode écrite en accord avec les préconisations de la norme T 90-042).

La colonne utilisée ici est une colonne VYDAC 302 J.C. constituée d'une silice greffée ionique de type ammonium quaternaire. La phase mobile est constituée d'eau ultra pure avec l'acide phtalique (0,49 g/L). Cette phase est ajustée pour un pH à 5 par le sodium tetraborate. Le détecteur adapté à cette méthode est un détecteur conductimétrique. Cette analyse a été appliquée lors de la radiolyse d'une solution de persulfate de sodium.

II.3.5. Analyse du Carbone Organique Total (COT)

Durant ce travail, le carbone organique total a été mesuré à l'aide d'un analyseur SHIMADZU TOC-V_{CSH} équipé d'un passeur automatique de soixante-huit échantillons. La méthodologie du COT est basée sur la transformation de tout le carbone présent dans la solution en CO₂ pour quantifier le carbone total (CT) et le carbone inorganique (CI). Puis, le COT (mg/L) est calculée en soustrayant le CT au CI. Chaque mesure a été effectuée trois fois automatiquement par l'appareil et le résultat retenu correspond à la moyenne de ces valeurs mesurées. La mesure du carbone organique dissous a été nécessaire, principalement afin d'évaluer le processus de minéralisation du polluant organique lors de l'irradiation de la solution de ce polluant. D'ailleurs la minéralisation totale (élimination du carbone organique) est l'ultime étape désirée dans le traitement de l'eau par les POAs.

II.3.6. Mesure par spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV des différents échantillons et des concentrations des composés organiques étudiés sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type 50 Scan, VARIAN connecté à un PC compatible et piloté par un logiciel de VARIAN (Cary WinUV Simple Reads et Scan).

II.3.7. Mesure du pH et de la concentration en dioxygène dissous

Les mesures du pH et de la concentration en dioxygène dissous ont été effectuées avant et après l'irradiation à l'aide d'un terminal 740 WTW séries (INOLAB). Une électrode de pH Sentix 81 et une sonde Cellox 325 ont été utilisées pour mesurer respectivement le pH et la concentration en dioxygène dissous. La sonde Cellox 325 présente une plage de mesures de 0 à 50 mg/L. Elles ont été étalonnées avant chaque expérience à l'aide de kit fournis par la société WTW, puis ont été insérées dans le réservoir de récupération de solution traitée.

II.3.8. Dosage d'ion persulfate ($S_2O_8^{--}$)

L'ion persulfate est dosé par la méthode proposée par Villegas (1963) qui consiste en une décoloration d'une solution de bleu d'alcan. Le Bleu d'alcan de formule ($C_{58}H_{68}Cl_4CuN_{16}S_4$) est un dérivé soluble du complexe phthalocyanine de cuivre.

Préparation de la solution de colorant (le Bleu d'alcan):

- * Dissoudre 62,5 mg de bleu d'alcan dans environ 200 mL d'eau ultra pure
- * Ajuster le pH à 2,5 avec de l'acide acétique concentré en mettant la solution sur l'agitateur
- * Compléter par de l'eau ultra pure à 250 mL
- * Conserver à l'abri de la lumière

Protocole analytique:

La gamme d'étalonnage s'étend de 5 à 100 μ M d'ion $S_2O_8^{--}$. Le dosage d'ion $S_2O_8^{--}$ est effectué en introduisant successivement dans une fiole de 25 mL:

- * 5 mL de solution de bleu d'alcan
- * 5 mL de la solution à doser
- * Après un temps de réaction d'environ 2 heures à l'abri de la lumière, compléter à 25 mL avec de l'eau ultra pure, ensuite l'absorbance est mesurée à 615 nm dans une cuve en verre de 1 cm. La concentration en ion persulfate est calculée par l'équation II.2. :

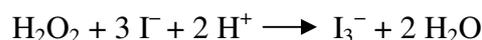
$$[S_2O_8^{--}] (\mu M) = (A_0 - A_{\text{éch}}) / 0,0058 \quad \text{équation II.2.}$$

A_0 : Absorbance du blanc réalisé avec de l'eau ultra pure. Le calcul pour déterminer le coefficient d'absorption molaire du bleu d'alcan en solution est de: $\epsilon_{(615 \text{ nm})} = 41200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

II.3.9. Dosage du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

- Par titrage iodométrique (pour $[H_2O_2] > 10^{-3} \text{ M}$)

En milieu acide et en présence de catalyseur (molybdate d'ammonium), le peroxyde d'hydrogène oxyde I^- en I_2 qui est solubilisé en présence d'un excès d'ions iodure sous la forme I_3^- . Le I_2 (ou I_3^-) formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium (Le principe est proposé par Masschelein et al., 1977). Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Le dosage de peroxyde d'hydrogène est réalisé en introduisant successivement dans un erlenmeyer:

- * 10 mL d'une solution de KI (0,1M)

* 1 mL d'acide sulfurique (1N)

* $V_{\text{éch}}$ (volume d'échantillon, 2 mL d'une solution diluée de la solution commerciale 1/100)

* 3 gouttes d'une solution de molybdate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}]$ à 30 mg/L]

Après 10 minutes de réaction, I_3^- est dosé par un volume d'une solution de thiosulfate (V_{thio}) 0,1 N. La concentration en peroxyde d'hydrogène est calculée par l'équation II.3. :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (M)} = (0,1 \times V_{\text{thio}}/2 \times V_{\text{éch}}) \times 100 \quad \text{équation II.3.}$$

La répétition de la titration (9 fois) d'un échantillon de la solution commerciale donne un écart-type de $\pm 0,05$ M. La détermination de la concentration de la solution commerciale de peroxyde d'hydrogène a été faite tous les 2 mois, ensuite cette solution est stockée dans un réfrigérateur.

● Par titrage colorimétrique au TiCl_4 (pour $[\text{H}_2\text{O}_2] < 10^{-3}$ M) :

Le principe est proposé par Eisenberg (1943). La méthode repose sur la formation en milieu très acide d'un complexe stable de couleur jaune entre le peroxyde d'hydrogène et le Titane (IV).

Protocole expérimental:

Le dosage est effectué dans une fiole jaugée de 25 mL où sont introduits successivement :

* 2 mL d'acide sulfurique concentré (36 N)

* 2 mL d'une solution de TiCl_4 (10 mL de TiCl_4 dans 1L d'acide sulfurique 2N)

* $V_{\text{éch}}$ (mL) d'échantillon

* Compléter par l'eau ultra pure à 25 mL (21 ml)

L'absorbance est mesurée à 410 nm après un temps de contact de 10 minutes et l'homogénéisation de la solution. Le coefficient d'extinction molaire utilisé est de $750 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

● Introduction aux résultats expérimentaux

Afin d'étudier l'effet de l'ajout d'oxydant ($S_2O_8^{--}$, H_2O_2) dans la solution à irradier en présence des polluants organiques utilisés lors de cette étude et pour mieux l'appréhender, nous avons dans un premier temps, étudié la radiolyse d'oxydant en absence d'autre soluté dans l'eau déminéralisée en fonction de la dose absorbée. Des paramètres physicochimiques, tels que le dioxygène dissous et le pH, ont ainsi été suivis.

A. Irradiation d'une solution aqueuse de persulfate de sodium

Les résultats préliminaires issus de la radiolyse d'une concentration initiale en ion persulfate d'environ $800 \mu M$ à pH et concentration en dioxygène dissous libres ($pH_i = 5,9$; $[O_2]_i = 8,34 \text{ mg/L}$), montrent que la décomposition des ions persulfate augmente avec l'augmentation de la dose absorbée (figure A.I.).

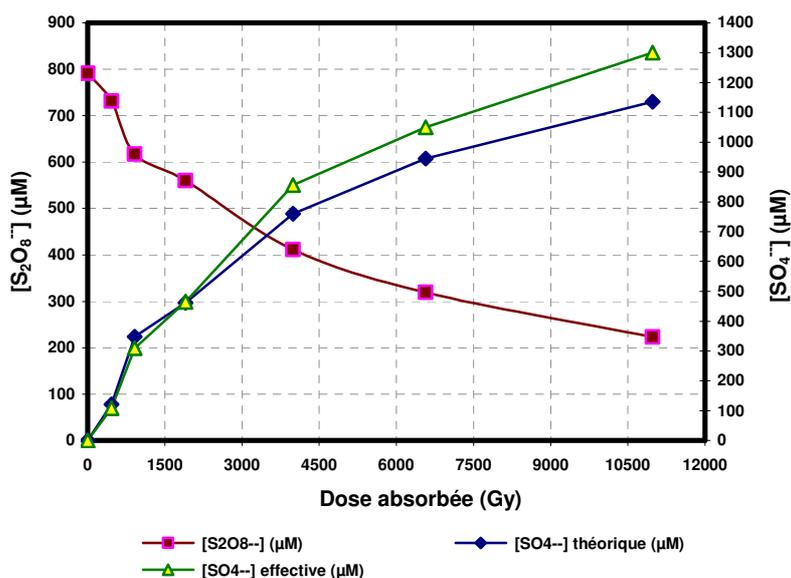
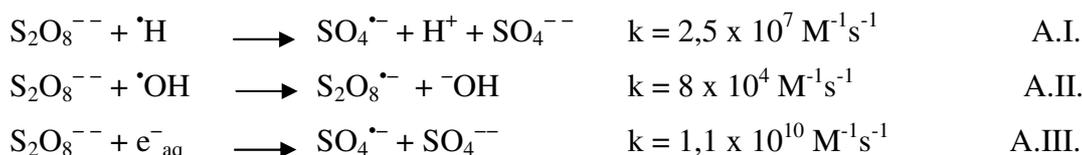
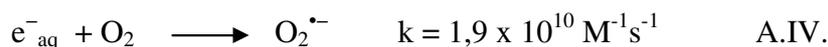


Figure A.I. : Evolution de la concentration en ion persulfate et en ion sulfate
 $[S_2O_8^{--}]_i = 791 \mu M$; $pH_i = 5,9$; $[O_2]_i = 8,34 \text{ mg/L}$

Plusieurs espèces radicalaires réactives, issues de la radiolyse de l'eau, peuvent être responsables de la dégradation des ions persulfate, telles que les radicaux $\cdot H$, $\cdot OH$, et l'électron hydraté (e^-_{aq}) (réactions A.I., A.II. et A.III.). Au vu de la constante cinétique de la réaction radicalaire de l'électron hydraté avec l'ion persulfate et selon son rendement radiolytique ($G_{e^-_{aq}}$), l'électron hydraté est considéré comme la seule espèce par laquelle le radical sulfate ($SO_4^{\cdot-}$) est formé (réaction A.III.).



Néanmoins, la présence de fortes concentrations en dioxygène dissous dans la solution d'ions $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ à irradier, peut limiter et entrer en compétition avec l'ion persulfate vis-à-vis de la réaction avec l'électron hydraté (réaction A.IV.). Un écart de 10 % a été observé. Cet écart peut être dû à des interférences analytiques.



Les calculs du facteur de consommation d'électron hydraté par le dioxygène dissous et l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ à deux différentes doses (tableau A.I.) à partir de l'évolution de la concentration en ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ figure A.I., et en dioxygène dissous montrent que le facteur de consommation d'électron hydraté par le dioxygène dissous calculé à 6,5 kGy est supérieur à celui de l'ion persulfate.

Tableau A.I. : Facteur de consommation d'électron hydraté par le dioxygène dissous et l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$

	0 Gy		6,5 kGy	
$k_{\text{e}^-_{\text{aq}}/\text{O}_2} \times [\text{O}_2]$	$[\text{O}_2]_{0\text{Gy}} = 261 \mu\text{M}$	$49,59 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$[\text{O}_2]_{6,5\text{kGy}} = 411 \mu\text{M}$	$78,09 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{e}^-_{\text{aq}}/\text{S}_2\text{O}_8^{--}} \times [\text{S}_2\text{O}_8^{--}]$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{--}]_{0\text{Gy}} = 791 \mu\text{M}$	$87,01 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{--}]_{6,5\text{kGy}} = 318 \mu\text{M}$	$34,98 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$

50 % de la concentration initiale en ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ a été dégradée pour une dose absorbée de 4 kGy. Alors que dans leur étude, Criquet et Karpel Vel Leitner (2011) ont mis en évidence un abattement de 50 % d'une concentration initiale en ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ de 2 mM pour une dose absorbée de 5 kGy. La dégradation d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ est accompagnée de la formation du radical sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). Dans le système réactionnel, le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est ensuite réduit en ion sulfate, ce qui est montré dans la figure A.I. Soit 1 mol en ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ dégradé forme 2 mol en ion SO_4^{--} , schéma A.I. (Criquet et Karpel Vel Leitner, 2011).

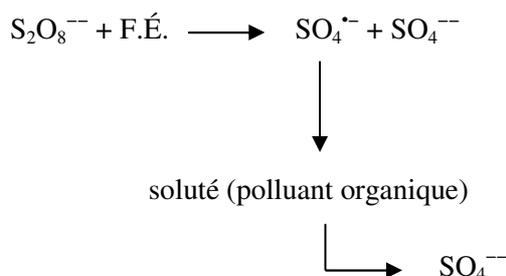


Schéma A.I. : Formation d'ion sulfate lors de la radiolyse d'ion persulfate

Les constantes cinétiques des réactions des quatre espèces réactives ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$ et e^-_{aq}) avec l'ion sulfate formé étant faibles, elles sont alors disponibles pour réagir avec les polluants organiques. Pour deux doses absorbées de 0,46 et 6,57 kGy, la concentration en ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ consommée est de 60 et 472 μM respectivement. Ces concentrations conduisent respectivement à la formation de concentrations en ion $\text{SO}_4^{\bullet-}$ de 108 et 1050 μM .

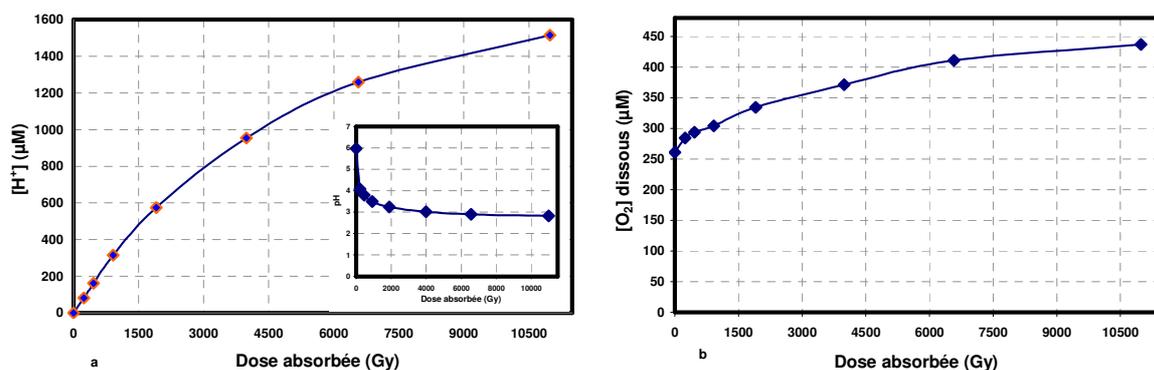


Figure A.II. : Évolution de la concentration en ion H^+ et de la concentration en O_2 dissous
 $p\text{H}_i = 5,9 ; [\text{O}_2]_i = 8,34 \text{ mg/L}$

La radiolyse d'ion persulfate est suivie par une diminution du pH dès l'absorption de la première dose. L'acidification du milieu serait due principalement à la formation d'ions sulfate. Une forte production en ion H^+ a été observée lors de la radiolyse d'ion persulfate (figure A.II. a.). La dégradation des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ augmente également la concentration en dioxygène dissous dans la solution (figure A.II. b.). Cette augmentation peut limiter la dégradation d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ par l'orientation de la réaction entre l'électron hydraté et l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ vers le dioxygène dissous (tableau A.I.).

• Système de la réaction radicalaire

Un tableau récapitulatif de toutes les réactions radicalaires, et des espèces formées à partir de la radiolyse de l'eau pure a déjà été présenté dans le chapitre I (§ I.5.2, tableau I.7.). L'ajout d'un oxydant en solution peut efficacement entraîner de nouvelles réactions radicalaires ainsi que la formation de nouvelles espèces radicalaires puissantes vis-à-vis de l'élimination de polluants organiques, ce qui a été démontré dans le chapitre I (§ I.6.). La présence d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ en solution induit donc de nombreuses autres réactions. Les différentes réactions radicalaires qui pourront avoir lieu dans le système de la radiolyse d'ion persulfate sont rassemblées dans le tableau A.II. D'ailleurs ce tableau présente les différentes réactions responsables de l'évolution de la concentration en ion H^+ et en dioxygène dissous.

Tableau A.II. : Réactions radicalaires issues de la radiolyse d'ion $S_2O_8^{--}$ correspondant à la production d' O_2 et acidification*

Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	Acidification	Production O ₂
$e^-_{aq} + S_2O_8^{--} \rightarrow SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-}$	$1,1 \times 10^{10}$	●	
$S_2O_8^{--} + H^+ \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{\cdot-}$	$2,5 \times 10^7$	●	
$\cdot OH + S_2O_8^{--} \rightarrow S_2O_8^{\cdot-} + ^-OH$	8×10^4		
$SO_4^{\cdot-} + S_2O_8^{--} \rightarrow S_2O_8^{\cdot-} + SO_4^{--}$	6×10^4	●	
$S_2O_8^{--} + O_2^{\cdot-} \rightarrow SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-} + O_2$	$2,4 \times 10^3$	●	●
$2 S_2O_8^{\cdot-} \rightarrow 2 SO_4^{--}$	1×10^{12}	●	
$SO_4^{\cdot-} + \cdot OH \rightarrow HSO_4^- + \frac{1}{2} O_2$	1×10^{10}	●	●
$SO_4^{\cdot-} + H_2O \rightarrow SO_4^{--} + H^+ + \cdot OH$	360 s^{-1}	●	
$SO_4^{\cdot-} + HO_2^{\cdot} \rightarrow SO_4^{--} + H^+ + O_2$	$3,5 \times 10^9$	●	●
$SO_4^{\cdot-} + O_2^{\cdot-} \rightarrow SO_4^{--} + O_2$	$3,5 \times 10^9$	●	●
$SO_4^{\cdot-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{--} + H^+ + HO_2^{\cdot}$	2×10^7	●	
$SO_4^{\cdot-} + H^+ \rightarrow SO_4^{--} + H^+$	1×10^{10}	●	
$2 SO_4^{\cdot-} \rightarrow S_2O_8^{--}$	4×10^8	●	
$SO_4^{\cdot-} + e^-_{aq} \rightarrow SO_4^{--}$	$> 1 \times 10^{10}$	●	
$^-OH + SO_4^{\cdot-} \rightarrow \cdot OH + SO_4^{--}$	$6,5 \times 10^7$	●	
$e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H^{\cdot}$	$2,3 \times 10^{10}$		
$SO_4^{\cdot-} + \cdot OH \rightarrow ^-OH + SO_4^{\cdot-}$	$3,5 \times 10^5$		
$SO_4^{--} + SO_4^{\cdot-} \rightarrow$			
$SO_4^{--} + e^-_{aq} \rightarrow$	$< 1 \times 10^6$		
$SO_4^{--} + H^+ \rightarrow$			
$e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot-}$	$1,9 \times 10^{10}$		
$H^{\cdot} + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot}$	$2,1 \times 10^{10}$		
$HO_2^{\cdot} + \cdot OH \rightarrow O_2 + H_2O$	$7,5 \times 10^9$		●
$O_2^{\cdot-} + \cdot OH \rightarrow O_2 + ^-OH$	8×10^9		●
$2 HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,3 \times 10^5$		●

* Références : Neta, P. et al. (1988) ; Criquet et Leitner, (2011) ; Buxton et al. (1988)

B. Irradiation d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène

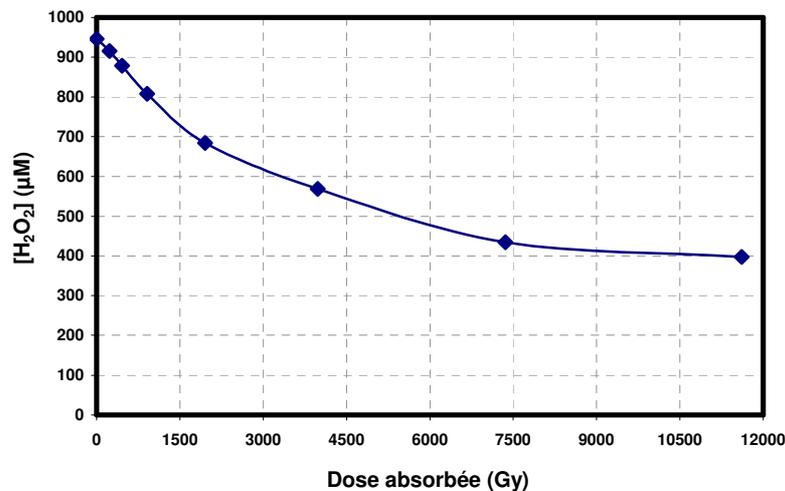
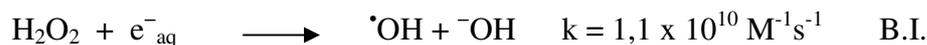
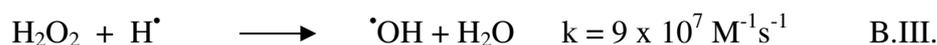
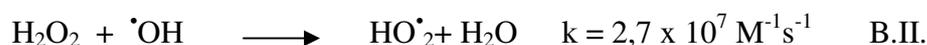


Figure B.I. : Évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène
 $[H_2O_2]_i = 946 \mu M$; $pH_i = 7$; $[O_2]_i = 8 \text{ mg/L}$

L'irradiation par faisceau d'électrons de solution de peroxyde d'hydrogène à pH et à concentration en dioxygène dissous libre ($\text{pHi} = 7$; $[\text{O}_2]_i = 8 \text{ mg/L}$) conduit à la décomposition de peroxyde d'hydrogène (figure B.I. ci-dessus) tout en augmentant la concentration en $\cdot\text{OH}$. Le peroxyde d'hydrogène réagit principalement avec l'électron hydraté issu de la radiolyse de l'eau (réaction B.I.).



D'autres réactions radicalaires conduisent à la décomposition du peroxyde d'hydrogène avec des constantes cinétiques assez faibles par rapport à celles que l'électron hydraté avec le peroxyde d'hydrogène (réactions B.II. et B.III.).



Diverses recombinaisons radicalaires peuvent parallèlement conduire à la formation de peroxyde d'hydrogène. Cette production de peroxyde d'hydrogène a été démontrée lors de l'étude de Boukari et al. (2011). La présence du dioxygène dissous semble être indispensable pour former les espèces radicalaires qui par recombinaison radicalaire forme le peroxyde d'hydrogène (tableau B.II.).

D'après la figure B.I., la dégradation de peroxyde d'hydrogène augmente avec l'augmentation de la dose absorbée. La moitié de la concentration en peroxyde d'hydrogène a été dégradée pour une dose absorbée d'environ 6 kGy. De même qu'avec l'ion persulfate, la présence d'une forte concentration en dioxygène dissous peut limiter la production du $\cdot\text{OH}$. Néanmoins, la réaction entre l'électron hydraté et le peroxyde d'hydrogène reste plus favorable par rapport à celle entre l'électron hydraté et le dioxygène dissous (tableau B.I.).

Tableau B.I. : Facteur de consommation d'électron hydraté par le dioxygène dissous et l' H_2O_2

	0 Gy		4 kGy	
$k_{e^-_{\text{aq}}/\text{O}_2} \times [\text{O}_2]$	$[\text{O}_2]_{0\text{Gy}} = 250 \mu\text{M}$	$47,50 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$[\text{O}_2]_{4\text{kGy}} = 467 \mu\text{M}$	$88,73 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$k_{e^-_{\text{aq}}/\text{H}_2\text{O}_2} \times [\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{0\text{Gy}} = 946 \mu\text{M}$	$179,74 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{4\text{kGy}} = 567 \mu\text{M}$	$107,73 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$

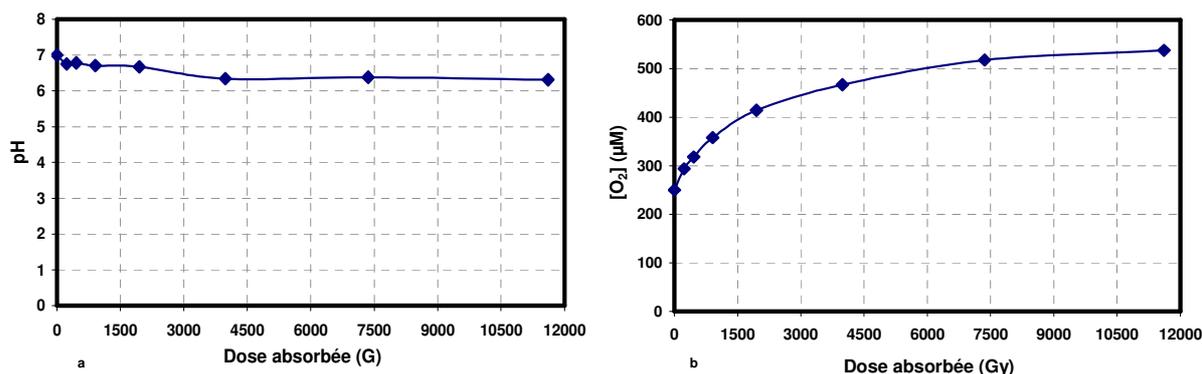


Figure B.II. : Évolution du pH et de la concentration en O₂

$$pH_i = 7 ; [O_2]_i = 8 \text{ mg/L}$$

Une légère diminution du pH a été mesurée au cours de l'irradiation du peroxyde d'hydrogène. La radiolyse de solution du peroxyde d'hydrogène produit à la fois l'ion hydroxyde (^-OH) issu du peroxyde d'hydrogène et l'ion H^+ issu de la radiolyse de l'eau, qui peut justifier la faible acidification du milieu. La radiolyse du peroxyde d'hydrogène, conduit à la production de dioxygène dissous dans le système (figure B.II.b.). Pour des doses absorbées de 0,9 et 7,36 kGy la concentration en dioxygène dissous est de 360 et 517 μM respectivement, par rapport à une concentration initiale en dioxygène de 250 μM .

L'acidification du milieu et la formation de dioxygène dissous dans le système de la radiolyse du peroxyde d'hydrogène peuvent être dues à diverses réactions radicalaires. Le tableau B.II. rassemble les différentes réactions radicalaires issues de la radiolyse du peroxyde d'hydrogène pouvant avoir un effet sur le pH et l'augmentation de la concentration en dioxygène dissous.

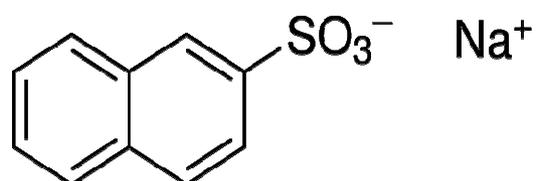
Tableau B.II. : Réactions radicalaires correspondant à la production d'O₂ et l'effet sur le pH*

Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	Effet sur le pH	Production O ₂
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ pKa = 11,8			
$e^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + ^-\text{OH}$	$1,1 \times 10^{10}$	●	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$		
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	9×10^7		
$e^-_{\text{aq}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$	$1,9 \times 10^{10}$		
$\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$2,1 \times 10^{10}$		
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + ^-\text{OH}$	8×10^9	●	●
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7,5 \times 10^9$		●
$2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5$		●
$\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$1,02 \times 10^8$		●
$2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,3 \times 10^9$		
$e^-_{\text{aq}} + \cdot\text{OH} \rightarrow ^-\text{OH}$	3×10^{10}	●	
$\text{H}^+ + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	2×10^{10}		
$2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5$		●

* Référence : Buxton et al. (1988)

CHAPITRE III

DÉGRADATION DU 2-NAPHTHALÈNESULFONATE DE SODIUM PAR FAISCEAUX D'ÉLECTRONS EN MILIEUX AQUEUX



(2-NS)

CHAPITRE III: DÉGRADATION DU 2-NAPHTHALÈNESULFONATE DE SODIUM (2-NS) EN MILIEUX AQUEUX	99
III.1. Évolution de la concentration de 2-NS et de la concentration en oxydant	101
III.1.1. Comparaison des systèmes (F.É. seul, F.É. /S₂O₈²⁻, F.É. /H₂O₂)	101
III.1.2. Effet de l'aération (bullage par air) sur l'oxydation du 2-NS	104
III.1.3. Évolution de la concentration en dioxygène dissous et du pH	105
III.1.4. Évolution de la concentration d'oxydant (S₂O₈²⁻, H₂O₂)	107
III.2. Évolution des sous-produits	108
III.2.1. Évolution du spectre UV	108
III.2.2. Évolution de la concentration en carbone organique dissous (COD)	109
III.2.3. Évolution de la formation des ions sulfate (SO₄²⁻)	112
III.3. Identification des sous-produits	116
III.4. Influence de la concentration d'oxydant	124
III.5. Influence de la présence de constituant inorganique avec et sans oxydant	127
III.5.1. Eau de distribution	127
III.5.2. Influence des ions nitrate (NO₃⁻)	133
III.5.3. Influence des ions bromure (Br⁻)	136
III.5.4. Influence des ions bicarbonate (HCO₃⁻) dans le système F.É./S₂O₈²⁻	139
III.6. Conclusion partielle	142

D'après notre recherche bibliographique, la présence de certains dérivés de composés aromatiques ou naphthaléniques sulfonés en particulier le 2-naphthalènesulfonate de sodium (2-NS) dans les milieux aquatiques due à leur utilisation industrielle a été démontrée. Il convient donc de chercher à les éliminer.

Nous exposerons dans ce chapitre les résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation et de la minéralisation par irradiation par faisceaux d'électrons (F.É.) du 2-naphthalènesulfonate de sodium en solution aqueuse en présence ou en absence d'oxydant ($S_2O_8^{--}$ ou H_2O_2). À la suite de ce chapitre, l'impact de l'aération (bullage par air) sur la minéralisation, l'effet de la concentration initiale d'oxydant, l'impact de la dose appliquée, ainsi que l'influence de la concentration en composés inorganiques seront étudiés. Enfin, un mécanisme de la dégradation du 2-naphthalènesulfonate de sodium sera proposé.

III.1. Évolution de la concentration de 2-NS et de la concentration en oxydant

III.1.1. Comparaison des systèmes (F.É. seul ; F.É. / $S_2O_8^{--}$; F.É. / H_2O_2)

En l'absence d'oxydant, les radicaux hydroxyle ($\cdot OH$) et les électrons hydratés (e^-_{aq}) issus de la radiolyse de la solution de 2-naphthalènesulfonate de sodium sont considérés comme les espèces responsables de l'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium. Le tableau III.1. montre des valeurs de constantes cinétiques des réactions entre le 2-naphthalènesulfonate de sodium et les principales espèces réactives issues de la radiolyse de l'eau.

Tableau III.1. : Valeurs de constantes cinétiques des espèces réactives sur le 2-NS

	k ($M^{-1} s^{-1}$)	pH	Référence
$\cdot OH^*$	$5,7 \times 10^9$	7	Sánchez-polo et al., 2007 ; Calderara et al., 2002
	$6,6 \times 10^{10}$		
e^-_{aq}	8×10^9	8,5	Buxton et al., 1988

* Valeurs obtenues pour 1-naphthalènesulfonate de sodium

Dans une solution non aérée (en équilibre avec l'oxygène atmosphérique, $[O_2]_i = 229 \pm 4 \mu M$) la réaction des électrons hydratés avec le dioxygène dissous (réaction I.35.) doit être prise en compte. Comme nous le montrons à partir des valeurs de facteur de consommation rassemblées dans le tableau III.2., la consommation d'électrons hydratés par le 2-naphthalènesulfonate de sodium est moindre par rapport à celle du dioxygène dissous. En effet, il y a un facteur six entre la consommation de l'électron hydraté par le dioxygène dissous et celle par le 2-naphthalènesulfonate de sodium.

Tableau III.2. : Facteur de consommation d'électron hydraté par le dioxygène, le 2-NS, l'ion $S_2O_8^{--}$ et H_2O_2

	Système non aéré		Système avec aération (bullage par air)	
$k_{e^-/O_2}^- / [O_2] \times [O_2]$	$[O_2]_i = 229 \mu M$	$43,5 \times 10^5 s^{-1}$	$[O_2]_i = 296 \mu M$	$56,2 \times 10^5 s^{-1}$
$k_{e^-/2-NS}^- / [2-NS]$	$[2-NS]_i = 89 \mu M$	$7,1 \times 10^5 s^{-1}$	$[2-NS]_i = 88 \mu M$	$7 \times 10^5 s^{-1}$
$k_{e^-/S_2O_8^{--}}^- / [S_2O_8^{--}]$	$[S_2O_8^{--}]_i = 709 \mu M$	$77,9 \times 10^5 s^{-1}$	$[S_2O_8^{--}]_i = 939 \mu M$	$103,3 \times 10^5 s^{-1}$
$k_{e^-/H_2O_2}^- / [H_2O_2]$	$[H_2O_2]_i = 970 \mu M$	$116,4 \times 10^5 s^{-1}$	$[H_2O_2]_i = 906 \mu M$	$99,7 \times 10^5 s^{-1}$

$$k_{e^-/O_2}^- = 1,9 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}; k_{e^-/S_2O_8^{--}}^- = 1,1 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}; k_{e^-/H_2O_2}^- = 1,2 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}; k_{e^-/2-NS}^- = 8 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$$

En se basant sur les valeurs de consommation de l'électron hydraté par le 2-naphthalènesulfonate de sodium et les oxydants (O_2 , $S_2O_8^{--}$, H_2O_2), on constate que pour le système non aéré, des concentrations en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et en ions persulfate ($S_2O_8^{--}$) de 970 et 706 μM respectivement, la réaction de ces oxydants avec l'électron hydraté sera significative et pourra conduire à la formation de radicaux $\cdot OH$ ou $SO_4^{\cdot -}$ (réactions I.55. et I.57.). D'après nos recherches bibliographiques nous n'avons pas pu trouver ni la constante cinétique de la réaction entre le radical $SO_4^{\cdot -}$ et le 2-naphthalènesulfonate de sodium et ni le radical $\cdot OH$ et 2-naphthalènesulfonate de sodium. L'ajout de ces oxydants devrait donc présenter un intérêt, puisqu'ils conduisent à des espèces plus réactives que le radical $O_2^{\cdot -}$ formé par réaction entre l'électron hydraté et le dioxygène dissous.

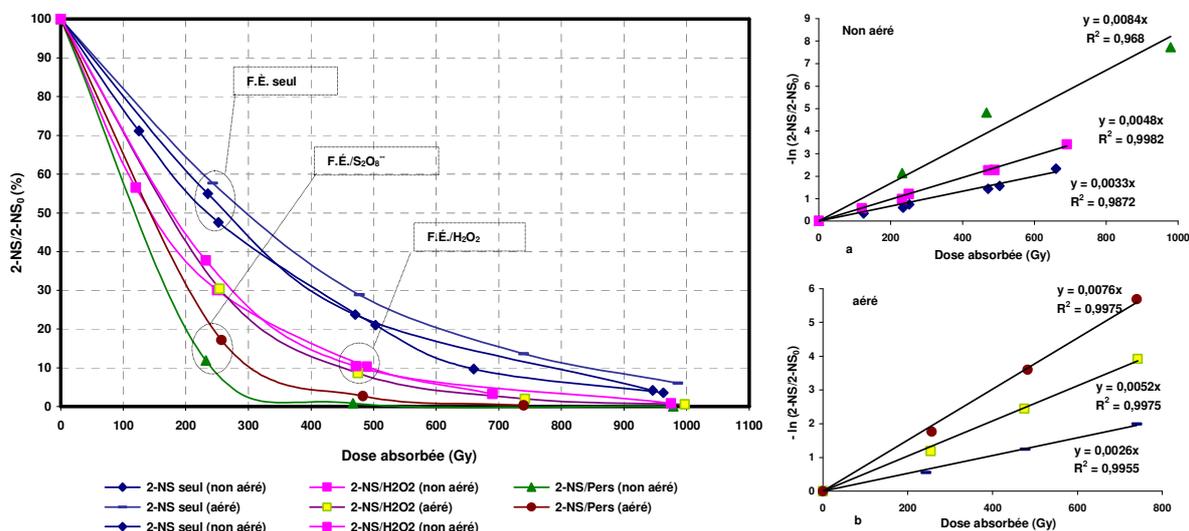


Figure III.1. : Élimination du 2-NS par irradiation par F.É.

$[2-NS]_i = 89 \pm 3 \mu M$; $[O_2]_i$ dissous = $229 \pm 4 \mu M$ (non aéré); 296 ± 13 (aéré) a, b : forme logarithmique de la dégradation par F. É. (non aéré) et (aéré) respectivement

Irradiation seul : $pH_i = 5,5$

Irradiation avec H_2O_2 : $pH_i = 5,6$; $[H_2O_2]_i = 970 \mu M$ (non aéré); $906 \mu M$ (aéré)

Irradiation avec $S_2O_8^{--}$: $pH_i = 4,8$; $[S_2O_8^{--}]_i = 706 \mu M$ (non aéré); $939 \mu M$ (aéré)

La figure III.1. présente la dégradation du 2-naphthalènesulfonate de sodium par irradiation par faisceau d'électrons ainsi que l'expression des résultats de dégradation sous la forme logarithmique en fonction de la dose absorbée. D'après ces courbes, on observe que la dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium s'observe pour des doses assez faibles, surtout en présence d'ion $S_2O_8^{--}$. L'élimination totale de 2-naphthalènesulfonate de sodium a été obtenue pour des doses absorbées d'environ 1,8 ; 1 et 0,5 kGy pour les trois systèmes F.É. seul ; F.É./ H_2O_2 ; F.É./ $S_2O_8^{--}$ respectivement. Ce qui signifie que le système en présence d'ion persulfate est le plus adapté pour éliminer le 2-naphthalènesulfonate de sodium (formation du radical $SO_4^{\bullet-}$). Une dose quasi similaire pour éliminer 97 % de 2-NS (0,013 μM) par F.É. seul dans l'eau usée a été obtenue par l'étude de Gehringer et al. (2006).

L'addition d'ion persulfate dans le système radiolytique pour éliminer le 2-naphthalènesulfonate de sodium produit un effet bénéfique vis-à-vis de la dose nécessaire pour éliminer 90 % de 2-naphthalènesulfonate de sodium avec 61 % de réduction de la dose par rapport au système F.É. seul. Il est à noter que la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène est 27 % supérieure à la concentration initiale d'ion $S_2O_8^{--}$ pour le système non aéré. L'amélioration de l'efficacité des systèmes F.É./ $S_2O_8^{--}$ et F.É./ H_2O_2 pour éliminer le 2-naphthalènesulfonate de sodium est principalement due à la génération de radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et à l'augmentation de la quantité de radicaux $\bullet OH$ (réactions I.55. et I.57).

Les valeurs calculées de rendements radiolytique d'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium à 200 Gy (G_{200Gy} en $\mu mol/J$), de constantes de dose (k en Gy^{-1}) et de la dose minimale pour éliminer 90 % ($D_{90\%}$ en Gy) de 2-naphthalènesulfonate de sodium en absence et en présence d'oxydants sont rassemblées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. : Valeurs des paramètres d'élimination du 2-NS

	Système	G_{value} à 200 Gy ($\mu mol/J$)	k (Gy^{-1})	$D_{90\%}$ (Gy)
système non aéré	F.É. seul	0,22	0,0033	700
	F.É./ H_2O_2	0,31	0,0048	480
	F.É./ $S_2O_8^{--}$	0,4	0,0084	270
système aéré	F.É. seul	0,18	0,0026	850
	F.É./ H_2O_2	0,29	0,0052	450
	F.É./ $S_2O_8^{--}$	0,34	0,0076	350

D'après le tableau III.3., la constante de dose la plus élevée pour les deux systèmes (aéré et non aéré) a été calculée pour le système F.É./S₂O₈²⁻, pour lequel le rendement radiolytique d'élimination de 2-naphthalénesulfonate de sodium est également le plus élevé par rapport aux systèmes F.É. seul et F.É./H₂O₂. En se basant sur ce tableau, on observe que les valeurs obtenues de G_{value}, k et D_{90%} pour les deux systèmes sont proches. Cependant, les valeurs pour le système non aéré montrent que ce dernier peut être plus efficace que le système aéré.

III.1.2. Effet de l'aération (bullage par air) sur l'oxydation du 2-NS

L'impact du bullage par air dans la solution initiale sur l'oxydation et la minéralisation de 2-naphthalénesulfonate de sodium par faisceau d'électrons en solution aqueuse (eau déminéralisée) en absence et en présence d'oxydant a été étudié (figure III.1.).

Des concentrations résiduelles de 2-NS de 2,4 (F.É./S₂O₈²⁻/aéré) ; 7,7 (F.É./H₂O₂/aéré) et 25 μM (F.É./aéré) ont été dosées pour une dose absorbée d'environ 0,5 kGy. D'après nos résultats, l'introduction d'une concentration supérieure en dioxygène dissous de 60 μM à celle en système non aéré par le bullage par air n'améliore pas forcément l'élimination radiolytique de 2-naphthalénesulfonate de sodium. Au contraire, l'introduction de l'air ([O₂]_i = 296 ± 13 μM) dans les systèmes d'élimination peut légèrement inhiber la dégradation par faisceau d'électrons du 2-naphthalénesulfonate de sodium. Cet effet indésirable n'a été remarqué que pour les systèmes F.É./S₂O₈²⁻/aéré et F.É./aéré. Compte tenu des résultats précédemment obtenus (système non aéré, [O₂]_i = 229 ± 4 μM), cette légère inhibition par rapport aux résultats en système non aéré pourrait s'expliquer par la valeur de facteur de consommation d'électron hydraté par le dioxygène dissous qui est de 56,2 x 10⁵ s⁻¹ en faisant le bullage par air par rapport à 43,5 x 10⁵ s⁻¹ en mode non aéré (tableau III.2.). Le moindre piégeage de l'électron hydraté semble donc préférable pour l'élimination du 2-naphthalénesulfonate de sodium par rapport à la formation des radicaux O₂^{•-}. En absence d'oxydant, une très faible proportion des électrons hydratés réagit avec le 2-NS, la consommation par le dioxygène dissous étant majoritaire.

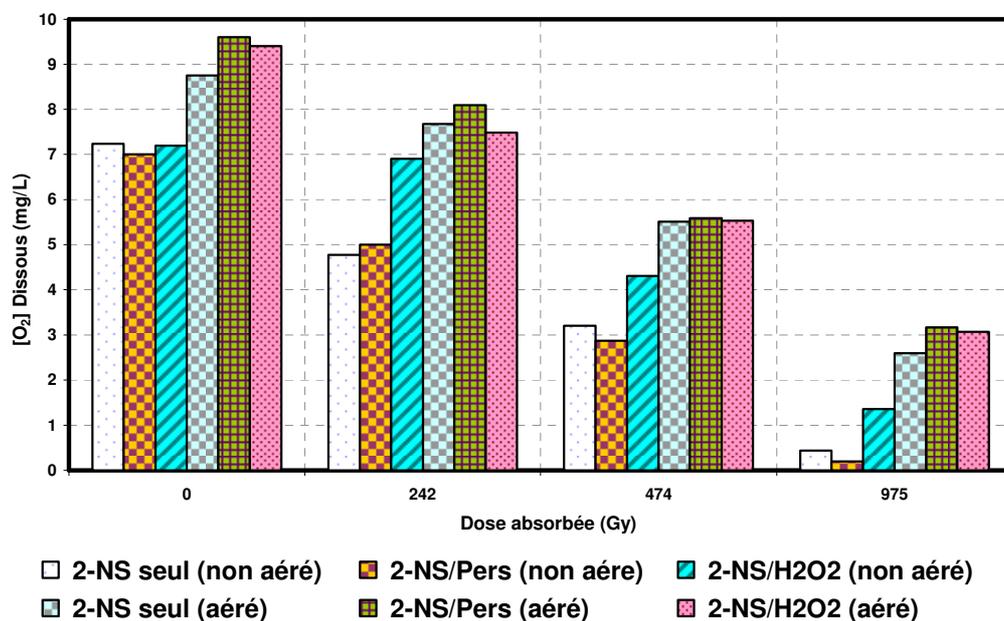
D'après les valeurs des facteurs de compétition calculées et présentées dans le tableau III.2., le bullage par air ne modifie pas significativement les proportions des voies de consommation des électrons hydratés par les oxydants (H₂O₂, S₂O₈²⁻) et le dioxygène dissous. En présence, comme en absence d'aération préalable, l'ordre de réactivité reste conservé F.É./S₂O₈²⁻ > F.É./H₂O₂ > F.É. seul.

III.1.3. Évolution de la concentration en dioxygène dissous et du pH

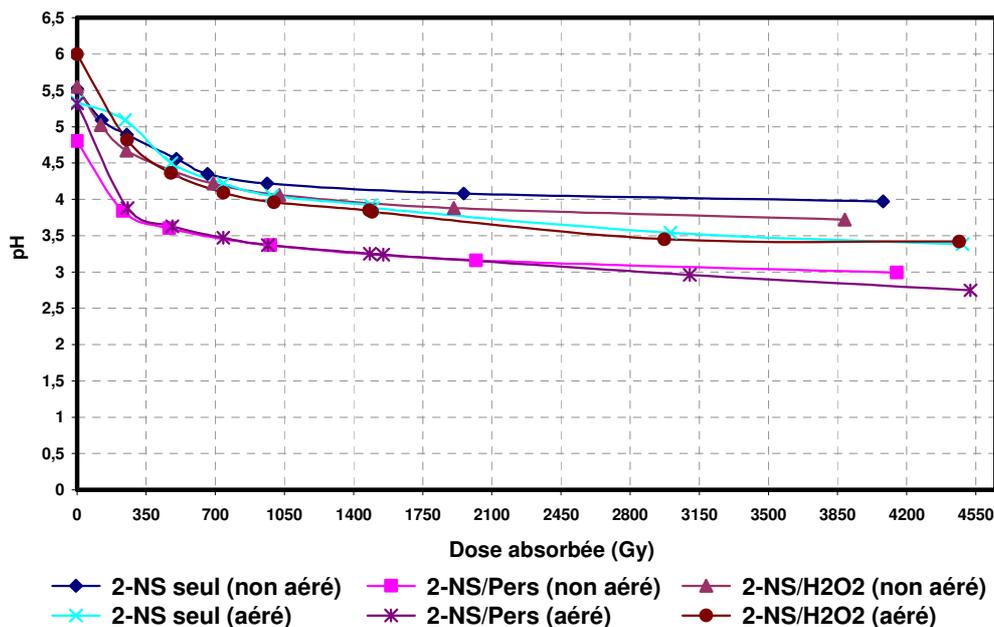
Pour le suivi de l'évolution de certains paramètres, tel que le pH, la concentration en oxydants et la minéralisation, deux types de doses ont été appliquées, d'une part des doses d'irradiation rapprochées dans la gamme 0–1500 Gy, et d'autre part des doses importantes supérieures à 1,5 kGy.

Dans ces conditions, la littérature indiquant généralement une consommation totale de dioxygène dissous pour des doses de l'ordre de 1500 à 2000 Gy, le protocole de traitement a été modifié et les doses de 3000, 4500 et 6000 Gy ont été appliquées en mode multi passage par fraction de 1500 Gy. Pour cela, les solutions ayant reçu une dose de 1500 Gy ont été réoxygénées par bullage d'air avant d'appliquer une dose supplémentaire de 1500 Gy, afin d'obtenir une dose de 3000 Gy. Il en a été de même pour l'application de doses additionnelles de 1500 Gy pour atteindre les doses de 4500 et 6000 Gy.

L'évolution du pH et du dioxygène dissous dans la solution de 2-naphthalènesulfonate de sodium aérée et non aérée, en absence et en présence d'oxydants a été suivie pour les différentes doses d'irradiation (figures III.2.a et b). Dans les trois conditions d'irradiation de 2-naphthalènesulfonate de sodium, on observe dès la première dose absorbée une diminution remarquable du pH et du dioxygène dissous.



Figures III.2.a. : Évolution du dioxygène dissous



Figures III.2.b. : Évolution du pH

La diminution du pH peut être due à la formation de protons (H^+) lors de la radiolyse de l'eau (réaction I.25.), à la libération des ions sulfate provenant de l'oxydation du groupe sulfonate et/ou à la formation d'acides carboxyliques ($R-COOH$) comme sous-produits lors de l'irradiation du 2-naphthalènesulfonate de sodium. La diminution du pH pour le système F.É./ $S_2O_8^{--}$ avec aération ou sans aération est plus importante, ceci est expliqué par la libération des ions sulfate issus de la dégradation des ions persulfate avec une possibilité de la formation d'acide sulfurique (Criquet et Leitner, 2011). Une diminution du pH a également été remarquée lors de la radiolyse d'ion persulfate et de peroxyde d'hydrogène (Introduction aux résultats expérimentaux). Le rendement radiolytique de la formation du radical $\cdot OH$ augmente avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans le système d'oxydation et cela améliore l'efficacité de la dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium. Ceci conduirait à l'augmentation de la concentration en sous-produits carboxyliques ($R-COOH$) formés lors de l'oxydation du composé initial et peut expliquer la légère diminution du pH dans le système (F.É./ H_2O_2) par rapport au système F.É. seul.

L'irradiation par faisceaux d'électrons de 2-naphthalènesulfonate de sodium provoque une consommation remarquable de dioxygène dissous. Plusieurs facteurs peuvent conduire à cette consommation : l'oxygénation du radical organique ($2-NS^{\cdot}$) formé lors de l'oxydation de 2-naphthalènesulfonate de sodium et la réaction du dioxygène dissous avec l'électron hydraté ; néanmoins cette réaction est négligeable en présence d'une forte concentration d'oxydant (tableau III.2.).

En présence de peroxyde d'hydrogène la consommation de dioxygène dissous est moindre. Ceci peut être dû aux réactions de libération de dioxygène dissous dans le système réactionnel de radiolyse de peroxyde d'hydrogène (tableau B.II., introduction aux résultats expérimentaux).

III.1.4. Évolution de la concentration d'oxydant ($S_2O_8^{--}$, H_2O_2)

La figure III.3., présente la concentration consommée en oxydant lors de la dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium en mode aéré et non aéré. Les deux courbes de la dégradation d'oxydant seul (en absence de 2-naphthalènesulfonate de sodium) sont ainsi présentées.

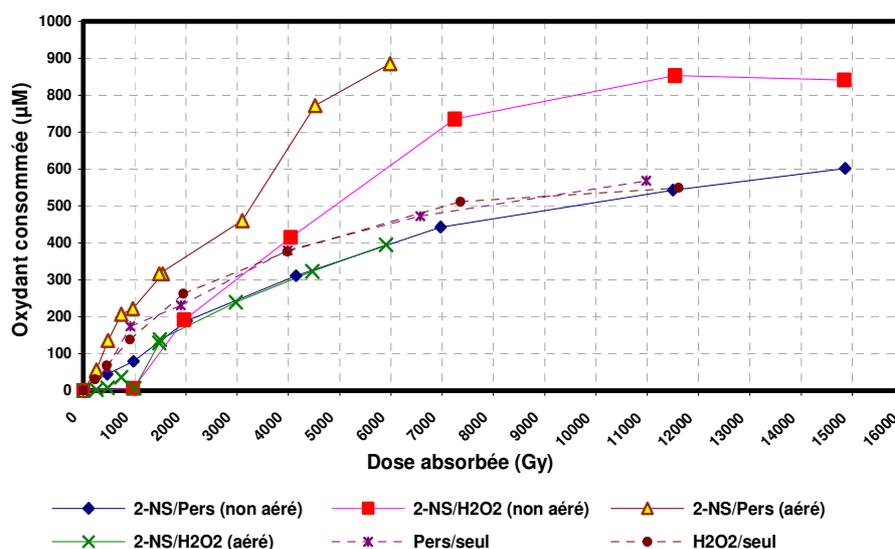


Figure III.3. : Évolution de la quantité consommée en oxydant

$$[S_2O_8^{--}]_i = 706 \mu M (\text{non aéré}); 939 \mu M (\text{aéré}), [H_2O_2]_i = 970 \mu M (\text{non aéré}); 906 \mu M (\text{aéré}), [O_2]_{i \text{ non aéré}} = 227 \pm 3 \mu M; [O_2]_{i \text{ aéré}} = 296 \pm 13 \mu M$$

La consommation de ces oxydants lors de l'irradiation de 2-naphthalènesulfonate de sodium augmente avec l'augmentation de l'énergie absorbée, ceci est principalement due à la réaction radicalaire de peroxyde d'hydrogène et ion $S_2O_8^{--}$ en majorité avec l'électron hydraté (réactions I.55. et I.57.) et dans une moindre mesure avec le radical $\cdot OH$ et $\cdot H$. Autrement dit, le rendement radiolytique de la formation d'électron hydraté augmente avec l'augmentation de la dose absorbée par la solution irradiée et cela provoque l'augmentation de la dégradation d'oxydant. Pour un abattement de 90 % du 2-naphthalènesulfonate de sodium à 500 Gy dans les deux systèmes, le taux de consommation d'oxydant d'ion persulfate est de 5 %. Alors que, la production de peroxyde d'hydrogène pendant la radiolyse de l'eau en présence de 2-naphthalènesulfonate de sodium est plus importante que sa consommation à cette dose (500 Gy). Cependant, environ 13 % des concentrations initiales de ces deux réactifs sont

résiduelles à 14,8 kGy du traitement par faisceau d'électrons pour une dose absorbée de 11,5 kGy, la consommation de 544 μM d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et 852 μM de peroxyde d'hydrogène conduit respectivement à des taux de minéralisation d'environ 31 et 34 %.

L'augmentation de la dose absorbée en faisant buller de l'air a pour conséquence une consommation plus importante d'ion persulfate que de peroxyde d'hydrogène. Pour une dose absorbée d'environ 3 kGy les concentrations résiduelles de peroxyde d'hydrogène et ion persulfate étaient de 667 et 480 μM respectivement. En notant, que le peroxyde d'hydrogène est produit au cours de la radiolyse de système, cette production peut être aussi favorisée en présence de dioxygène dissous.

III.2. Évolution des sous-produits

Les résultats expérimentaux suivants sont particulièrement dédiés à l'interprétation de l'effet bénéfique de l'introduction de dioxygène dissous (fraction de 1,5 kGy) lors de la minéralisation de 2-naphthalénesulfonate de sodium.

III.2.1. Évolution du spectre UV

Les spectres d'absorption de 2-naphthalénesulfonate de sodium durant sa dégradation pour différentes doses absorbées sont montrés sur la figure III.4.

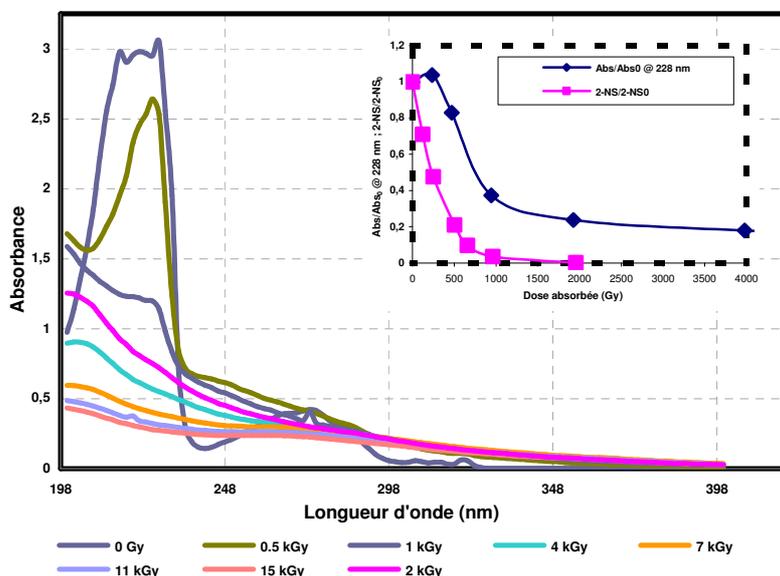
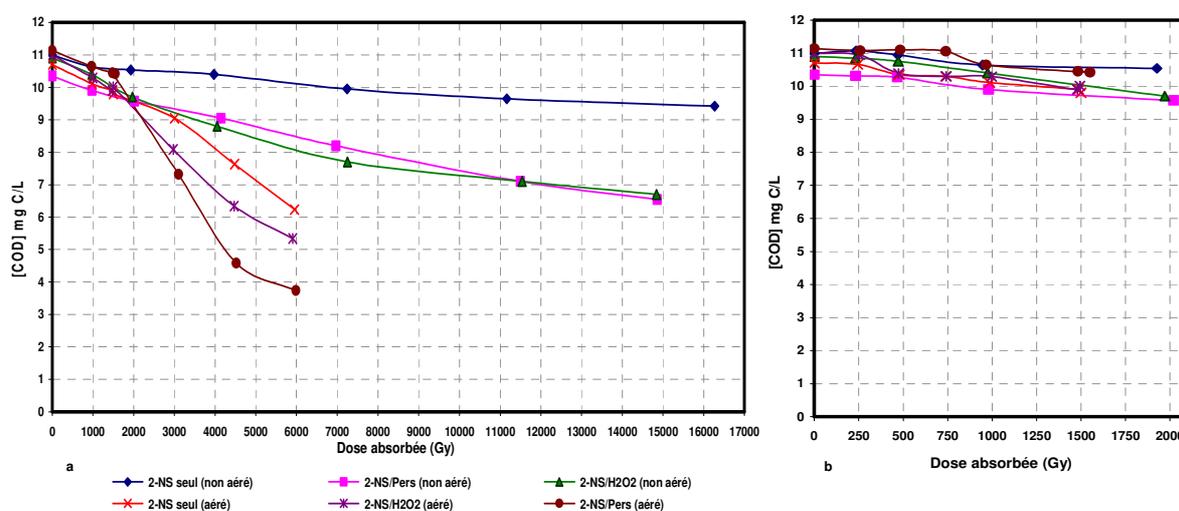


Figure III.4. : Évolution de spectre UV de 2-NS en fonction de la dose absorbée (système 2-NS seul, non aéré)

Le spectre d'absorption de 2-naphthalénesulfonate de sodium est caractérisé par deux bandes dans la région ultra violette (228 et 274 nm) avec une absorption maximale à 228 nm grâce à laquelle nous avons identifié le 2-naphthalénesulfonate de sodium par CLHP.

À la suite du traitement par irradiation par le système F.É. seul du 2-naphthalènesulfonate de sodium, une élancement et une diminution de la bande à 228 nm a été remarquée. Ces effets sont visibles dès l'absorption de la première dose. À 228 nm, une diminution de 17 et 63 % de l'absorbance a été observée pour des doses absorbées de 470 et 950 Gy respectivement, alors que, pour ces deux doses absorbées nous avons obtenu 76 et 96 % d'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium respectivement. Cela pourrait s'interpréter par la présence des sous-produits absorbant à cette longueur d'onde.

III.2.2. Évolution de la concentration en carbone organique dissous (COD)



L'élimination du carbone organique dissous dans la solution à traiter reste une ultime étape souhaitée dans le traitement de l'eau par les POAs. Il est donc important de suivre ce paramètre durant le traitement de polluants organiques présents en solution aqueuse.

Le 2-naphthalènesulfonate de sodium contient dix atomes de carbone correspondant à une concentration de 10,7 mg C/L de carbone organique dissous (COD) pour une concentration initiale de 2-naphthalènesulfonate de sodium de 89 μM .

D'après les figures III.1. et III.5. quel que soit le système de traitement appliqué, l'élimination totale de 2-naphthalènesulfonate de sodium ne correspond pas à un fort taux de minéralisation (figure III.5.b). L'application des fortes doses est nécessaire à l'élimination du carbone organique qui est issu des sous-produits de la dégradation du 2-naphthalènesulfonate de sodium. En absence d'aération, le système F.É. seul ne pourra que légèrement éliminer le carbone organique dissous de la solution irradiée de 2-naphthalènesulfonate de sodium. La présence d'ions persulfate ou de peroxyde d'hydrogène conduit à une augmentation de la

minéralisation. Soit pour une dose absorbée d'environ 15 kGy, le pourcentage de minéralisation en absence d'oxydant est de 14 %, alors que, en présence d'ion $S_2O_8^{--}$ et le peroxyde d'hydrogène le pourcentage est de 37 et 38 % respectivement. Cette amélioration de la minéralisation confirme que la génération/augmentation des radicaux $SO_4^{\bullet-}/OH$ dans le système est bénéfique pour améliorer ce procédé d'oxydation avancé. Néanmoins, la limitation de la minéralisation pourrait attribuer à la formation du carbone inorganique et des sous produits réfractaires.

Selon les résultats obtenus du suivi de la concentration en dioxygène dissous, il ressort que ce paramètre diminue fortement lors de la phase d'élimination du 2-naphthalènesulfonate de sodium (figures III.2. et III.6.).

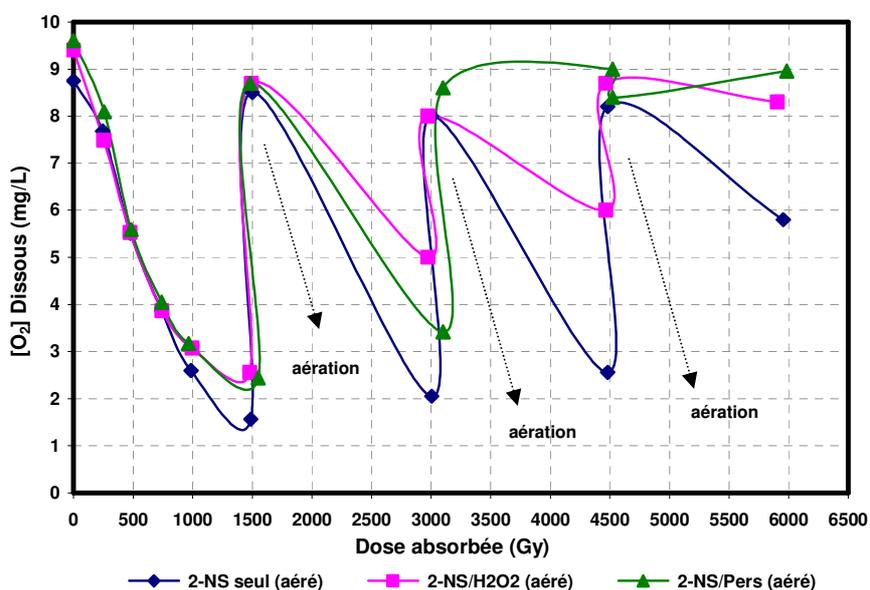


Figure III.6 : Évolution de la concentration du dioxygène dissous en système aéré

Pour une dose absorbée d'environ 1,5 kGy, les résultats obtenus montrent que près de 80 % de la concentration en dioxygène dissous est consommée pour les trois systèmes F.É./aéré ; F.É./H₂O₂/aéré et F.É./S₂O₈⁻⁻/aéré. En revanche, à partir d'une dose absorbée d'environ 1,5 kGy où le 2-naphthalènesulfonate de sodium a été totalement éliminé, cette consommation en dioxygène dissous devient moindre (figure III.6.). Ce phénomène a été observé pour tous les systèmes étudiés en faisant le bullage par air. Pour les doses supérieures à 1500 Gy, cette consommation est plus faible en présence d'ion $S_2O_8^{--}$ et peroxyde d'hydrogène et diminue lorsque les doses appliquées augmentent. Cela peut confirmer que le dioxygène dissous est consommée par l'électron hydraté pour le système en absence d'oxydant (F.É./aéré), alors qu'en présence d'oxydant, l'électron hydraté réagit majoritairement ou entre en compétition

avec l'oxydant, ce qui peut aussi expliquer la moindre consommation en dioxygène dissous en présence d'oxydant par rapport au système en absence d'oxydant (F.É./aéré). Par ailleurs, la radiolyse d'oxydant seul conduit à la production de dioxygène dissous (introduction aux résultats expérimentaux).

Même si la concentration en ion persulfate pour le système F.É./S₂O₈²⁻/aéré diminue jusqu'à ce que le terme, $k_{e^-/S_2O_8^{2-}} \times [S_2O_8^{2-}]$ devienne inférieure à $k_{e^-/O_2} \times [O_2]$ (figures III.3. et tableau III.4.), la quantité produite en dioxygène dissous peut être plus élevée que la quantité en dioxygène dissous consommée par l'électron hydraté. Les valeurs de facteur de consommation de l'électron hydraté par le dioxygène dissous, l'ion persulfate et le peroxyde d'hydrogène pour les trois systèmes à 6 kGy sont présentées dans le tableau III.4. pour illustrer cette interprétation. La décroissance de la consommation en dioxygène dissous à partir des fortes doses absorbées en système aéré peut être attribuée à la saturation des sous-produits en oxygène (hydroxylation), mais également à la production de dioxygène dissous lors des différentes réactions radicalaires issues à la fois de la radiolyse de l'eau dans laquelle il y a les solutés (2-naphthalènesulfonate de sodium avec ou en absence d'oxydant) et à différentes étapes de l'oxydation radicalaire et de la minéralisation de 2-naphthalènesulfonate de sodium.

Tableau III.4. : Facteur de consommation de l'e⁻ par l'O₂, S₂O₈²⁻ et H₂O₂ à 6 kGy

F. É./S ₂ O ₈ ²⁻ /aéré	[O ₂] _{à 6 kGy} = 280 μM	$k_{e^-/O_2} \times [O_2]$	53,2 x 10 ⁵
	[S ₂ O ₈ ²⁻] _{à 6 kGy} = 55 μM	$k_{e^-/S_2O_8^{2-}} \times [S_2O_8^{2-}]$	6,05 x 10 ⁵
F. É./H ₂ O ₂ /aéré	[O ₂] _{à 6 kGy} = 259 μM	$k_{e^-/O_2} \times [O_2]$	49,28 x 10 ⁵
	[H ₂ O ₂] _{à 6 kGy} = 511 μM	$k_{e^-/H_2O_2} \times [H_2O_2]$	61,32 x 10 ⁵
F. É./aéré	[O ₂] _{à 6 kGy} = 181 μM	$k_{e^-/O_2} \times [O_2]$	34,15 x 10 ⁵

En apportant de l'oxygène par bullage de l'air, une diminution importante de la concentration en carbone organique est observée pour une dose absorbée d'environ 6 kGy. Le dioxygène dissous est donc un facteur important pour la minéralisation (figure III.5.). L'ajout d'oxydant couplé au bullage par air favorise l'amélioration de l'élimination du carbone organique. D'après la figure III.5., pour les différents systèmes étudiés (F.É./aéré ; F.É./H₂O₂/aéré et F.É./S₂O₈²⁻/aéré) et pour une dose absorbée d'environ 6 kGy et une concentration initiale en carbone organique de 10,94 ± 0,3 mg C/L, on observe une diminution jusqu'aux valeurs de 6,23 ; 5,34 et 3,74 mg C/L respectivement, soit 41 ; 51 et 66 % de minéralisation. Ceci

indique que 38 % et 20 % de réduction en dose obtenus en couplant $S_2O_8^{--}/aéré$ et $H_2O_2/aéré$ respectivement avec le faisceau d'électrons par rapport au couplage F.É./aéré.

• **Comparaison de la minéralisation de 2-NS en mode non aéré et aéré**

Nous venons de montrer que l'introduction de dioxygène dissous (bullage par air) dans le système d'oxydation permet d'éliminer le carbone organique d'une manière très efficace. D'après la figure III.5., en absence d'oxydant et en système non aéré 14 % du carbone organique est éliminé pour une dose appliquée d'environ 15 kGy. L'obtention du même abattement en faisant le bullage par air nécessite une dose trois fois plus faible, soit, un gain de dose d'environ 75 %. En outre, l'addition d'oxydant rend le système de minéralisation plus efficace que précédemment, surtout avec le bullage par air (système multi-passages). L'addition de peroxyde d'hydrogène entraîne ainsi une amélioration importante, d'environ 37 % de minéralisation pour une dose absorbée d'environ 15 kGy. Une réduction de dose appliquée a donc été obtenue en couplant l'air avec le système F.É./ H_2O_2 . De même que pour le système F.É./ H_2O_2 , la minéralisation de 2-naphthalènesulfonate de sodium en couplant l'ion persulfate est aussi nettement amélioré. Pour une dose appliquée d'environ 15 kGy, la minéralisation est de 38 %. En aérant la solution, elle monte à 66 % pour une dose appliquée 2,5 fois inférieure à la dose appliquée en système non aéré.

La présence de dioxygène dissous tout au long de l'oxydation du 2-naphthalènesulfonate de sodium semble donc être indispensable pour favoriser l'élimination du carbone organique par faisceau d'électrons.

III.2.3. Évolution de la formation des ions sulfate (SO_4^{--})

L'atome de soufre est présent dans le 2-naphthalènesulfonate de sodium sous forme de groupement sulfonate ($R-SO_3^{--}$) qui est considéré comme un groupe attracteur d'électron, ce qui pourrait affecter la réactivité du 2-naphthalènesulfonate de sodium vis-à-vis les radicaux $\cdot OH$ et $SO_4^{\cdot-}$. D'après la figure III.7., les ions sulfate apparaissent dès la première dose absorbée. Si on considère une transformation totale du soufre présent dans le 2-naphthalènesulfonate de sodium en ions sulfate dans le cas de la dégradation complète de 2-naphthalènesulfonate de sodium, on devrait obtenir une concentration finale d'ion sulfate d'environ 91 μM . Cette minéralisation du groupement sulfonate n'est pas totale pour les doses correspondant à l'élimination du 2-naphthalènesulfonate de sodium (figure III.7.b.). Une fois le 2-naphthalènesulfonate de sodium éliminé, l'aération conduit à une libération d'ion SO_4^{--} plus importante (figure III.7.a.).

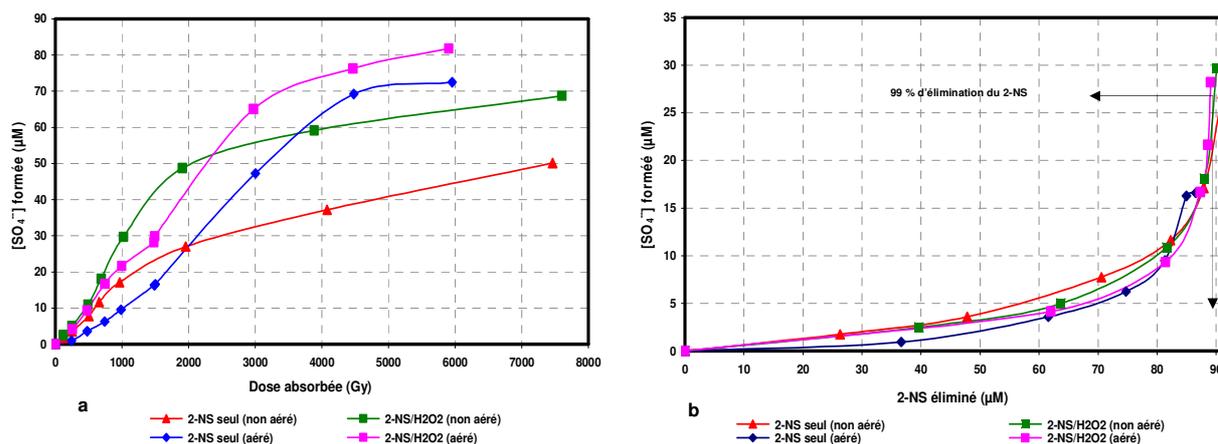


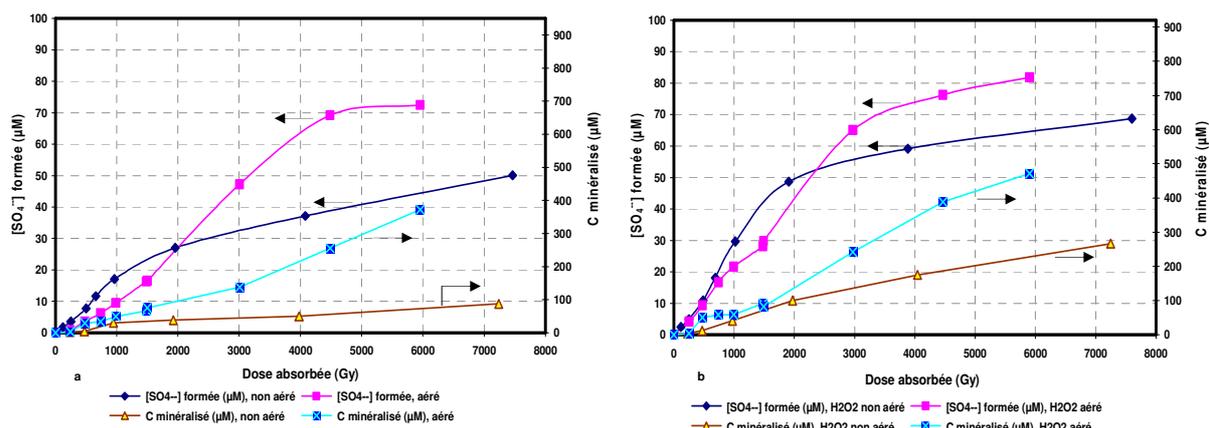
Figure III.7.a. et b. : Évolution des ions sulfate lors de la dégradation de 2-NS

Ainsi, pour une dose absorbée de 4 kGy pour laquelle le 2-naphthalènesulfonate de sodium est totalement éliminé, les valeurs des concentrations en ion sulfate pour les systèmes d'oxydation F.É. seul et F.É./H₂O₂ sont de 37 et 59 µM respectivement, alors que la concentration en ion SO₄²⁻ formée à partir des solutions aérées est de 64 et 74 µM respectivement pour une même dose absorbée. Des résultats similaires à la non désulfonation (minéralisation du soufre) totale des dérivés naphthaléniques soufrés ont été obtenus par Calderara et al. (2002) et Gilbert (1997). Pour cela, on suggère que les sous-produits formés contiennent des atomes de soufre. Ainsi, ces résultats peuvent montrer que la liaison entre le carbone et l'atome soufre est plus résistante que la liaison entre deux atomes de carbone. Là encore, l'ajout de peroxyde d'hydrogène conduit à l'augmentation de la concentration des ions sulfate.

Malgré les essais successifs pour analyser les ions sulfate issus de la dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium en présence des ions persulfate, nous n'avons pas pu les analyser par la chromatographie ionique vu les interférences causées par la présence d'ion persulfate.

• Évolution de la minéralisation et de la désulfonation

D'après la figure III.8.a., l'élimination du carbone organique est suivie par la désulfonation. Pour une minéralisation du carbone organique de 256 et 372 µM ([C org.]_i ≈ 892 µM), la formation des ions sulfate est de 69 et 72 µM pour des doses absorbées de 4,5 et 6 kGy (système F.É./aéré), alors que, le couplage de peroxyde d'hydrogène avec le F.É. et en faisant le bullage par air améliorent d'une manière remarquable la minéralisation ainsi que la désulfonation (figure III.8.b.).



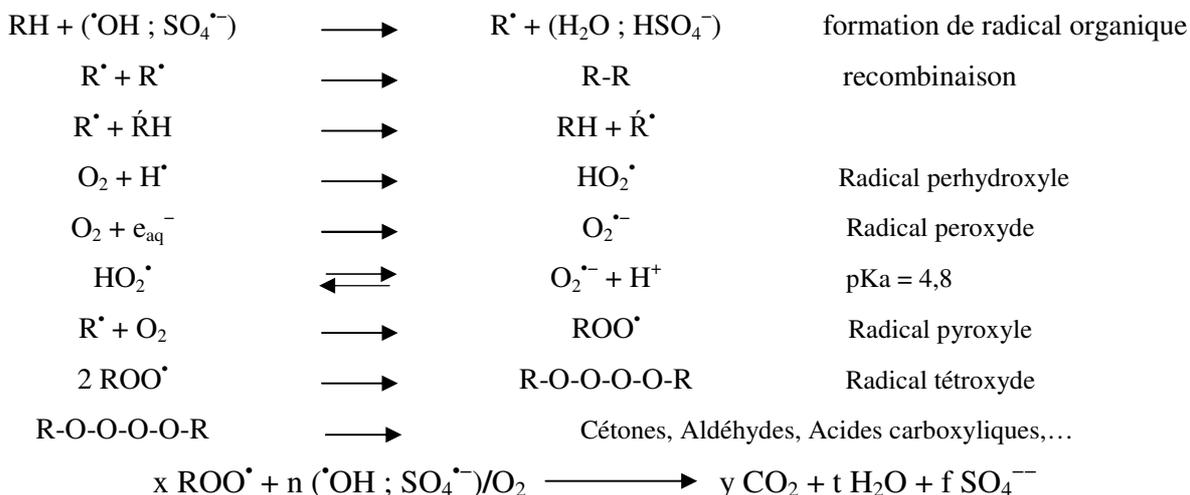
Figures III.8. a et b : Évolution de la concentration en carbone organique et en ions sulfate (a : absence d'H₂O₂ ; b : présence d'H₂O₂)

Les résultats obtenus en couplant faisceau d'électrons, peroxyde d'hydrogène et bullage par air (F.É./H₂O₂/aéré), montrent que pour des doses absorbées d'environ 4,5 et 6 kGy, les concentrations en ions sulfates sont de 76 et 82 µM. Ces valeurs supérieures à celles obtenues en couplant le bullage par air avec le faisceau d'électrons, confirme l'effet bénéfique de ce couplage pour favoriser l'efficacité d'oxydation par faisceau d'électrons de 2-naphthalènesulfonate de sodium. La quantité du carbone organique éliminé à ces deux doses est de 388 µM et 470 µM. La minéralisation du carbone est plus rapide et plus importante que la minéralisation du soufre sous forme d'ion SO₄²⁻, ce qui confirme ce que nous venons d'indiquer que la liaison entre le carbone et l'atome soufre est plus résistante que la liaison entre deux atomes de carbone.

• Rôle du dioxygène dissous

Il est bien établi que les radicaux hydroxyle et sulfate peuvent oxyder le polluant organique par différentes réactions (§ I.2.3. et § I.4.3.). À la suite de ces réactions (oxydation) le radical organique (R[•]) peut être formé. Par ailleurs, dans les conditions où le dioxygène dissous est présent, l'électron hydraté et l'atome hydrogène (H[•]) sont convertis en radicaux peroxyde (O₂^{•-}) et perhydroxyle (HO₂[•]) respectivement. Cependant, ces deux radicaux ne semblent pas être réactifs vis-à-vis de l'élimination de polluant organique. Le dioxygène dissous peut s'additionner rapidement sur ce radical organique (R[•]) pour former des espèces intermédiaires réactives dont le radical peroxyde (ROO[•]). Ces radicaux organiques formés (ROO[•], R[•]) en présence de dioxygène dissous sont les intermédiaires clés sur le chemin de l'élimination de carbone organique en solution aqueuse (Legrini et al., 1993). Le radical organique (R[•]) peut également se recombinaison avec lui-même, ce qui a été démontré par nos études concernant l'identification des sous-produits. Ceux-ci (ROO[•]) continuent de réagir radicalairement pour

former des radicaux hydroperoxyde, le peroxyde d'hydrogène et une série de différentes formations de peroxydes, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques. La dernière étape est une minéralisation de ces sous-produits formés (Von Sonntag et Schuchmann, 1991). Les réactions suivantes montrent les différentes étapes conduisant à la minéralisation en faisant appel à l'influence du dioxygène dissous comme suivant:



Les réactions radicalaires de $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot -}$ avec le radical ROO^{\cdot} conduisent à la dégradation de RH. Lors de ces réactions, des voies possibles de la production de dioxygène dissous et de peroxyde d'hydrogène sont apparues :

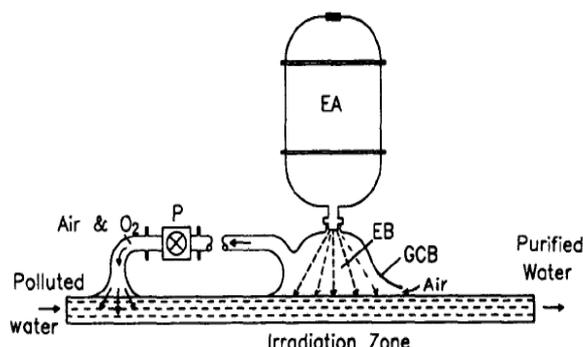
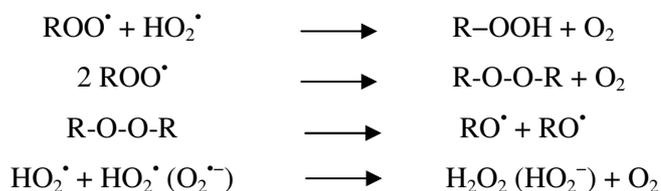
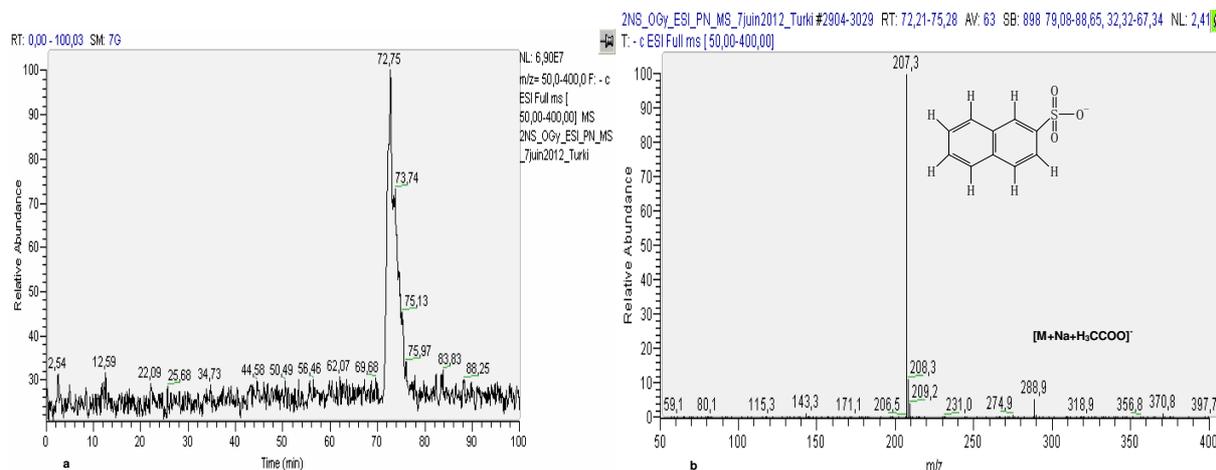


Schéma III.1. : Traitement des eaux par faisceaux d'électrons en introduisant de l'ozone/air (Getoff, 1996)
 Getoff en 1996, a proposé un schéma d'accélérateurs d'électrons sur lequel l'introduction de l'ozone/air est possible (schéma III.1.). Cet auteur a ainsi proposé un schéma de la dégradation du phénol et des sous-produits formés par le radical $\cdot OH$ et le dioxygène dissous.

III.3. Identification des sous-produits

L'identification des sous-produits formés lors de la dégradation du 2-naphthalènesulfonate de sodium par faisceau d'électrons en présence et en absence d'oxydant a été mise en œuvre par CL/SM afin de proposer un schéma réactionnel pour l'oxydation induite par les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\cdot\text{OH}$. Les conditions d'analyse par CL/SM sont citées au chapitre II (§ II.3.2.), en rappelant que le mode d'ionisation est ESI négatif (à cause de la présence d'un groupe anionique sulfonate, $-\text{SO}_3^-$).

Les figures III.9. a. et b. présentent le chromatogramme de masse (a) et le spectre de masse (b) du 2-naphthalènesulfonate de sodium ($M = 230,22 \text{ g/mol}$). Le seul pic chromatographique détecté correspond à celui du 2-naphthalènesulfonate de sodium à un temps de rétention de 72 minutes.



Figures III.9.a. et b. : Chromatogramme de masse (a) et spectre de masse MS¹ (b) du 2-NS

D'après la figure III.9.b., le spectre de masse du 2-NS (MS¹) présente deux pics dont l'un est majoritaire. Le pic de rapport masse-sur-charge (m/z) de 207 avec une intensité de 100 %, coordonné à une perte de 23 par rapport à la masse molaire du 2-naphthalènesulfonate de sodium qui correspond au sodium. Ce rapport de masse ($m/z = 207$) correspond donc à l'ion moléculaire $[\text{M}]^-$. Un pic de rapport $m/z = 289$ est également observé. Il présente un gain de masse de 59 par rapport à l'ion moléculaire $[\text{M}+\text{Na}]$, ce qui correspond probablement à l'adduit d'acétate $[\text{M}+\text{Na}+\text{H}_3\text{CCOO}]^-$. La figure III.10. montre le spectre de la fragmentation (MS²) de l'ion moléculaire $[\text{M}]^-$. Le pic avec le rapport $m/z = 143$ (10 %) montre une perte de 64 par rapport à l'ion moléculaire. Cela peut être interprété par la perte du groupe SO_2 $[\text{M}-\text{SO}_2]^-$:



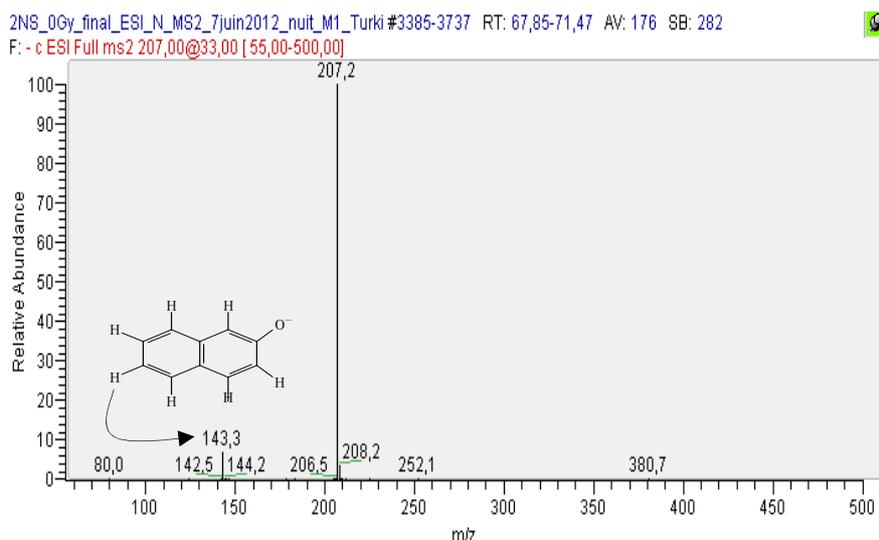


Figure III.10. : Spectre de fragmentation (MS^2) de l'ion moléculaire m/z 207

L'interprétation des spectres de masse du 2-naphthalènesulfonate est présentée dans le tableau V.5.

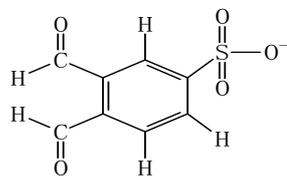
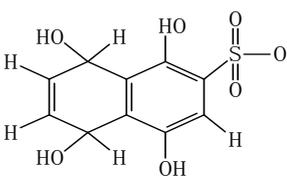
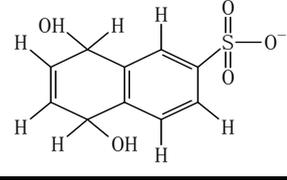
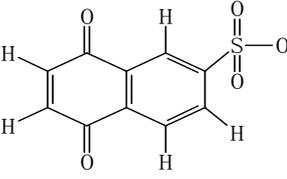
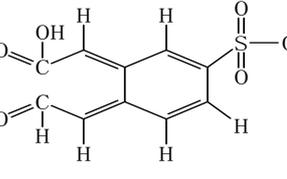
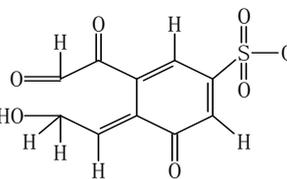
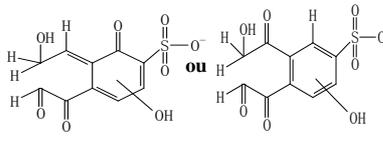
Tableau III.5. : Interprétation des spectres MS^1 et MS^2 du 2-NS

Masse sur charge (m/z)	Interprétation
	Spectre MS^1
207	$[M]^-$ Ion moléculaire
289	$[M+Na+H_3CCOO]^-$ Adduit acétate
	Spectre MS^2 de l'ion moléculaire
143	$[M-SO_2]^-$ Perte de SO_2

Les identifications des sous-produits formés lors de la dégradation du 2-naphthalènesulfonate de sodium ont été faites à différentes conditions et doses appliquées qui sont les suivantes : F.É. seul 100, 200 et 750 Gy ; F.É./ H_2O_2 100, 200 et 500 Gy ; F.É./ $S_2O_8^{--}$ 100, 250 Gy (tableau III.8.). Le choix des doses appliquées correspond à des abattements d'environ 50 et 90 % en 2-naphthalènesulfonate de sodium. D'une manière générale, les sous-produits (S.P.) identifiés pour les trois systèmes d'oxydation (F.É. seul; F.É./ H_2O_2 ; F.É./ $S_2O_8^{--}$) sont similaires.

Le tableau III.6. rassemble les données des spectres UV et CL/SM et MS^2 des différents sous-produits détectés lors de la dégradation du 2-naphthalènesulfonate de sodium.

Tableau III.6. : Données des analyses par CL/SM des différents produits de réaction issus de la dégradation du 2-NS

S.P.	tr (min)	λ_{\max} (nm)	MS ¹ (m/z)	%	MS ² (m/z)	%	Structure proposée		
I	42,7	220-255	213	100	149 213	100 8			
II	43	220-260	273	80	241 255	50 100			
III	44,6	220-260	241	100	241 223	100 30			
IV	51	215-250	237	100	173 237	32 100			
V	51,6	215-245	255	100	255 227 211	100 48 72			
VI	53	215-285	257	60	175	16			
					239	68		147	34
								211	12
								239	100
								239	100
			253	34					
			271	78	243	19			
					225	70			
					207	16			
VII	54,6	250-285	287	100	227 255 287	100			
			271		56				
			257		16				
			239						

La figure III.11 présente les spectres de masse (MS^1) obtenues pour les principaux sous-produits observés lors de l'irradiation du 2-naphthalènesulfonate.

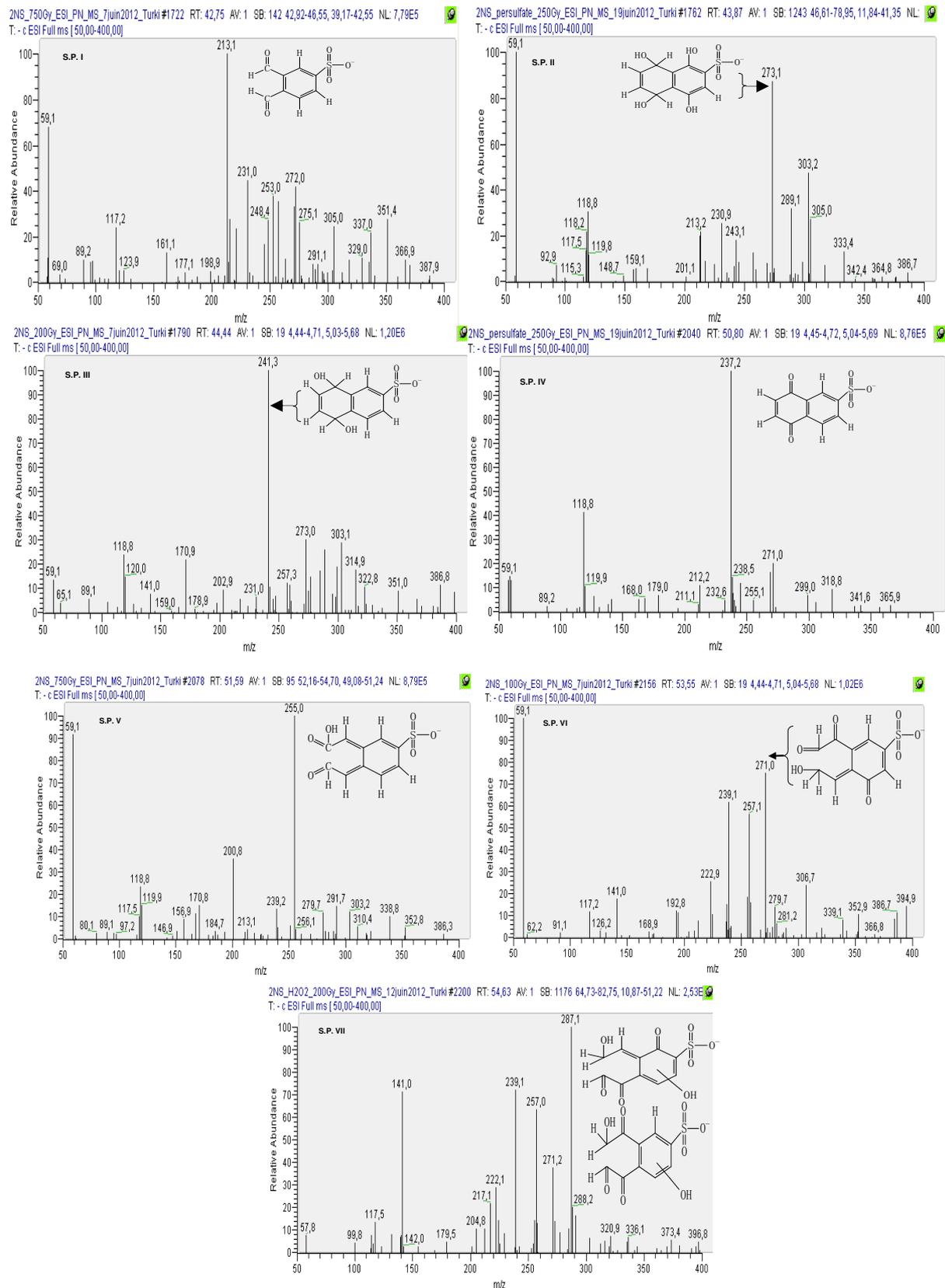


Figure III.11. : Récapitulatif des spectres de masse pour les différents sous-produits détectés

Le tableau III.7. présente les fragmentations (MS^2) obtenues pour les principaux sous-produits détectés lors de l'oxydation du 2-naphthalenesulfonate.

Tableau III.7. : Interprétation de la fragmentation MS^2 des sous-produits formés

S.P.	m/z (MS^1)	Interprétation	m/z (MS^2)	Perte de fragment*	Interprétation
I	213	$[M]^-$	149	64	$[M-SO_2]$
II	273	$[M]^-$	241	32	
			255	18	$[M-H_2O]$
III	241	$[M]^-$	223	18	$[M-H_2O]$
IV	237	$[M]^-$	173	64	$[M-SO_2]$
V	255	$[M]^-$	227	28	$[M-CO]$
			211	44	$[M-CO_2]$
VI	239	$[M]^-$	175	64	$[M-SO_2]$
			147	92	$[M-SO_2-CO]$
			211	28	$[M-CO]$
	257		239	18	$[M-H_2O]$
	271	$[M]^-$	239	32	$[M-CH_2OH-H]$
			253	18	$[M-H_2O]$
243			28	$[M-CO]$	
			225	46	
			207	64	$[M-SO_2]$
VII	287	$[M]^-$	227	60	
			255	32	$[M-CH_2OH-H]$

* par apport à la masse MS^1

D'après les données obtenues par les analyses des sous-produits du 2-naphthalènesulfonate de sodium par CL/SM (tableaux III.6. et 7.), plusieurs sous-produits ont été formés au cours de l'irradiation de 2-NS couplé ou non avec un oxydant. Le composé I avec une masse-surcharge de 213 élué au temps de rétention de 42,7 min possède deux bandes d'absorption UV à 220 et 255 nm. Ce composé n'a pas été détecté en présence d'ion $S_2O_8^{--}$ (tableau III.8.). Son spectre de masse est présenté sur la figure III.11. La fragmentation MS^2 montre la perte de groupement SO_2 . Le sous-produit II donne une masse-surcharge de 273, soit un gain de masse de 66 par apport à l'ion moléculaire du 2-NS ($m/z = 207$) qui peut être attribué à l'hydroxylation sur les deux cycles aromatiques. Son spectre MS^2 montre une perte de fragment de 32 et 18. La position exacte des groupes OH sur le cycle aromatique ne peut pas être bien déterminée sans ambiguïté à partir des données de nos expériences CL/SM. Le composé III donne un rapport masse sur charge de 241, soit un gain de 34 par rapport à l'ion moléculaire du 2-NS. Il s'agit d'un sous-produit d'hydroxylation de ce sous-produit. Pour ce sous-produit, sa fragmentation MS^2 donne un seul pic de rapport m/z de 223. Le composé III peut donc subir une déshydratation par la perte de fragment 18. En présence de peroxyde d'hydrogène et pour les doses absorbées de 100 et 500 Gy, ce composé n'a pas été détecté (tableau III.8.). Le sous-produit IV avec une masse sur charge de 237 et avec une absorbance

UV à 215-250 nm n'a été détecté qu'en présence d'ion $S_2O_8^{--}$. Il pourrait résulter de la formation de groupements quinones. Par sa fragmentation MS^2 , ce sous-produit peut aboutir à une perte de groupement SO_2 [M-64]. Le composé V est un sous-produit majoritaire qui a été détecté dans toutes les conditions d'irradiation sauf pour les deux doses appliquées de 100 et 500 Gy en présence de peroxyde d'hydrogène. Il présente deux bandes d'absorption vers 215 et 245 nm et un ion moléculaire de masse $m/z = 255$. Par fragmentation MS^2 , ce sous-produit peut aboutir à la perte de m/z de 28 et 44 soit des groupements CO et CO_2 respectivement. Le sous-produit VI présente un spectre d'absorption ayant trois maximums d'intensité à 215, 250 et 285 nm et a été détecté pour les différents systèmes (F.É. seul, F.É./ H_2O_2 , F.É./ $S_2O_8^{--}$) et doses absorbées. Le spectre de masse de ce sous-produit (VI) est présenté sur la figure III.11. D'après cette figure, trois pics principaux de masse sur charge de 239 ; 257 et 271 sont observés. Ce dernier (271) présente une différence de 64 avec celui de l'ion moléculaire (207) du 2-NS. Cet écart correspond à l'introduction de quatre atomes d'oxygène (hydroxylation) sur ce composé. Cependant, par sa fragmentation MS^2 des pertes de masse-sur-charge de 32 coordonné au [M- H_2COH-H], 18 ([M- H_2O]), 28 ([M-CO]), 64 ([M- SO_2]) et 46 ont été observés. Ces fragments peuvent s'expliquer à partir du sous-produit qui est présenté sur le schéma II.2. qui illustre les fragmentations.

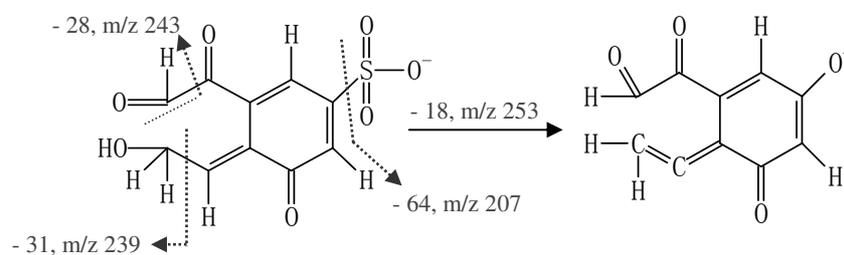


Schéma III.2. : Fragmentation du sous-produit VI

Le composé élué à 54,6 min (VII) n'a été détecté que pour le système F.É./ H_2O_2 à 200 Gy. Puisque la différence en rapport m/z entre l'ion moléculaire du 2-NS et ce sous-produit est de 80, il est donc vraisemblable que ce sous-produit soit issu d'une hydroxylation multiple. Le spectre MS^2 de l'ion moléculaire présente un pic de $m/z = 255$ qui pourrait correspondre à la perte d'un groupement $-H_2COH$.

D'autres sous-produits intermédiaires peuvent être également détectés, mais ils présentent des absorbances très faibles. Des sous-produits non détectables peuvent également exister.

Le tableau III.8. indique les différents sous-produits détectés en fonction de la dose et du système appliqués lors de l'irradiation du 2-naphthalènesulfonate de sodium.

D'une manière générale, les sous-produits (S.P.) identifiés pour les trois systèmes d'oxydation (F.É. seul, F.É./H₂O₂, F.É./S₂O₈²⁻) sont similaires à l'exception du S.P. IV qui n'a été observé qu'en présence d'ion persulfate à 100 et 250 Gy, et du S.P. VII qui n'a été détecté qu'en présence de peroxyde d'hydrogène à 200 Gy.

Tableau III.8. : Différents sous-produits détectés en fonction de la dose et du système appliqués

S.P.	F.É. seul (Dose, Gy)	F.É./H ₂ O ₂ (Dose, Gy)	F.É./S ₂ O ₈ ²⁻ (Dose, Gy)
I	Oui (750)	Oui (500)	Non
II	Oui (750)	Oui (500)	Oui (100/250)
III	Oui (100/200/750)	Oui (200)	Oui (100/250)
IV	Non	Non	Oui (100/250)
V	Oui (100/200/750)	Oui (200)	Oui (100/250)
VI	Oui (100/200/750)	Oui (100/200/500)	Oui (100/250)
VII	Non	Oui (200)	Non

F.É. seul : 100, 200 et 750 Gy ; F.É./H₂O₂ : 100, 200 et 500 Gy ; F.É./S₂O₈²⁻ : 100, 250 Gy

La variation de la concentration de chaque sous-produit peut être suivie par la mesure de l'intensité du signal des ions moléculaires (m/z).

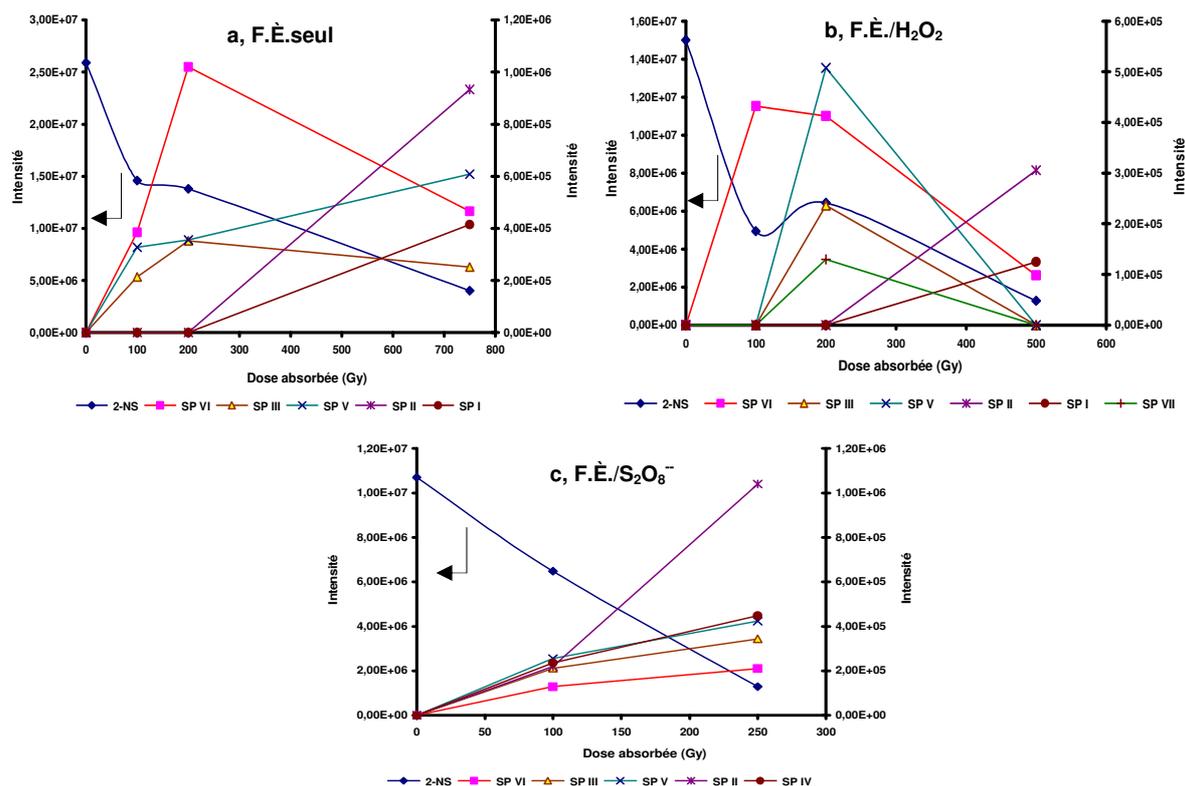


Figure III.12. : Changements des intensités de signaux de spectrométrie de masse des sous-produits formés dans les échantillons prélevés lors de l'irradiation du 2-NS (a : F.É. seul ; b : F.É./H₂O₂ ; c : F.É./S₂O₈²⁻)

La figure III.12. présente les changements des intensités de signaux des sous-produits formés pour les différents systèmes (a : F.É. seul ; b : F.É./H₂O₂ ; c : F.É./S₂O₈²⁻). Conformément aux résultats précédents de la dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium par faisceau

d'électrons seul, une diminution de 85 % de l'intensité de $m/z = 207$ (2-naphthalènesulfonate de sodium) a été observée pour une dose absorbée de 750 Gy, ce qui est en cohérent avec le suivi de la concentration de 2-naphthalènesulfonate de sodium par CLHP.

Concernant l'évolution des sous-produits, il apparaît clairement que le système F.É./ $S_2O_8^{--}$ se distingue par des concentrations plus faibles des sous-produits. Pour les autres systèmes, les sous-produits identifiés sont généralement ensuite éliminés pour les fortes doses d'irradiation (existence d'un maximum).

À partir de données obtenues par CL/SM nous avons pu proposer un mécanisme réactionnel de l'oxydation du 2-naphthalènesulfonate de sodium en présence ou non d'oxydants par faisceaux d'électrons (schéma III.3.).

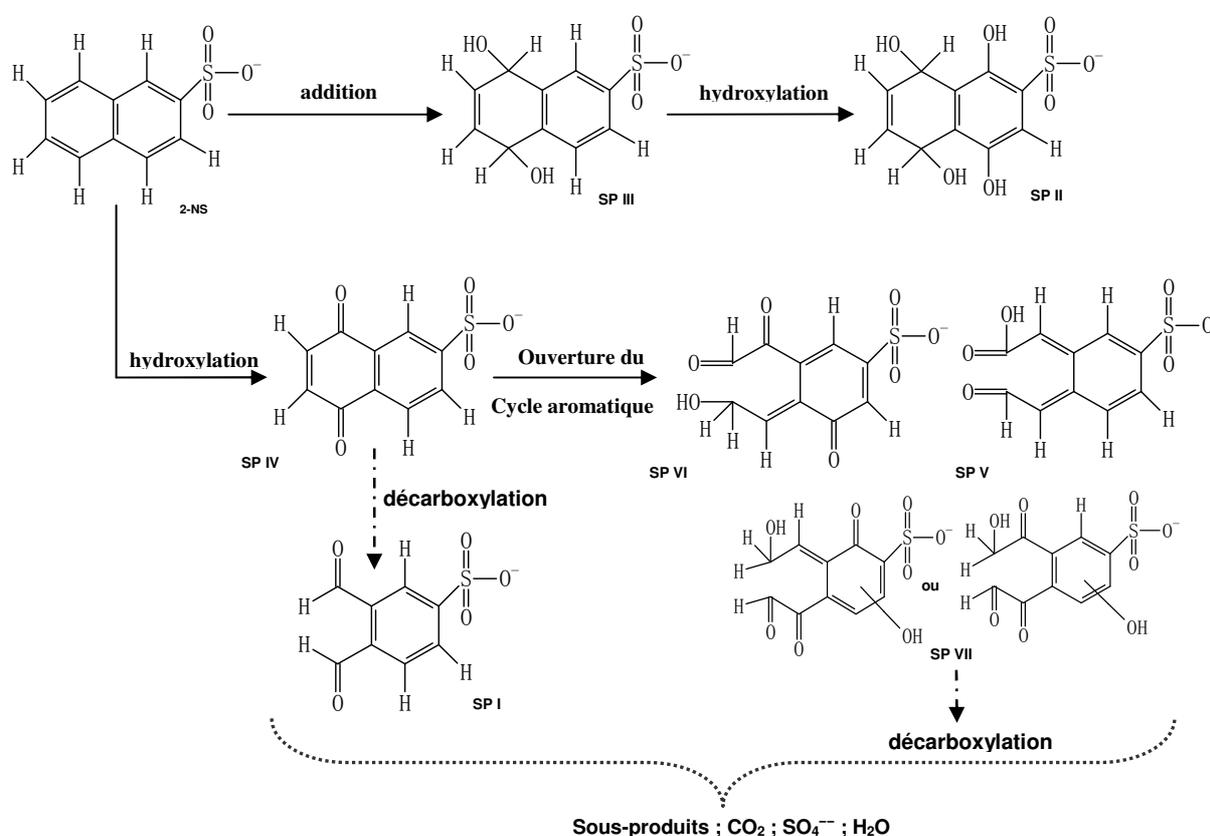


Schéma III.3. : Mécanisme proposé pour l'oxydation du 2-NS par faisceau d'électrons

Même si l'identification des intermédiaires ne permet pas d'élucider l'intégralité du mécanisme, elle donne des informations très utiles pour le choix des voies et sous-produits primaires de l'oxydation de 2-naphthalènesulfonate de sodium. Nous montrons que les premières étapes de ce mécanisme de la dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium consistent en hydroxylations successives. Ensuite, l'ouverture du cycle aromatique, et les réactions de décarboxylation auraient lieu. Alors que la libération d'ions SO_4^{--} a été mise en évidence en cours d'oxydation, aucun sous-produit organique issu de la perte du groupement

$-\text{SO}_3^-$ n'a été identifié. Ceci peut être expliqué par les conditions analytiques, et n'exclue pas leur formation. La formation des ions SO_4^{--} pendant l'oxydation du 2-naphthalènesulfonate de sodium a été confirmée par dosage par chromatographie ionique. Les réactions suivantes montrent les voies possibles de formation des ions SO_4^{--} :



Les analyses CL/SM n'ont pas permis de toujours préciser la position des groupements hydroxylés. L'attaque du radical $\cdot\text{OH}$ électrophile est orientée vers les sites de forte densité électronique. Or, le groupe sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) est un groupe attracteur d'électrons qui désactive en général les cycles aromatiques ou privilégient les attaques en position méta. L'attaque initial du radical $\cdot\text{OH}$ pourrait ainsi avoir lieu en position sur le cycle non porteur du groupement sulfonate.

Le mécanisme ainsi que certains sous-produits proposés sont en accord avec ceux proposés par d'autres auteurs (Szabó-Bárdos et al., 2011 ; Ravera et al., 2004 ; 2009 ; 2010 ; Chen et al., 2002 ; Gosetti et al., 2005). Cependant, il serait très utile et complémentaire de confirmer la structure des sous-produits proposés par l'analyse chromatographique d'étalons. Notons que cette étude n'a pas permis de distinguer des mécanismes spécifiques dans le système F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ en présence de radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

III.4. Influence de la concentration d'oxydant

La minéralisation de 2-naphthalènesulfonate de sodium dans l'eau déminéralisée a été étudiée pour deux doses absorbées différentes à 4 et 11 kGy, et l'effet de la variation de la concentration en oxydant a été examiné.

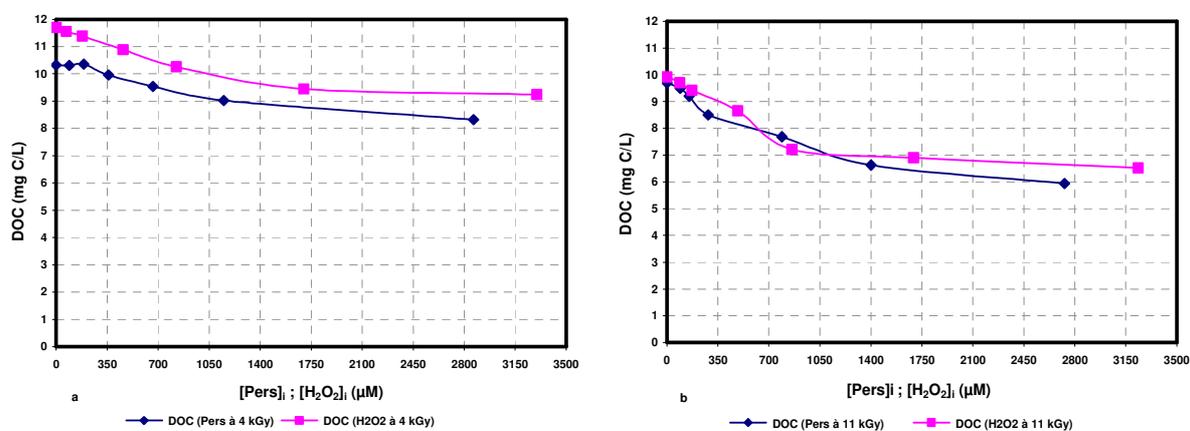


Figure III.13. : Évolution de la concentration du carbone organique en fonction de la concentration d'oxydant introduite (a : À 4 kGy ; b : À 11 kGy)

Les concentrations initiales de réactifs ajoutés ont subi une variation de 0 à 3,3 mM. Pour les deux systèmes et les deux doses absorbées, plus de 92 % de la concentration initiale en dioxygène dissous a été consommée après l'absorption de la dose de 4 kGy. Les résultats présentés dans la figure III.13. montrent que plus les concentrations initiales des oxydants augmentent, plus l'élimination du carbone organique est favorisée et ceci pour les deux doses appliquées (4 et 11 kGy). On constate que l'effet de la variation de la concentration d'ion persulfate pour les deux doses absorbées est relativement plus important que celui du peroxyde d'hydrogène.

En revanche, pour les deux systèmes, la consommation de dioxygène dissous diminue avec l'augmentation de la concentration en oxydant. Le pH diminue de manière importante dès l'application de la première dose (4 kGy). Les valeurs du pH atteignent 2,8 et 2,53 (pour le système F.É./ S₂O₈²⁻) et 3,7 et 3,6 (pour le système F.É./H₂O₂) pour des doses absorbées de 4 et 11 kGy respectivement. La concentration des oxydants a été mesurée avant et après l'irradiation. D'après la figure III.14., la consommation en oxydant augmente avec l'augmentation de la concentration en oxydant introduit dans le système.

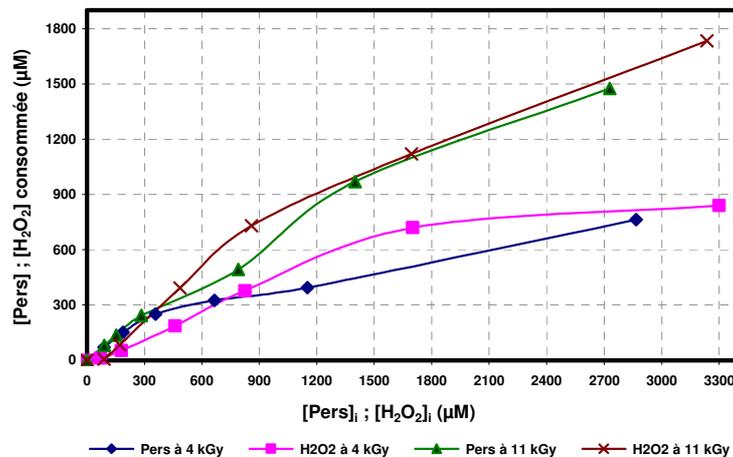
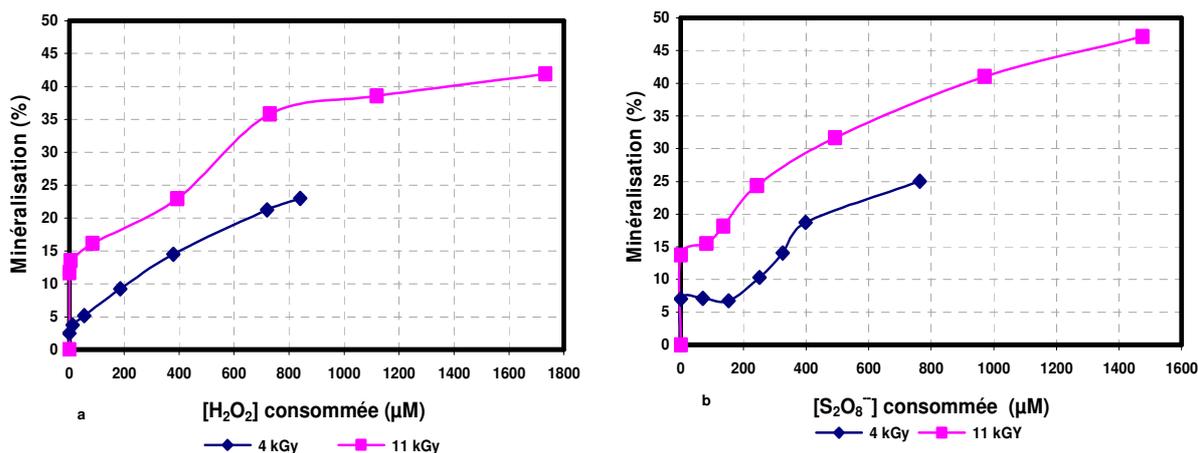


Figure III.14. : Évolution de la concentration consommée en oxydant en fonction de la concentration introduite

La consommation en oxydant est plus importante pour la dose absorbée de 11 kGy par rapport à celle de 4 kGy (augmentation du G_{eaq}⁻). La tendance des courbes de minéralisation montre une augmentation, ce qui indique que la réaction radicalaire de radical hydroxyl se fait préférentiellement avec les sous-produits et non avec le peroxyde d'hydrogène (réactions III.1. et III.2., figure III.15.a.).





Figures III.15. a et b : Évolution de la minéralisation en fonction de la quantité d'oxydant consommé

Puisque le rendement radiolytique des électrons hydratés formés pour une dose absorbée de 11 kGy est plus élevé que celui à 4 kGy, cela conduit, comme attendu, à une haute consommation d'oxydant (figure III.14.). Néanmoins, les allures des courbes de minéralisation de 2-naphthalènesulfonate de sodium pour les systèmes F.É./ $S_2O_8^{2-}$ et F.É./ H_2O_2 (figures III.15.a. et b.) montrent une tendance d'augmentation en fonction de la quantité d'oxydant consommée. La minéralisation en présence d'ion $S_2O_8^{2-}$ semble d'être plus favorisée qu'en présence de peroxyde d'hydrogène pour les deux doses appliquées. Toutefois, les expériences qui ont été faites en variant les concentrations en oxydant en fonction de la dose absorbée sont proposées lors des perspectives des travaux précédents au laboratoire (Criquet, 2009).

La libération des ions sulfate augmente avec l'augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène introduite (figure III.16.). L'effet est plus atténué pour les fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène ($[H_2O_2] \geq 1 \text{ mM}$).

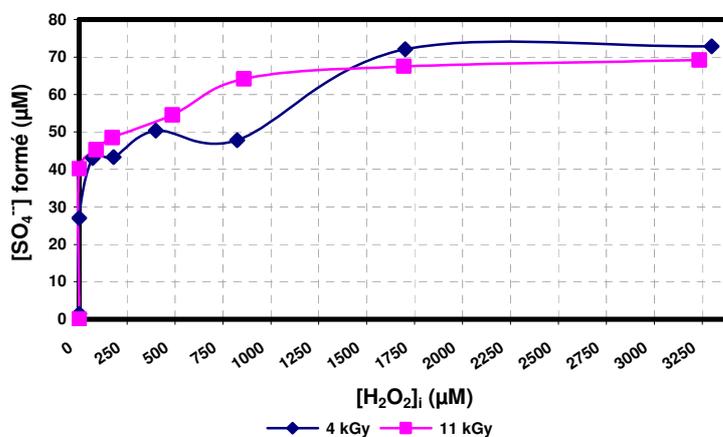


Figure III.16. : Évolution de la concentration des ions sulfate en fonction de la concentration d' H_2O_2 introduite

Le tableau III.9. récapitule les principales réactions radicalaires rencontrées dans la littérature faisant appel à la consommation ainsi qu'à la production de dioxygène dissous, à l'acidification des milieux et à la production de peroxyde d'hydrogène dans le système réactionnel. Par ailleurs, la radiolyse de l'eau est accompagnée par l'acidification et la production de peroxyde d'hydrogène dans le milieu irradié (réaction I.25.), tandis que le système de minéralisation peut produire du dioxygène dissous et du peroxyde d'hydrogène lors de la formation/réaction radicalaire de radicaux organiques ($\cdot R$).

Tableau III.9. : Réactions radicalaires correspondant à la production d' H_2O_2 , O_2 , consommation d' O_2 et acidification

Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	Acidification	Consommation O ₂	Production O ₂	Production H ₂ O ₂
$e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot-}$	$1,9 \times 10^{10}$		●		
$H^\cdot + O_2 \rightarrow HO_2^\cdot$	$2,1 \times 10^{10}$		●		
$\cdot OH + O_2^{\cdot-} \rightarrow O_2 + \cdot OH$	8×10^9			●	
$\cdot OH + HO_2^\cdot \rightarrow O_2 + H_2O$	$7,5 \times 10^9$			●	
$2 HO_2^\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,3 \times 10^5$			●	●
$HO_2^\cdot + O_2^{\cdot-} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$1,02 \times 10^8$			●	
$SO_4^{\cdot-} + \cdot OH \rightarrow HSO_4^- + \frac{1}{2} O_2$	1×10^{10}	●		●	
$SO_4^{\cdot-} + HO_2^\cdot \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + O_2$	$3,5 \times 10^9$	●		●	
$SO_4^{\cdot-} + O_2^{\cdot-} \rightarrow SO_4^{2-} + O_2$	$3,5 \times 10^9$	●		●	
$e^-_{aq} + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-}$	$1,1 \times 10^{10}$	●			
$SO_4^{\cdot-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + HO_2^\cdot$	2×10^7	●			
$SO_4^{\cdot-} + H^\cdot \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$	1×10^{10}	●			
$S_2O_8^{2-} + H^\cdot \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{\cdot-}$	$2,5 \times 10^7$	●			
$2 \cdot OH \rightarrow H_2O_2$	$5,3 \times 10^9$				●
$H^\cdot + HO_2^\cdot \rightarrow H_2O_2$	2×10^{10}				●
$S_2O_8^{2-} + O_2^{\cdot-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot-} + O_2$		●		●	
$2 HO_2^\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,3 \times 10^5$			●	●

III.5. Influence de la présence de constituant inorganiques avec et sans oxydant

III.5.1. Eau de distribution

Afin d'étudier les effets matrices provenant de la présence des composés inorganiques dans la solution à traiter, des solutions de 2-naphthalènesulfonate de sodium à la concentration initiale de $86 \pm 0,6 \mu M$ ont été préparées et irradiées dans l'eau de distribution de Poitiers non aérée (le dioxygène dissous est à l'équilibre avec l'atmosphère) en absence et en présence d'oxydants ($[H_2O_2]_i = 860 \mu M$, $[S_2O_8^{2-}]_i = 980 \mu M$). Les analyses préliminaires de cette eau donnent les caractéristiques présentées dans le tableau III.10.

Tableau III.10.: Principales caractéristiques de l'eau de distribution de Poitiers*

pH	7,1 à 7,3
Carbone organique dissous (mg C/L)	0,26 ± 0,06
[HCO ₃ ⁻]**	400 mg/L
[Cl ⁻]	22 mg/L
[SO ₄ ⁻]	13,4 mg/L
[NO ₃ ⁻]	16,3 mg/L

* Valeurs moyennes obtenues pour huit analyses à différentes dates

** Valeur moyenne obtenue lors des travaux pratiques des élèves ingénieurs de l'ENSIP

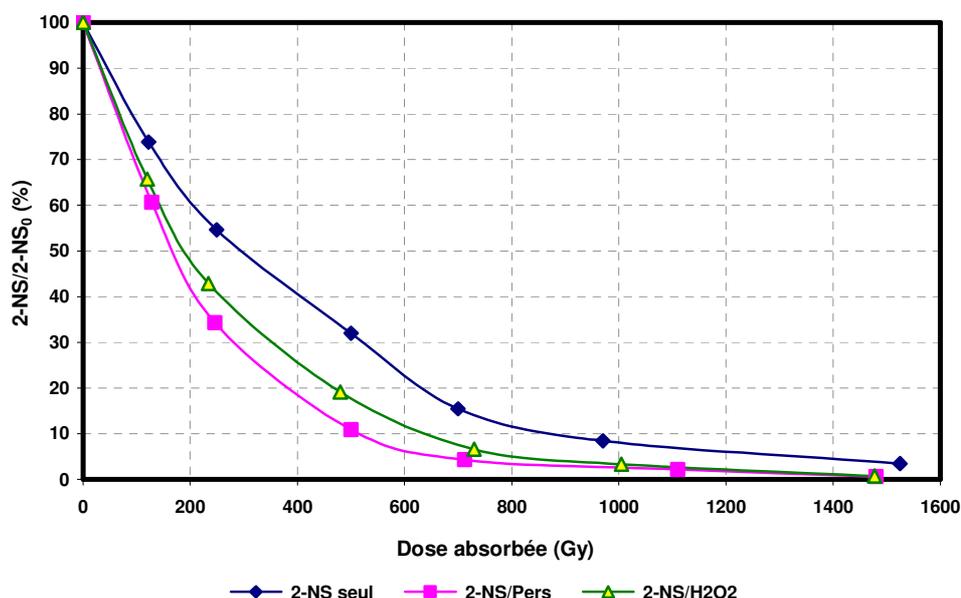


Figure III.17. : Élimination de 2-NS dans l'eau de distribution

$$[2\text{-NS}]_i = 86 \pm 0,6 \mu\text{M}, [O_2]_i \text{ dissous} = 282 \pm 8,64 \mu\text{M}$$

$$\text{Irradiation seul : } pH_i = 7,7$$

$$\text{Irradiation avec } H_2O_2 : pH_i = 7,6 ; [H_2O_2]_i = 860 \mu\text{M}$$

$$\text{Irradiation avec } S_2O_8^{--} : pH_i = 7,6 ; [S_2O_8^{--}]_i = 980 \mu\text{M}$$

L'évolution de l'élimination de 2-NS dans l'eau de distribution en fonction de la dose absorbée en absence et en présence d'oxydant est présentée dans la figure III.17. Des doses absorbées d'environ 0,5 et 1,5 kGy conduisent à des concentrations résiduelles en 2-NS de 28 et 3 μM (F.É. seul) ; 16 et 0,62 μM (F.É./H₂O₂) et de 9 et 0,5 μM (F.É./S₂O₈⁻) respectivement. De même que dans l'eau déminéralisée, l'ajout d'oxydant dans un milieu contenant des concentrations assez modérées en composés inorganiques, pourrait donc améliorer l'élimination radiolytique de 2-naphthalènesulfonate de sodium. Les valeurs de rendements radiolytiques de dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium pour la quantité de dose absorbée de 200 Gy sont présentées dans le tableau III.11.

Tableau III.11. : Valeurs de rendement radiolytique à 200 Gy de l'élimination de 2-NS en eau déminéralisée et en eau de distribution (G_{value} en $\mu\text{mol/J}$)

Système	Eau déminéralisée	Eau de distribution
F.É. seul	0,22	0,196
F.É./H ₂ O ₂	0,31	0,259
F.É./S ₂ O ₈ ²⁻	0,4	0,291

Le rendement radiolytique obtenu pour le système F.É./S₂O₈²⁻ est le plus élevé. Par ailleurs, les valeurs de rendement radiolytique d'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium dans l'eau déminéralisée sont supérieures à celles obtenues concernant l'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium dans l'eau de distribution (tableau III.11.), c'est-à-dire que l'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium est favorisée en l'absence de composés inorganiques. Les valeurs obtenues de rendement radiolytique dans l'eau déminéralisée sont 1,3 fois supérieures à celles calculées dans l'eau de distribution en absence d'oxydant.

L'inhibition par les composés inorganiques (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻/CO₃²⁻, NO₃⁻) présents dans l'eau de distribution peut avoir deux origines :

- La compétition avec les électrons hydratés.
- La consommation des espèces actives formées ([•]OH, SO₄^{•-}).

Il faut aussi prendre en compte tous les paramètres pouvant influencer l'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium, dont la présence de carbone organique ($\approx 0,3$ mg C/L) dans l'eau de distribution de Poitiers et le pH initial des solutions à irradier. Le tableau III.12. rassemble les principales réactions radicalaires supplémentaires des radicaux avec les différents constituants inorganiques retrouvés dans l'eau de distribution (Buxton et al., 1988).

Tableau III.12. : Principales réactions radicalaires supplémentaires des radicaux avec des composés inorganiques présents dans l'eau de distribution (Buxton et al., 1988 ; Neta et al. 1988)

Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
HCO ₃ ⁻ + [•] OH \longrightarrow CO ₃ ^{•-} + H ₂ O	8,5 x 10 ⁶
HCO ₃ ⁻ + e ⁻ _{aq} \longrightarrow	< 1 x 10 ⁶
HCO ₃ ⁻ + H [•] \longrightarrow	4,4 x 10 ⁴
HCO ₃ ⁻ + SO ₄ ^{•-} \longrightarrow SO ₄ ²⁻ + CO ₃ ^{•-} + H ⁺	9,1 x 10 ⁶
CO ₃ ²⁻ + SO ₄ ^{•-} \longrightarrow	4,1 x 10 ⁹
CO ₃ ²⁻ + [•] OH \longrightarrow CO ₃ ^{•-} + ⁻ OH	3,9 x 10 ⁸
CO ₃ ²⁻ + e ⁻ _{aq} \longrightarrow	3,9 x 10 ⁵
NO ₃ ⁻ + e ⁻ _{aq} \longrightarrow [•] NO ₃ ⁻	9,7 x 10 ⁹
NO ₃ ⁻ + H [•] \longrightarrow	1,4 x 10 ⁶
HNO ₃ + HO [•] \longrightarrow [•] NO ₃ + H ₂ O	6-14 x 10 ⁹
NO ₃ ⁻ + SO ₄ ^{•-} \longrightarrow SO ₄ ²⁻ + NO ₃ [•]	2,1 x 10 ⁶
NO ₂ ⁻ + SO ₄ ^{•-} \longrightarrow SO ₄ ²⁻ + NO ₂ [•]	9,8 x 10 ⁸
Cl ⁻ + HO [•] \longrightarrow Cl [•] + ⁻ OH (pH acidifié)	4,3 x 10 ⁹
Cl ⁻ + H [•] \longrightarrow	< 1 x 10 ⁵
Cl ⁻ + e ⁻ _{aq} \longrightarrow	< 1 x 10 ⁶
Cl ⁻ + SO ₄ ^{•-} \longrightarrow SO ₄ ²⁻ + Cl [•]	1,9 x 10 ⁹
SO ₄ ²⁻ + HO [•] \longrightarrow SO ₄ ^{•-} + ⁻ OH	3,5 x 10 ⁵
SO ₄ ²⁻ + e ⁻ _{aq} \longrightarrow	1 x 10 ⁶

● Évolution de la concentration en dioxygène dissous et du pH

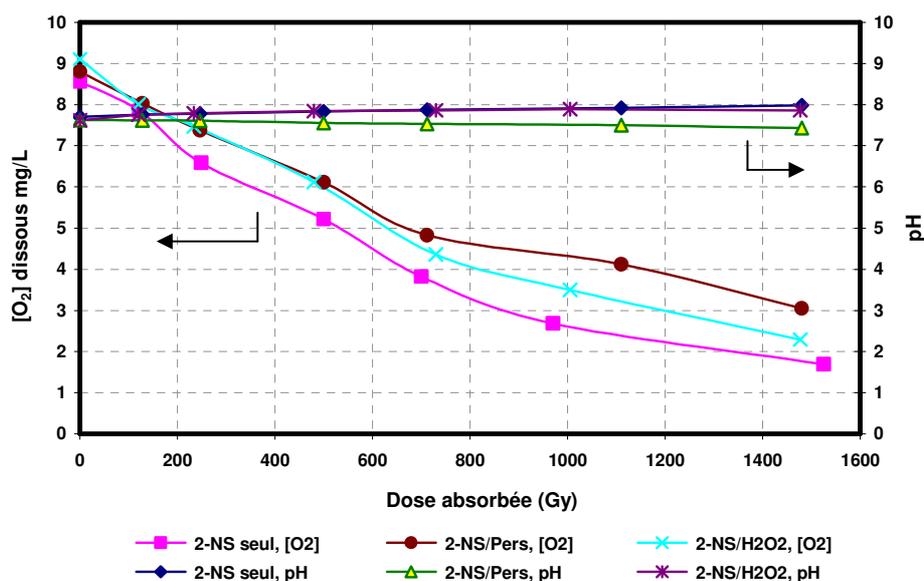


Figure III.18. : Évolution du pH et de la concentration en O₂ dissous dans l'eau de distribution

D'après la figure III.18., le pH se maintient approximativement constant ($\text{pH} = 7,7 \pm 0,27$) au cours de la dégradation du 2-naphthalènesulfonate de sodium dans l'eau de distribution. Ce maintien du pH est dû au pouvoir tampon, résultant de la présence des ions hydrogène carbonate. Seul le système F.É./S₂O₈²⁻ présente une très légère diminution de pH (formation des ions SO₄²⁻).

Par contre comme observé dans l'eau déminéralisée, l'application des doses entraîne une consommation de dioxygène dissous. On constate que la diminution de la concentration en dioxygène dissous en absence d'oxydant est plus importante qu'en présence d'oxydant. La comparaison de la consommation de dioxygène dissous dans l'eau déminéralisée (figure III.2.) lors de la dégradation radiolytique de 2-naphthalènesulfonate de sodium montre une consommation plus importante par rapport à celle obtenue dans l'eau de distribution. Ceci peut être causé par un phénomène de compétition entre les réactions de l'électron hydraté avec à la fois le dioxygène dissous et avec les constituants de l'eau de distribution (HCO₃⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻), mais peut être lié également au plus faible rendement d'oxydation du 2-naphthalènesulfonate de sodium.

● Évolution de la minéralisation

Comme dans l'eau déminéralisée la minéralisation de 2-naphthalènesulfonate de sodium dans l'eau de distribution est relativement faible pour les doses appliquées inférieures à 1500 Gy. Néanmoins, l'augmentation de la dose absorbée reste suivie par une augmentation de la minéralisation (figure III.19.).

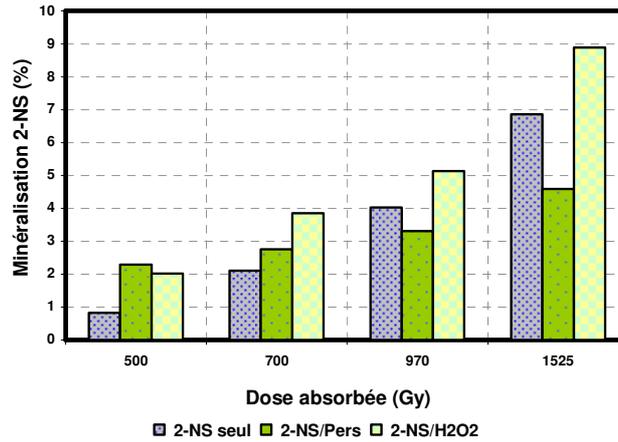


Figure III.19. : Évolution de la minéralisation dans l'eau de distribution
 $[COD]_i = 10,91 \pm 0,022 \text{ mg C/L}$

Pour une dose absorbée d'environ 1,5 kGy, les systèmes d'oxydation F.É. seul, F.É./H₂O₂ et F.É./S₂O₈²⁻ conduisent respectivement à des pourcentages de minéralisation de 6,8 ; 8,8 et 4,6 %. Cette faible minéralisation est aussi due à l'effet matrice.

• Évolution des constituants de l'eau de distribution

L'analyse par chromatographie ionique (C. I.) des ions présents dans l'eau de distribution a été effectuée avant, pendant et en fin d'irradiation de 2-naphthalènesulfonate de sodium.

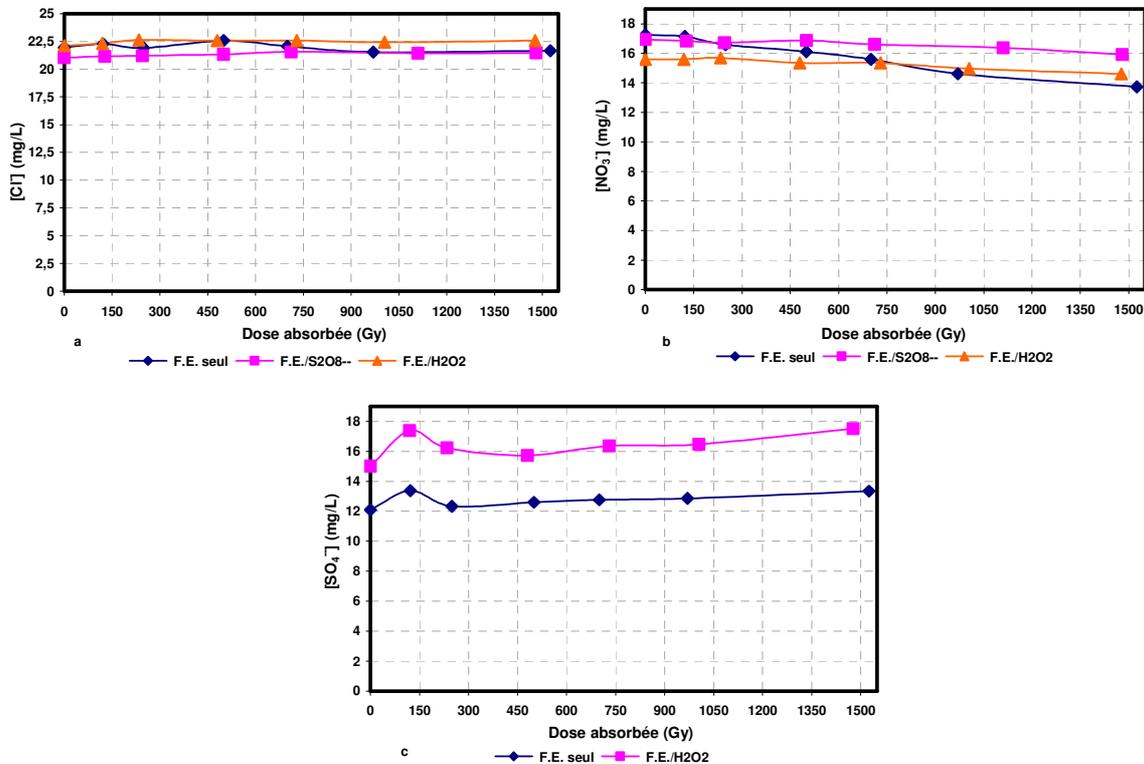


Figure III.20. : Évolution de la concentration des ions chlorure (a), nitrate (b) et sulfate (c) lors de la dégradation du 2-NS dans l'eau de distribution

D'une manière globale, les figures III.20.a ; b et c., ci-dessus montrent qu'il n'y a pas d'évolution remarquable des ions présents dans la solution irradiée. De plus, les analyses effectuées par chromatographie ionique ne présentent aucun pic supplémentaire pouvant correspondre à celui de l'ion nitrite (NO_2^-) qui peut être formé par la réduction d'ion nitrate par l'électron hydraté (tableau III.12.). L'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium dans l'eau de distribution en fonction de la dose absorbée ne conduit pas à une forte augmentation des ions sulfate qui sont impérativement formés lors de la radiolyse de 2-naphthalènesulfonate de sodium dans l'eau déminéralisée. Cependant, on remarque une très légère diminution de la concentration en ion nitrate en absence d'oxydant. Ceci peut s'expliquer par le fait que les sous-produits organiques formés peuvent réagir avec les ions nitrate pour former des sous-produits contenant du nitrate. La concentration en ion sulfate augmente très légèrement en fonction de la dose absorbée, alors que les concentrations en ions chlorure ne varient quasiment pas au cours de la dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium dans l'eau de distribution.

● Évolution de la concentration en oxydant

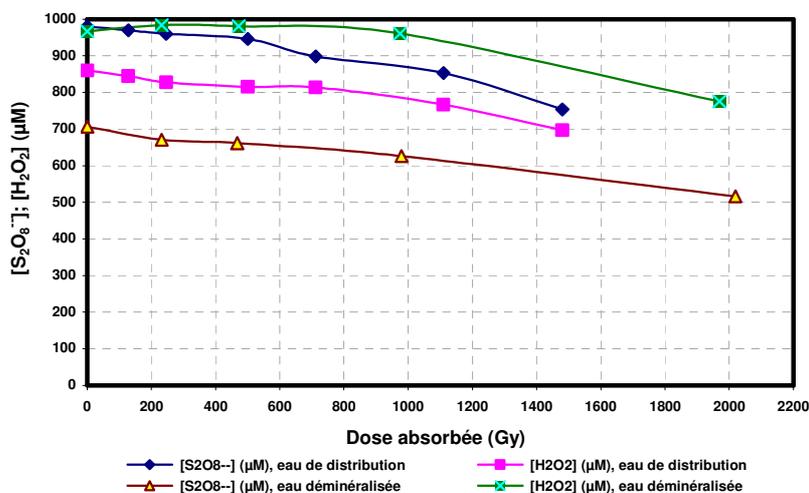


Figure III.21. : Évolution de la concentration en réactifs dans l'eau de distribution

Le dosage des ions persulfate et du peroxyde d'hydrogène dans l'eau de distribution pendant la radiolyse de 2-naphthalènesulfonate de sodium ne montre qu'une faible dégradation d'oxydant (figure III.21.). La présence d'effet matrice dans l'eau du robinet peut influencer la réaction entre l'électron hydraté et l'oxydant ajouté pour former une espèce radicalaire qui conduit ensuite à la consommation d'oxydant. Cependant, l'évolution de la concentration d'oxydant dans l'eau de distribution ou dans l'eau déminéralisée reste quasiment identique.

Afin d'évaluer les effets des principaux ions présents dans l'eau de distribution sur l'efficacité des procédés radiolytique, nous avons étudié l'impact de la présence des ions NO_3^- , Br^- et HCO_3^- respectivement.

III.5.2. Influence des ions nitrate (NO_3^-)

• Effet des faibles concentrations en ion nitrate

Dans cette partie nous allons examiner l'impact des ions nitrate (NO_3^-) sur l'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium dans l'eau déminéralisée. Pour cela, plusieurs séries d'expériences ont été menées à différentes valeurs de concentrations en ion nitrate en présence ou non d'oxydant. Certaines de ces concentrations correspondent à des concentrations pouvant être retrouvées dans l'eau de distribution ainsi que dans des milieux aquatiques.

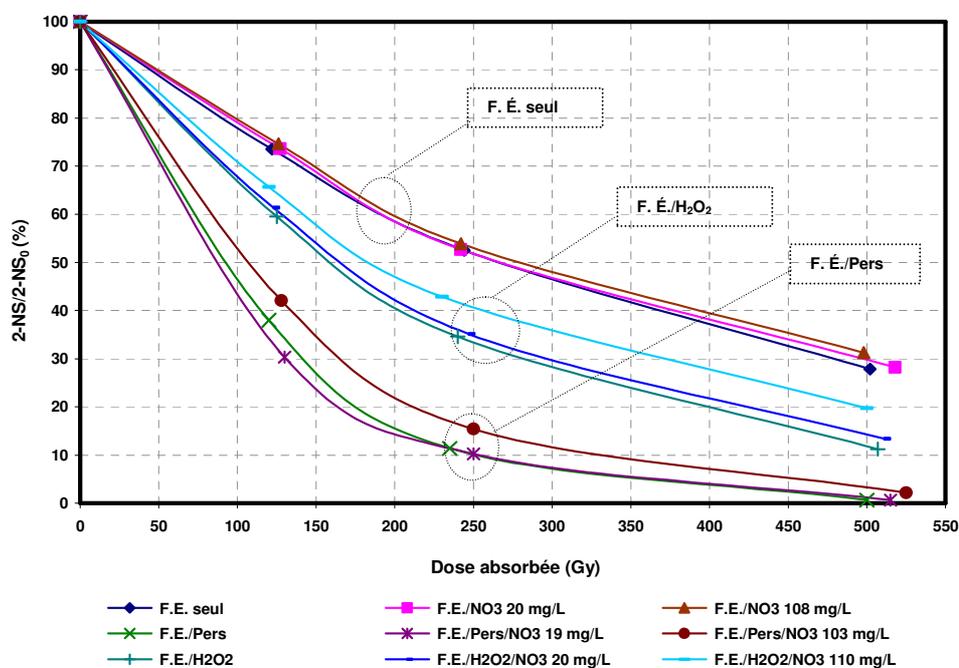


Figure III.22. : Évolution de 2-NS en fonction de la dose absorbée (effet des ions nitrate)

$$[2\text{-NS}]_i = 89 \pm 4,5 \mu\text{M}, \text{pH}_i = 5,5 \pm 0,8 ; [\text{O}_2]_i \text{ dissous} = 265 \pm 22 \mu\text{M}, [\text{H}_2\text{O}_2]_i = 873 \pm 30 \mu\text{M}, [\text{S}_2\text{O}_8^{--}]_i = 890 \pm 12 \mu\text{M}, [\text{NO}_3^-]_i = 20,2 \pm 0,56 ; 107 \pm 4$$

D'après les résultats obtenus (figure III.22. et tableau III.13.) en absence d'oxydant, quelle que soit la concentration en ion nitrate introduite dans le système, il ne semble pas y avoir d'effet notable sur la dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium. Les valeurs de rendement de dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium à 200 Gy calculées lors de l'irradiation du 2-naphthalènesulfonate de sodium en absence d'oxydant et en présence de différentes concentrations en ion nitrate (20 et 107 mg/L) sont très proches (tableau III.13.).

Les ions nitrate n'interviennent donc pas sur la réaction des radicaux hydroxyle issus de la radiolyse de la solution avec le 2-naphthalénesulfonate de sodium. De plus, les analyses par chromatographie ionique ne montrent pas la formation d'ions nitrite (NO_2^-) qui peuvent être formés lors de la réaction des ions nitrate avec l'électron hydraté (tableau III.12.). L'introduction d'oxydant rend l'élimination de 2-naphthalénesulfonate de sodium plus efficace en absence mais aussi en présence d'ion nitrate. La formation des radicaux sulfate lors de l'introduction d'ions persulfate favorise l'élimination du 2-naphthalénesulfonate de sodium en présence de différentes concentrations en ion nitrate par rapport à l'introduction de peroxyde d'hydrogène. La formation des radicaux hydroxyle et sulfate ne semble pas être inhibée par l'ion NO_3^- sauf pour des concentrations en ion nitrate élevées ($[\text{NO}_3^-] \approx 107 \text{ mg/L}$). La présence d'une concentration en ion nitrate assez proche de celle retrouvée dans l'eau de distribution n'influence donc pas l'élimination de 2-NS ainsi que la réaction de l'électron hydraté avec l'oxydant.

Tableau III.13. : G_{value} à 200 Gy (en $\mu\text{mol/J}$) pour l'élimination du 2-NS. Effet des ions nitrate

$[\text{NO}_3^-] \text{ mg/L}$	0	$20,2 \pm 0,56$	107 ± 4	902 ± 20
F.É. seul	0,207	0,207	0,201	0,201
F.É./ H_2O_2	0,297	0,289	0,265	0,219
F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$	0,421	0,422	0,39	0,297

● Effet d'une forte concentration en ion nitrate

Des expériences complémentaires réalisées dans l'eau déminéralisée additionnée d'une forte concentration en ions nitrate ($902 \text{ mg/L} = 14,5 \text{ mM}$) ont permis d'examiner à la fois l'effet de cette concentration sur l'élimination de 2-naphthalénesulfonate de sodium et l'impact de l'oxydant.

En absence d'oxydant, la forte concentration en ion nitrate dans le système d'élimination n'a pas d'effet remarquable sur l'oxydation de 2-naphthalénesulfonate de sodium (figure III.23. et tableau III.13.). En revanche, cette forte concentration en ion nitrate constitue un compétiteur important pour le système en présence de peroxyde d'hydrogène et d'ion persulfate. En effet, la réaction de l'électron hydraté avec l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ ou avec le peroxyde d'hydrogène pour générer les radicaux sulfate et hydroxyle respectivement peut être détourné vers l'ion nitrate.

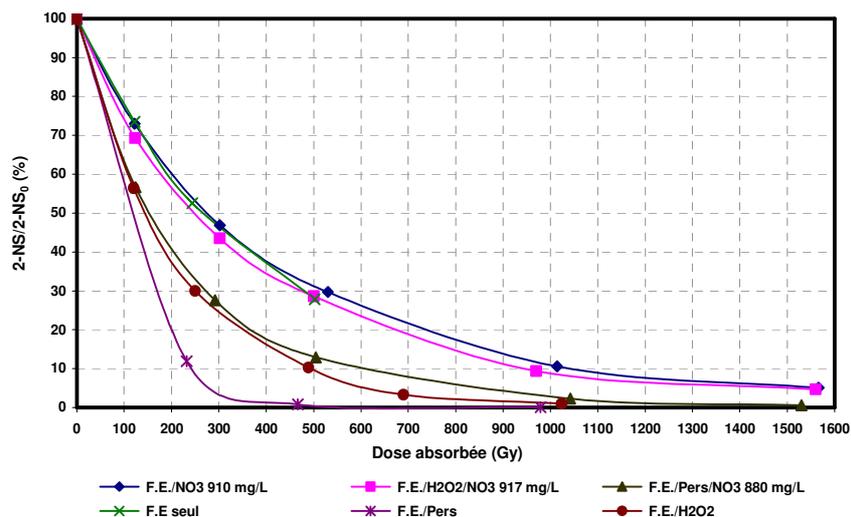


Figure III.23. : Évolution de 2-NS en fonction de la dose absorbée (effet des ions nitrate)
 $[2-NS]_i = 90 \pm 4 \mu M$, $pH_i = 5,6 \pm 0,2$; $[O_2]_i \text{ dissous} = 226 \mu M$, $[H_2O_2]_i = 837 \mu M$, $[S_2O_8^{2-}]_i = 900 \mu M$,
 $[NO_3^-]_i = 902 \pm 20 \text{ mg/L}$

En absence de peroxyde d'hydrogène ou ion persulfate, les électrons hydratés n'auraient donc pas un rôle significatif. En absence d'ion NO_3^- , 90 % d'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium en présence d'ion $S_2O_8^{2-}$ et peroxyde d'hydrogène a été observée pour des doses absorbées d'environ 270 et 480 Gy respectivement. Alors que, en présence d'une concentration initiale d'ion NO_3^- de 880 mg/L, cette élimination nécessite une dose absorbée 3 fois supérieure, soit environ 1550 Gy en présence d'ion $S_2O_8^{2-}$. Aussi, en présence des ions nitrate le tableau III.13. et la figure III.23. indiquent que l'addition de peroxyde d'hydrogène ne semble pas avoir d'effet notable sur la dégradation du 2-naphthalènesulfonate de sodium contrairement à l'addition de l'ion persulfate.

En ce qui concerne l'élimination de carbone organique, les doses absorbées n'entraînent pas d'effet remarquable sur l'élimination de carbone organique. Cela est principalement attribué à la faible dose appliquée. Par contre, l'application de ces doses est suivie par des consommations en dioxygène dissous. Ces consommations deviennent légèrement moins importantes avec l'augmentation de la concentration en ion nitrate. Cela peut être attribué aux faibles compétitions entre la réaction de l'électron hydraté avec l'ion nitrate. Par exemple, pour une concentration initiale en dioxygène dissous de 7,05 mg/L et en absence d'oxydant, cette concentration diminue à 4,43 (absence de NO_3^-) ; 4,82 ($[NO_3^-]_i = 20 \text{ mg/L}$) ; 5,4 ($[NO_3^-]_i = 108 \text{ mg/L}$) et de 5,5 mg/L ($[NO_3^-]_i = 910 \text{ mg/L}$) pour une dose absorbée de 500 Gy. Le pH diminue aussi au cours de l'irradiation de 2-naphthalènesulfonate de sodium. L'ion persulfate favorise la diminution du pH. Le dosage d'ion nitrate par la chromatographie ionique pour chaque dose absorbée et pour toutes les différentes concentrations en ion nitrate,

montrent la quasi stabilité de la concentration des ions nitrate pendant le traitement de 2-naphthalénesulfonate de sodium par faisceau d'électrons.

Quelle que soit la concentration en ions nitrate, l'élimination de 2-naphthalénesulfonate de sodium est accompagnée d'une libération modérée d'ions sulfate. Le tableau III.14. montre des valeurs des concentrations en ions sulfate formés pour une dose absorbée d'environ 500 Gy.

Tableau III.14. : Concentration des ions sulfate formés à 500 Gy absorbée

[NO ₃ ⁻] mg/L		0	20,2 ± 0,56	107 ± 4	902 ± 20
[SO ₄ ⁻]	F.É. seul	3	2,8	2,2	5,5 (!)
formée μM	F.É./H ₂ O ₂	7,8	8,9	5,2	6,7

III.5.3. Influence des ions bromure (Br⁻)

● Effet des faibles concentrations en ion bromure

De même que les études menées en présence de différentes concentrations initiales en ion nitrate en absence ou en présence d'oxydant, l'influence de la variation de la concentration initiale en ion bromure en absence ou en présence d'oxydant sur l'élimination de 2-naphthalénesulfonate de sodium a été étudiée. La figure III.24. ci-dessous, montre l'évolution de 2-naphthalénesulfonate de sodium en fonction de la dose absorbée sous différentes conditions expérimentales telles la présence/absence d'ion bromure ou d'oxydant.

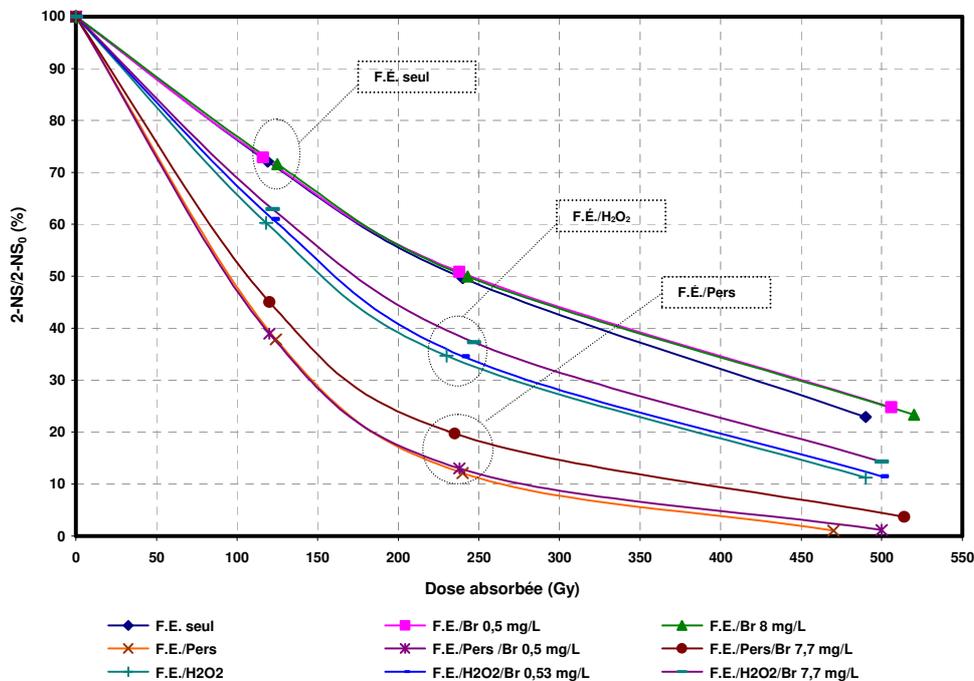


Figure III.24. : Évolution de 2-NS en fonction de la dose absorbée (effet d'ion bromure)

$[2-NS]_i = 90,8 \pm 0,5 \mu M$, $pH_i = 5,5 \pm 0,3$; $[O_2]_i$ dissous = $278 \pm 22 \mu M$, $[H_2O_2]_i = 940 \pm 17 \mu M$, $[S_2O_8^{--}]_i = 1120 \pm 7 \mu M$, $[Br^-]_i = 0,54 ; 7,7 mg/L$

Les résultats obtenus sont d'une manière globale similaire à ceux obtenus avec l'ion nitrate. C'est-à-dire qu'en présence de deux différentes concentrations en ion bromure, l'élimination de 2-naphthalénesulfonate de sodium en absence d'oxydant est identique. Pourtant, cette élimination est favorisée en couplant le système d'élimination avec un oxydant ($S_2O_8^{--}$, H_2O_2). Lorsque l'oxydant a été introduit dans le système d'oxydation de 2-naphthalénesulfonate de sodium en présence d'ion Br^- , le rendement d'élimination augmente (tableau III.16.). Les valeurs de rendement radiolytique (G_{value}) sont significativement plus élevées en présence d'ion persulfate. Ainsi, la génération des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ par l'ajout d'ion $S_2O_8^{--}$ est plus efficace que l'augmentation de la concentration en radicaux $\bullet OH$ par l'ajout de peroxyde d'hydrogène vis-à-vis de l'élimination de 2-naphthalénesulfonate de sodium en présence d'ion bromure. La similarité des résultats obtenus en absence d'oxydant et en présence de deux concentrations d'ion bromure ($0,5 \text{ mg/L} = 6,25 \text{ }\mu\text{M}$; $7,7 \text{ mg/L} = 96 \text{ }\mu\text{M}$) signifie que la consommation de radicaux $\bullet OH$ par les réactions radicalaires avec l'ion Br^- (tableau III.15.) ne pas pourrait avoir lieu. Par contre, en présence d'oxydant l'introduction d'une concentration initiale relativement forte ($[Br^-]_i = 7,7 \text{ mg/L}$; $96 \text{ }\mu\text{M}$) entraîne un faible ralentissement de l'élimination de 2-naphthalénesulfonate de sodium en fonction de la dose appliquée, car les ions bromure peuvent constituer un piège pour les radicaux sulfate et les électrons hydratés (tableau III.15.). Ceci défavorise la génération/concentration des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et $\bullet OH$.

Tableau III.15. : Principales réactions radicalaires en présence des ions bromure (Buxton et al. 1988)

Réaction	Constante cinétique
$Br^- + \bullet OH \longrightarrow BrOH^-$	$1,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$Br^- + e^-_{aq} \longrightarrow$	N.D.*
$Br^- + SO_4^{\bullet-} \longrightarrow SO_4^{--} + Br^\bullet$	$3,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$e^-_{aq} + O_2 \longrightarrow O_2^{\bullet-}$	$1,9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$Br^\bullet + Br^- \longrightarrow Br_2^{\bullet-}$	$9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$Br^\bullet + H_2O \longrightarrow BrOH^- + H^+$	$1,4 \text{ s}^{-1}$

* non disponible

● Effet d'une forte concentration en ion bromure

D'après la figure III.25., il apparaît que l'élimination de 2-naphthalénesulfonate de sodium est fortement inhibée quand la concentration en ion Br^- est relativement forte ($[Br^-] = 72 \text{ mg/L}$; $0,9 \text{ mM}$). Contrairement aux résultats précédents (faibles concentrations en ions Br^-), l'introduction de peroxyde d'hydrogène lors de la dégradation radiolytique de 2-naphthalénesulfonate de sodium en présence de cette forte concentration en ion Br^- semble être plus favorable que celle en présence d'ion persulfate. En effet, pour une dose absorbée d'environ 1050 Gy l'abattement de 2-naphthalénesulfonate de sodium est de 75% (F.É. seul)

; 80 (F.É./S₂O₈²⁻) et 86 % (F.É./H₂O₂). Ainsi, pour le système F.É./H₂O₂ le rendement de dégradation en présence d'une forte concentration en ion Br⁻ (72 mg/L) est plus élevé que le système F.É./S₂O₈²⁻ de 5 % (tableau III.16.).

Tableau III.16. : Rendement radiolytique de dégradation de 2-NS pour une dose absorbée de 200 Gy en $\mu\text{mol/J}$ pour différentes concentrations en ion Br⁻ en absence et présence d'oxydant

[Br ⁻] mg/L	0	0,54	7,7	72
F. É. seul	0,223	0,221	0,22	0,12
F. É./H ₂ O ₂	0,303	0,296	0,277	0,166
F. É./S ₂ O ₈ ²⁻	0,411	0,411	0,379	0,158

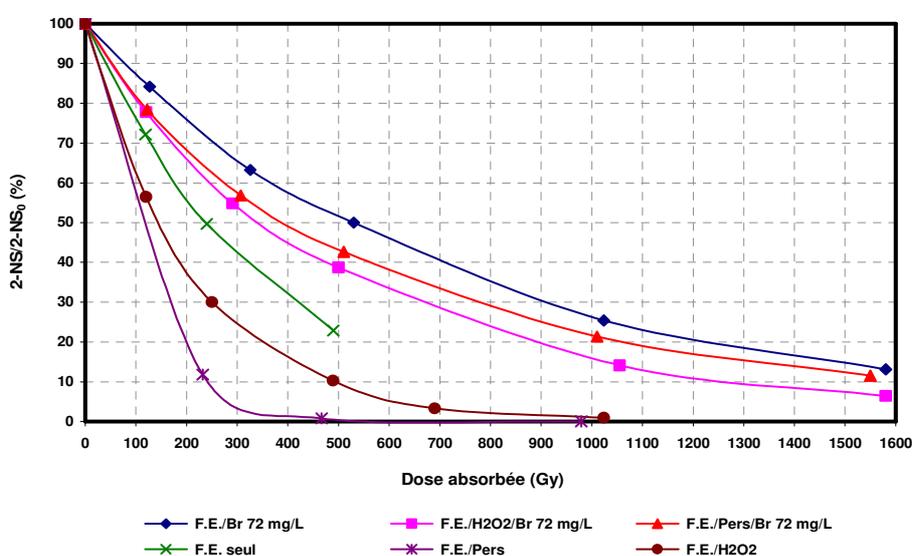


Figure III.25. : Évolution de 2-NS en fonction de la dose absorbée (effet de forte concentration en ion Br⁻)
 $[2\text{-NS}]_i = 91 \pm 4 \mu\text{M}$, $\text{pH}_i = 5,7 \pm 0,3$; $[\text{O}_2]_i \text{ dissous} = 232 \pm 6 \mu\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_i = 970 \mu\text{M}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i = 900 \mu\text{M}$,
 $[\text{Br}^-]_i = 72 \text{ mg/L}$

Le tableau III.16. indique que la valeur de rendement radiolytique pour le système F.É./H₂O₂ est plus élevée d'environ 28 % par rapport à celle en absence d'oxydant. Le rendement de dégradation à 200 Gy en absence d'oxydant et en présence d'ion Br⁻ (7,7 mg/L), est de 0,12 $\mu\text{mol/J}$ alors qu'en absence de constituant inorganique et oxydant (dans l'eau déminéralisée, § III.5.1.) est de 0,22 $\mu\text{mol/J}$. Cette différence en rendement de dégradation est due principalement au phénomène de compétition des réactions radicalaires issues des systèmes d'oxydation.

• Évolution des autres paramètres

L'élimination du 2-naphthalènesulfonate de sodium en présence d'ion Br⁻ s'accompagne comme attendu d'une diminution du dioxygène dissous et du pH. Cependant, cette diminution

est identique quel que soit le système d'élimination utilisé. Le tableau III.17. rassemble les résultats concernant le pH, le dioxygène dissous et la concentration en ion SO_4^{--} formée, pour deux doses absorbées d'environ 250 et 500 Gy.

Tableau III.17. : Valeurs des paramètres physico-chimique analysées (pH ; $[\text{O}_2]$; $[\text{SO}_4^{--}]$)

		F.É. seul				F.É./H ₂ O ₂				F.É./Pers			
$[\text{Br}^-]$ (mg/L)	Dose (Gy)	0	0,5	7,7	72*	0	0,5	7,7	72*	0	0,5	7,7	72*
pH	250	5,09	5,09	5,12	5,43	5,02	5	5,02	5,41	3,8	3,8	3,9	4,16
	500	4,66	4,7	4,68	5,3	4,57	4,57	4,7	5,32	3,6	3,6	3,7	4
O ₂	250	5,57	6,4	6,14	5,8	7,44	7,48	7,6	6,8	7	6,9	7	6,4
	500	4,61	4,66	4,44	4,9	5,54	5,7	6	5,32	5,35	5,1	5,5	5,8
$[\text{SO}_4^{--}]$ (μM)	250	2	1,6	1,7	2	3	6,6	3					
	500	4,6	4	4	3	7,5	6,7	6					

*Doses d'environ 300 et 500 Gy

En ce qui concerne l'évolution de la concentration en oxydant, son dosage nous indique que la quantité consommée en oxydant est plus importante en absence de constituant inorganique (NO_3^- , Br^-). Cela peut être attribué à une faible orientation de la réaction radicalaire de l'électron hydraté avec l'oxydant vers le constituant inorganique rajouté, ce qui ensuite conduit à une moindre consommation en oxydant.

Le dosage des ions Br^- par chromatographie ionique a montré qu'en présence d'ion persulfate, la concentration des ions Br^- diminue très peu au cours de l'irradiation de 2-naphthalènesulfonate de sodium, soit une diminution d'environ 8,6 et 11 μM pour les systèmes F.É./Pers/ Br^- 96 μM et F.É./Pers/ Br^- 0,9 mM et pour une dose absorbée d'environ 500 Gy respectivement. Alors que, les concentrations en ion Br^- n'évoluent quasiment pas en absence ou en présence de peroxyde d'hydrogène.

III.5.4. Influence des ions bicarbonate (HCO_3^-) dans le système F.É./S₂O₈⁻⁻

Parmi les espèces inorganiques présentes dans les eaux à traiter (naturelles ou usées), on trouve les ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-).

Il est bien connu que ces ions ont pour effet de piéger les radicaux issus des POAs, dont le radical $\cdot\text{OH}$; cela donc peut inhiber dans la majorité des cas le système de traitement des eaux.

Néanmoins, l'influence des ions HCO_3^- sur les procédés d'oxydation dépend de plusieurs facteurs dont, le pH du milieu à traiter, car le pKa de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ est de 10,25 ; ainsi que sa concentration et la réactivité du radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ formé lors de la consommation du radical OH^\bullet par l'ion HCO_3^- (tableau III.18.) qui peut quand même jouer un rôle positif en accélérant l'élimination de certains polluants organiques. Roshani et Leitner (2011), ont trouvé que l'élimination d'ibuprofène et de progestérone par le F.É. peut-être inhibée par la présence d'une concentration modérée de HCO_3^- . D'ailleurs, l'impact de ces ions sur les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ produits à partir d'ion persulfate dans l'objectif de traiter les eaux est peu étudié par rapport au radical OH^\bullet . Bien que la constante cinétique de la réaction entre le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et l'ion HCO_3^- soit assez faible, le radical sulfate peut oxyder l'ion hydrogénocarbonate en solution aqueuse (tableau III.18.).

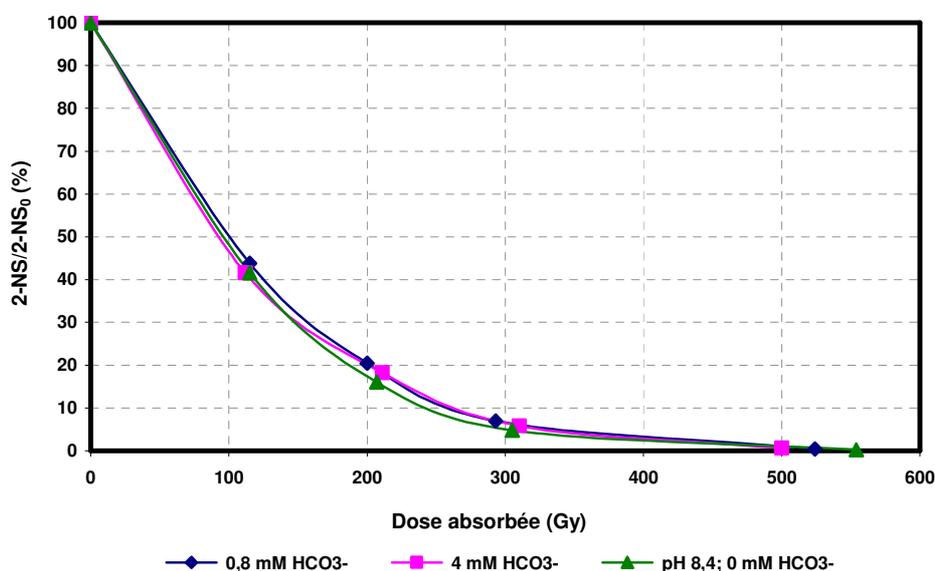


Figure III.26. : Évolution de 2-NS en fonction de la dose absorbée (effet d'ion bicarbonate)
 $[2\text{-NS}]_i = 90,5 \pm 0,4 \mu\text{M}$, $\text{pH}_i = 8,1 \pm 0,3$; $[\text{O}_2]_i \text{ dissous} = 218 \mu\text{M}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i = 890 \pm 30 \mu\text{M}$, $[\text{HCO}_3^-]_i = 50$;
250 mg/L

Dans le cadre de cette étude, l'impact de concentrations en ions HCO_3^- relativement faibles (50 et 250 mg/L) par rapport à celle trouvée dans l'eau de distribution de Poitiers (≈ 400 mg/L) sur la dégradation de 2-naphthalènesulfonate de sodium en présence d'ion persulfate a été étudié.

Les expériences d'élimination de 2-naphthalènesulfonate de sodium réalisées dans l'eau déminéralisée avec ajout d'ion hydrogénocarbonate en présence d'ion persulfate ne montrent aucun impact (figure III.26.). L'expérience réalisée en eau déminéralisée à pH fixé initialement à 8,4 correspond approximativement au pH initial des solutions dans lesquelles

ont été ajoutés des ions HCO_3^- . Ainsi les valeurs de rendements de dégradation calculées pour une dose absorbée de 200 Gy sont de 0,413 (pH 8,4) ; 0,399 ($[\text{HCO}_3^-] = 4 \text{ mM}$) et de 0,398 $\mu\text{mol/J}$ ($[\text{HCO}_3^-] = 0,8 \text{ mM}$). Les ions HCO_3^- (50 et 250 mg/L) ne constitueraient donc pas des compétiteurs significatifs ni pour la réaction radicalaire avec l'électron hydraté ni avec les radicaux formés ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$).

Tableau III.18. : Principales réactions radicalaires en présence des ions bicarbonate (Buxton et al. 1988)

Réaction	Constante cinétique
$\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$8,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{\cdot-} \longrightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \cdot\text{OH}$	$3,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{CO}_3^{\cdot-}$	$9,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{CO}_3^{\cdot-} \longrightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{CO}_3^{\cdot-}$	$4,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$e^-_{\text{aq}} + \text{HCO}_3^- \longrightarrow$	$1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$e^-_{\text{aq}} + \text{CO}_3^{\cdot-} \longrightarrow$	$3,9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Le calcul des facteurs de consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et e^-_{aq} par l'ion HCO_3^- (tableau III.19.) indique que ces radicaux ne seront pas consommés par ces réactions avec l'ion HCO_3^- . L'effet inhibiteur de l'ion HCO_3^- vis-à-vis de l'action et la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$ peut être attendu pour des concentrations élevées en ion HCO_3^- .

Tableau III.19. : Facteur de consommation des espèces radicalaires par l'ion HCO_3^-

$k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{HCO}_3^- \times$	$[\text{HCO}_3^-]_{0,8 \text{ mM}}$	$8,2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
	$[\text{HCO}_3^-]_{4 \text{ mM}}$	$41 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$k_{\cdot\text{OH}}/\text{HCO}_3^- \times$	$[\text{HCO}_3^-]_{0,8 \text{ mM}}$	$69,7 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
	$[\text{HCO}_3^-]_{4 \text{ mM}}$	$348,5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}/\text{HCO}_3^- \times$	$[\text{HCO}_3^-]_{0,8 \text{ mM}}$	$74,62 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
	$[\text{HCO}_3^-]_{4 \text{ mM}}$	$373,1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-} \times [\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}]$		$97900 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$k_{\cdot\text{OH}}/_{2\text{-NS}} \times [2\text{-NS}]$		$5158,5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$

Concernant la minéralisation, l'application d'une dose moyenne de 7,45 kGy a montré une élimination du carbone organique dissous apporté par le 2-naphthalènesulfonate de sodium ($[\text{COD}]_i = 11,2 \text{ mg C/L}$). Des abatements en carbone organique de 19 % (4 mM HCO_3^-) ; 22,5 % (0,8 mM HCO_3^-) et 27 % en absence d'ion HCO_3^- (pH 8,4) ont été observés. En absence d'ions HCO_3^- , ou présence d'ions $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ une minéralisation similaire est obtenue à pH 8,4 par rapport aux résultats observés à pH libre (§ III.5.1.). En effet, comme indiqué dans le tableau III.20., le pH a diminué dès les faibles doses. Les ions HCO_3^- auraient une légère

influence dans le système pour les fortes doses, c'est à dire sur les réactions impliquant les sous-produits d'oxydation, vis-à-vis desquels l'effet compétiteur serait significatif. Comme attendu, les concentrations en dioxygène dissous ont diminué fortement avec l'augmentation de la dose absorbée. À partir d'une dose absorbée d'environ 1,5 kGy la concentration en dioxygène dissous a été inférieure à la limite de détection. L'acidification du milieu a été observée. Néanmoins, l'effet tampon de la présence d'une concentration en ions HCO_3^- de 4 mM limite cette acidification (tableau III.20.).

Tableau III.20. : Variation du pH en fonction dose et de milieu

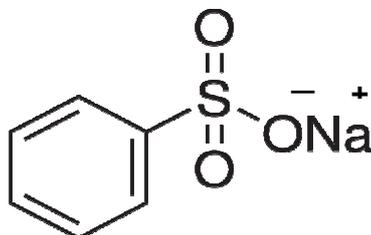
Dose absorbée (Gy)		700	1500	7500
pH	pH 8,4	3,52	3,27	2,81
	$[\text{HCO}_3^-]$ 0,8 mM	6,43	5,9	3,32
	$[\text{HCO}_3^-]$ 4 mM	7,23	6,9	6,25

III.6. Conclusion partielle

Les résultats précédents ont montré que le 2-naphthalénesulfonate de sodium peut être totalement dégradé par le faisceau d'électrons. La génération des radicaux sulfate ou l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyle améliore efficacement la dégradation ainsi que la minéralisation de 2-naphthalénesulfonate de sodium. Cette amélioration peut aussi être favorisée par l'augmentation de la concentration en oxydant ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, H_2O_2). Ainsi, une diminution de la dose appliquée a été attendue lors de l'addition d'oxydant, en effet, pour éliminer 90 % du 2-naphthalénesulfonate de sodium, la dose appliquée pour les trois systèmes d'oxydation F.É. seul ; F.É./ H_2O_2 et F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ sont de 1,2; 0,86 et 0,5 kGy. La quantité de carbone organique éliminée est très importante en aérant (bullage par air) le système d'oxydation. La valeur de rendement radiolytique de la dégradation de 2-naphthalénesulfonate de sodium est plus faible pour les expériences en présence d'effet matrice (eau de distribution) par rapport aux expériences qui ont été réalisées dans l'eau déminéralisée. Alors que, pour les expériences en présence des ions nitrate, bromure et hydrogénocarbonate en faible concentration, testés individuellement, il n'y a quasi pas d'effet sur ni la dégradation de 2-naphthalénesulfonate de sodium ni les réactions radicalaires entre l'électron hydraté avec les oxydants couplés au système d'oxydation. En revanche, la présence d'une forte concentration en ion nitrate et bromure a pour effet de défavoriser la dégradation de 2-naphthalénesulfonate de sodium en présence d'oxydant surtout pour l'ion bromure. L'effet matrice présent dans une solution à traiter par les POAs est

un facteur très important à prendre en compte dans l'étude de l'oxydation des polluants organiques surtout dans le cadre d'un développement industriel du POA. Les systèmes d'oxydation de 2-naphthalénesulfonate de sodium sont accompagnés d'acidification, consommation de dioxygène dissous et d'oxydant et formation des ions sulfate. Enfin, ces résultats ont ainsi permis de proposer un mécanisme réactionnel de l'oxydation du 2-naphthalénesulfonate de sodium par faisceau d'électrons.

CHAPITRE IV
DÉGRADATION DU BENZÈNESULFONATE DE
SODIUM PAR FAISCEAUX D'ÉLECTRONS EN
MILIEU AQUEUX



(Na-BS)

CHAPITRE IV : DÉGRADATION DU BENZÈNESULFONATE DE SODIUM (Na-BS) EN MILIEU AQUEUX	144
IV.1. Évolution de la concentration du Na-BS et de la concentration en oxydant	146
IV.1.1. Comparaison des systèmes (F.É. seul ; F.É. /S ₂ O ₈ ²⁻ ; F.É. /H ₂ O ₂ ; F.É./O ₂ pur).....	146
IV.1.2. Évolution de la concentration en dioxygène dissous et du pH	149
IV.1.3. Évolution de la concentration d'oxydant (S ₂ O ₈ ²⁻ , H ₂ O ₂).....	150
IV.2. Évolution des sous-produits	151
IV.2.1. Évolution du spectre UV	151
IV.2.2. Évolution de la concentration en carbone organique dissous (COD)	152
IV.2.3. Évolution de la formation des ions sulfate (SO ₄ ⁻).....	154
IV.2.4. Évolution des sous-produits intermédiaires	156
IV.3. Influence de la concentration d'oxydant	158
IV.4. Conclusion partielle	162

IV.1. Évolution de la concentration du Na-BS et de la concentration en oxydant

Comme cela a été démontré dans le chapitre précédent, une amélioration de la dégradation du 2-naphthalènesulfonate de sodium et de sa minéralisation a été remarquée lors de l'ajout d'oxydant dans la solution à irradier. Il serait donc intéressant d'étudier l'irradiation et l'impact de l'ajout d'oxydant sur un autre polluant organique de la même famille. Ce chapitre est donc consacré à la dégradation et la minéralisation du benzènesulfonate de sodium (Na-BS) par faisceau d'électrons (F.É.). L'impact de l'ajout d'oxydant sera aussi montré.

IV.1.1. Comparaison des systèmes (F.É. seul ; F.É. /S₂O₈²⁻ ; F.É. /H₂O₂ ; F.É./O₂ pur*)

Des solutions aqueuses de benzènesulfonate de sodium ($91 \pm 3 \mu\text{M}$) ont été ionisées par faisceaux d'électrons en présence ou non d'oxydant (H₂O₂ ; S₂O₈²⁻ et O₂). Ce composé présente une réactivité importante vis-à-vis du radical [•]OH mais aussi de l'électron hydraté et enfin avec le radical [•]H. Les constantes cinétiques citées dans la littérature sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. : Valeurs de constantes cinétiques des espèces actives sur le Na-BS

	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	pH	Référence
[•] OH	$3,7 \pm 0,4 \times 10^9$	6	Mazellier et al. (2004)
	$4,7 \times 10^9$	7	Buxton et al. (1988)
e ⁻ _{aq}	4×10^9	11	Buxton et al. (1988)
[•] H	$8,2 \times 10^8$	8-9	Buxton et al. (1988)

La constante cinétique de l'action du radical [•]OH sur le benzènesulfonate de sodium est quasiment du même ordre que celle de l'électron hydraté. À cause de la réactivité importante de l'électron hydraté et du radical [•]H sur le benzènesulfonate de sodium, il sera utile de déterminer la compétition cinétique entre les oxydants (H₂O₂ ; S₂O₈²⁻ et O₂) et le Na-BS vis-à-vis des entités réductrices (e⁻_{aq} et [•]H) en particulier avec l'électron hydraté.

Comme présenté dans le tableau IV.2., l'action de l'électron hydraté sur l'oxydant (S₂O₈²⁻, H₂O₂) pour former les radicaux supplémentaires sulfate et hydroxyle (SO₄^{•-}, [•]OH), est majoritaire par rapport à son action sur le benzènesulfonate de sodium. Néanmoins, l'ajout d'oxydant au cours de l'irradiation du benzènesulfonate de sodium n'introduit pas une amélioration remarquable sur l'oxydation du benzènesulfonate de sodium, comme il sera démontré par la suite (figure IV.1.).

* O₂ pur, signifie qu'un bullage d'oxygène pur a été réalisé dans la solution initiale à irradier. Cela conduit à une concentration initiale de 460 μM (15 mg/L) de dioxygène dissous.

Tableau IV.2. : Facteur de consommation d'électron hydraté par le dioxygène, le Na-BS, l'ion $S_2O_8^{--}$ et H_2O_2

	Système non aéré		Système avec aération (bullage par air)	
$k_{e^-/aq} / O_2 \times [O_2]$	$[O_2]_i = 250 \mu M$	$47,5 \times 10^5 s^{-1}$	$[O_2]_i = 280 \mu M$	$53,2 \times 10^5 s^{-1}$
$k_{e^-/aq} / Na-BS \times [Na-BS]$	$[Na-BS]_i = 90 \mu M$	$3,6 \times 10^5 s^{-1}$	$[Na-BS]_i = 89 \mu M$	$3,5 \times 10^5 s^{-1}$
$k_{e^-/aq} / S_2O_8^{--} \times [S_2O_8^{--}]$	$[S_2O_8^{--}]_i = 780 \mu M$	$86,4 \times 10^5 s^{-1}$	$[S_2O_8^{--}]_i = 889 \mu M$	$97,2 \times 10^5 s^{-1}$
$k_{e^-/aq} / H_2O_2 \times [H_2O_2]$	$[H_2O_2]_i = 919 \mu M$	$109,9 \times 10^5 s^{-1}$	$[H_2O_2]_i = 972 \mu M$	$116,4 \times 10^5 s^{-1}$
$k_{e^-/aq} / O_2 \times [O_2]$	$[O_2]_i = 460 \mu M$	(O_2 pur)		$87,4 \times 10^5 s^{-1}$

$k_{e^-/aq} / O_2 = 1,9 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$; $k_{e^-/aq} / S_2O_8^{--} = 1,1 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$; $k_{e^-/aq} / H_2O_2 = 1,2 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$

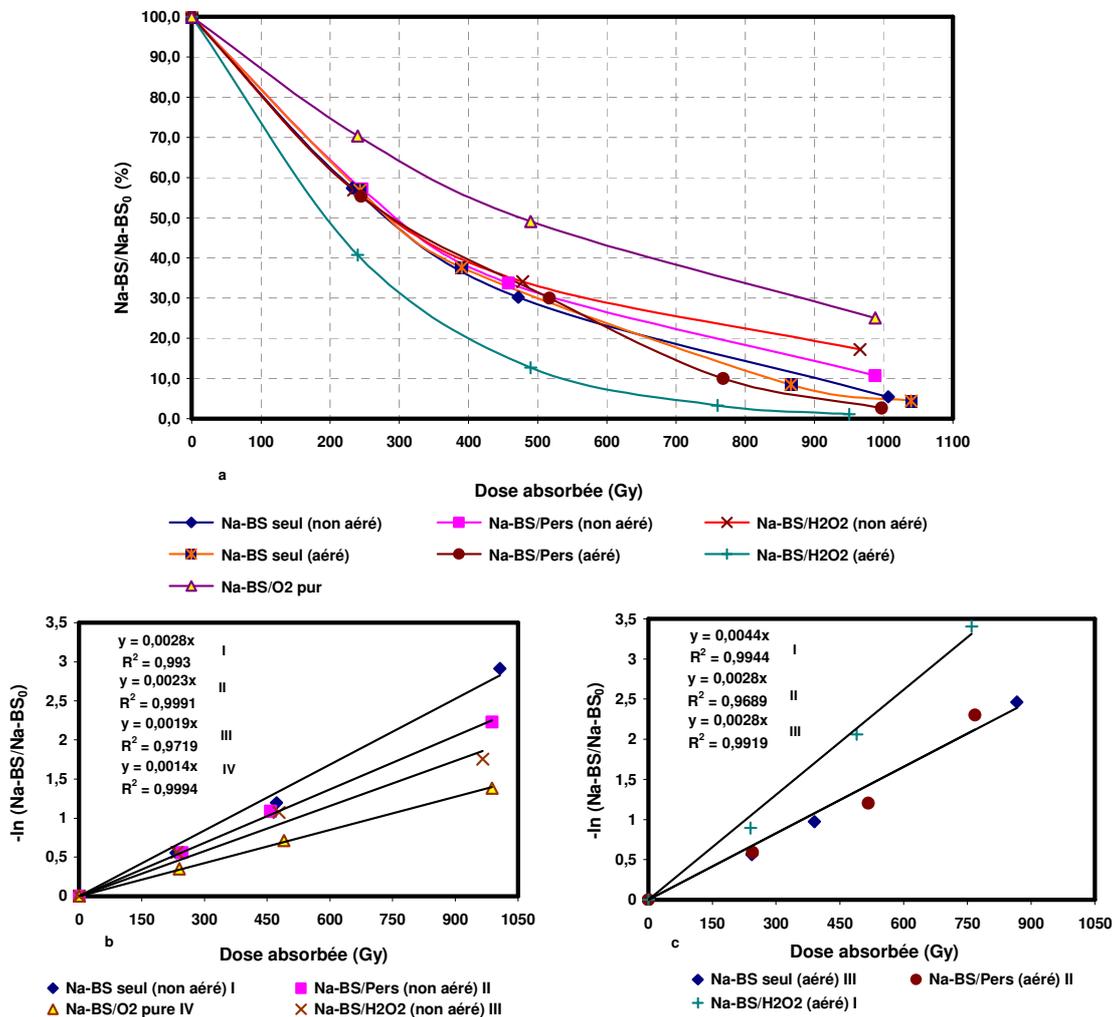


Figure IV.1. : Élimination du Na-BS par irradiation par F. É. (a)

$[Na-BS]_i = 91 \pm 3 \mu M$, $[O_2]_i$ dissous = $250 \pm 15 \mu M$ (non aéré); $280 \pm 10 \mu M$ (aéré) et $460 \mu M$ (O_2 pur);

Figures b, c : forme logarithmique de la dégradation par F.É. (non aéré) et (aéré) respectivement

Irradiation seule : $pH_i = 5,8$

Irradiation avec H_2O_2 : $pH_i = 6,2$; $[H_2O_2]_i = 916 \mu M$ (non aéré); $972 \mu M$ (aéré)

Irradiation avec $S_2O_8^{--}$: $pH_i = 5,4$; $[S_2O_8^{--}]_i = 786 \mu M$ (non aéré); $884 \mu M$ (aéré)

Que la solution soit aérée ou non (à l'équilibre avec la concentration d'oxygène atmosphérique) l'ajout d'oxydant ne semble pas avoir d'effet significatif sur l'amélioration de la dégradation du benzènesulfonate de sodium figure IV.1. (sauf dans le cas H₂O₂/aéré). Dans une solution non aérée, un meilleur abattement est observé lorsqu'il n'y a pas d'ajout d'oxydant. Les valeurs des rendements radiolytiques (G_{value}) calculés à une dose absorbée de 200 Gy sont présentées dans le tableau IV.3. Avec le système non aéré la constante de dose (k) la plus élevée a été trouvée pour l'irradiation du benzènesulfonate de sodium en absence d'oxydant où la dose requise pour éliminer 90 % de benzènesulfonate de sodium est la plus faible. Les valeurs calculées de G_{value} ; k et $D_{90\%}$ pour les deux systèmes (aéré ou non) ne montrent pas de différences significatives entre ces deux systèmes.

Tableau IV.3. : Valeurs des paramètres d'élimination et d'efficacité du procédé

	Système	G_{value} à 200 Gy ($\mu\text{mol/J}$)	k (Gy^{-1})	$D_{90\%}$ (Gy)
système non aéré	F. É. seul	0,188	0,0028	850
	F. É./H ₂ O ₂	0,175	0,0019	1210
	F. É./S ₂ O ₈ ²⁻	0,18	0,0023	1050
	O ₂ pur	0,126	0,0014	1650
système aéré	F. É. seul	0,18	0,0028	820
	F. É./H ₂ O ₂	0,25	0,0044	520
	F. É./S ₂ O ₈ ²⁻	0,19	0,0028	820

En effet, l'ion persulfate et le peroxyde d'hydrogène peuvent jouer un rôle limitant de l'oxydation du benzènesulfonate de sodium par leurs effets de compétitions vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$:

— Pour les faibles doses (< 500 Gy), les électrons hydratés peuvent être piégés par l'oxygène dissous et parallèlement à l'oxydant (tableau IV.2.), ce qui explique la similarité des courbes d'élimination du benzènesulfonate de sodium.

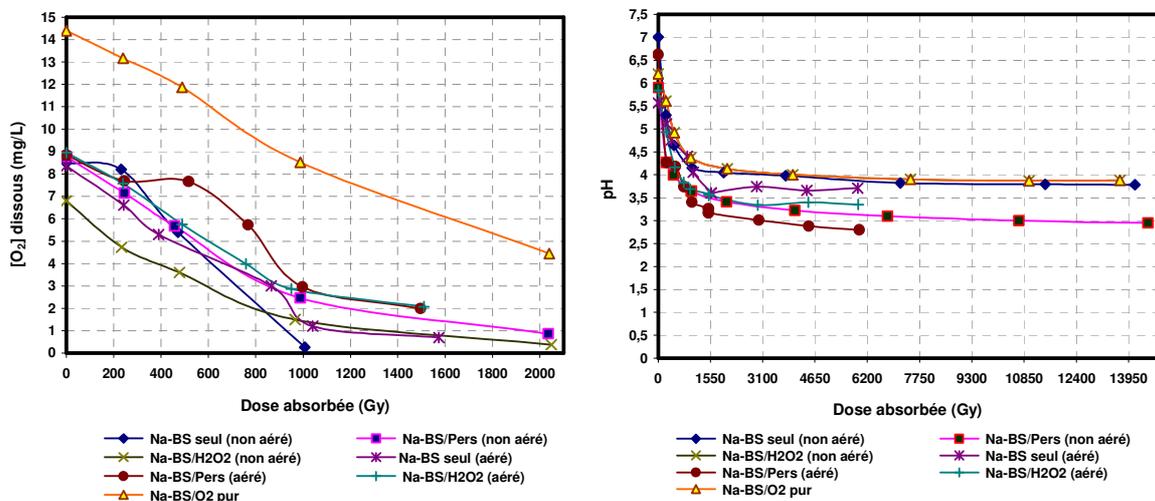
— Pour les fortes doses (> 600 Gy) où plus de 50 % de la concentration initiale en dioxygène dissous est consommée (principalement par l'électron hydraté ; figure IV.2.), un écart entre les courbes de dégradation est observé en fonction de la dose absorbée. Ceci peut indiquer la participation d'électron hydraté à l'élimination du benzènesulfonate de sodium.

Enfin, une expérience supplémentaire a été réalisée en introduisant une forte concentration initiale en dioxygène dissous (460 μM , noté : O₂ pur), ce qui a limité l'oxydation du

benzènesulfonate de sodium (figure IV.1.). Le radical $O_2^{\cdot-}$ formé par l'action d'électron hydraté avec le dioxygène dissous ne semble donc pas réactive vis-à-vis du benzènesulfonate de sodium.

Si le raisonnement précédent sur la participation majoritaire de l'électron hydraté vis-à-vis de l'élimination du benzènesulfonate de sodium est pris en considération, l'ajout d'oxydant ou la présence d'une forte concentration en dioxygène dissous dans le milieu est susceptible de limiter l'abattement du benzènesulfonate de sodium. Par contre, cette addition semble être indispensable si on cherche l'élimination du carbone organique porté par le benzènesulfonate de sodium, comme il est présenté ci-après. Paradoxalement, l'ajout de peroxyde d'hydrogène en faisant le bullage par air semble être bénéfique vis-à-vis de la dégradation du benzènesulfonate de sodium (figure IV.1.). Par conséquent, la réalisation d'autres expériences en éliminant totalement le dioxygène dissous par bullage d'azote et en piégeant aussi les radicaux hydroxyles sera nécessaire pour approfondir les connaissances sur la participation de l'électron hydraté dans le mécanisme de dégradation du benzènesulfonate de sodium.

IV.1.2. Évolution de la concentration en dioxygène dissous et du pH



Figures IV.2. : Évolution du pH et du dioxygène dissous

Des paramètres physico-chimiques tels que le dioxygène dissous et le pH des solutions de benzènesulfonate de sodium pour les différentes doses d'irradiations ont été aussi mesurés pour chaque expérience (figure IV.2.).

L'interprétation de l'évolution du pH et du dioxygène dissous lors des expériences réalisées avec le 2-naphthalènesulfonate de sodium (2-NS) (chapitre III, § 1.3.) peut aussi s'appliquer à l'évolution du dioxygène dissous et du pH pour le benzènesulfonate de sodium. D'après la

figure IV.2., le pH chute rapidement dès l'absorption de la première dose. Comme démontré auparavant, cette diminution du pH est plus importante en présence d'ion persulfate dans le système d'oxydation, notamment en faisant le bullage par air. Cette diminution observée est due à la formation d'ion sulfate (SO_4^{--}). Au-delà de 1550 Gy, le pH du milieu atteint un palier même avec l'application de fortes doses.

Le dioxygène dissous diminue rapidement en fonction de la dose appliquée. Cette consommation est due principalement, comme déjà mentionné dans le chapitre III (§ III.1.3.), à sa réaction avec l'électron hydraté (constante de réaction de l'ordre de $1,9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), mais aussi aux réactions d'oxydation du benzenesulfonate de sodium. La consommation de dioxygène dissous est moins importante quand l'oxydant (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$) est ajouté car il y a une compétition de l'électron hydraté d'une part avec le dioxygène dissous et d'autre part avec l'oxydant. Lorsque la concentration en dioxygène dissous devient faible, une partie des électrons hydratés peut être consommée par réaction avec le benzenesulfonate de sodium ou par les sous-produits formés.

IV.1.3. Évolution de la concentration d'oxydant ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, H_2O_2)

La concentration en oxydant ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, H_2O_2) présent dans le milieu après chaque dose d'irradiation a été mesurée afin d'étudier la contribution de ces oxydants dans le milieu vis-à-vis de la décomposition du benzenesulfonate de sodium.

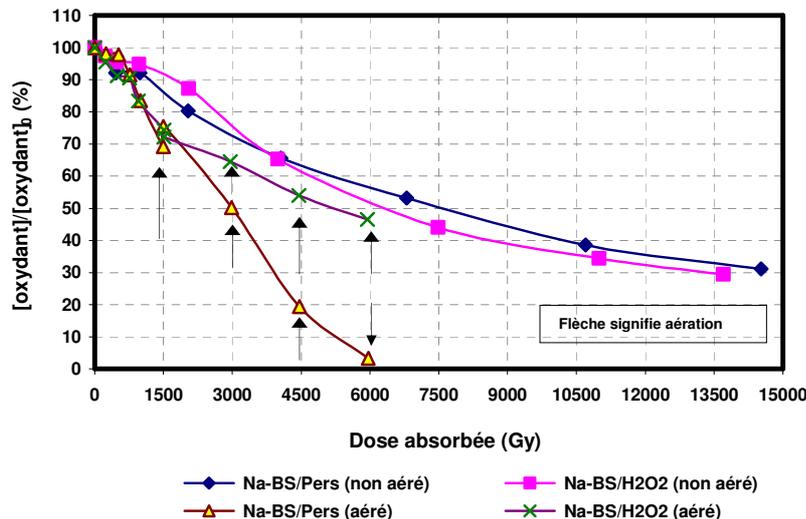


Figure IV.3: Évolution du taux d'oxydant

$$\underline{[\text{H}_2\text{O}_2]_i = 916 \mu\text{M} (\text{non aéré}); 972 \mu\text{M} (\text{aéré}), [\text{S}_2\text{O}_8^{--}]_i = 786 \mu\text{M} (\text{non aéré}); 884 \mu\text{M} (\text{aéré})} \quad \underline{[\text{O}_2]_i \text{ dissous} = 250 \pm 15 \mu\text{M} (\text{non aéré}); 280 \pm 10 \mu\text{M}}$$

La figure IV.3. montre que la décomposition d'oxydants augmente avec l'augmentation de la dose absorbée. Rappelons comme décrit dans les chapitres II (§ 2.3.) et III (§ 1.3.) que les

expériences (aérées) signifient que les doses de 3, 4,5 et 6 kGy ont été appliquées par circulation répétée des solutions sous le faisceau intercalées d'une phase de réoxygénation par bullage d'air.

L'élimination des ions persulfate et du peroxyde d'hydrogène est plus rapide dans le système aéré que dans le système non aéré. Comme cité dans le chapitre III paragraphe III.3.4., la dégradation d'oxydant est due principalement à l'action de l'électron hydraté sur l'oxydant. La tendance d'évolution des courbes de la dégradation d'oxydant en système non aéré est similaire.

Pour une dose absorbée de 4,5 kGy, 80 % ; 57 % et 45 % de la concentration initiale en oxydant est consommée pour les systèmes $S_2O_8^{--}$ /aéré ; H_2O_2 /aéré et pour les systèmes $S_2O_8^{--}$ et H_2O_2 /non aéré, respectivement. Au-delà de 6 kGy, dans l'expérience aérée, la concentration en ion $S_2O_8^{--}$ peut être totalement éliminée.

IV.2. Évolution des sous-produits

IV.2.1. Évolution du spectre UV

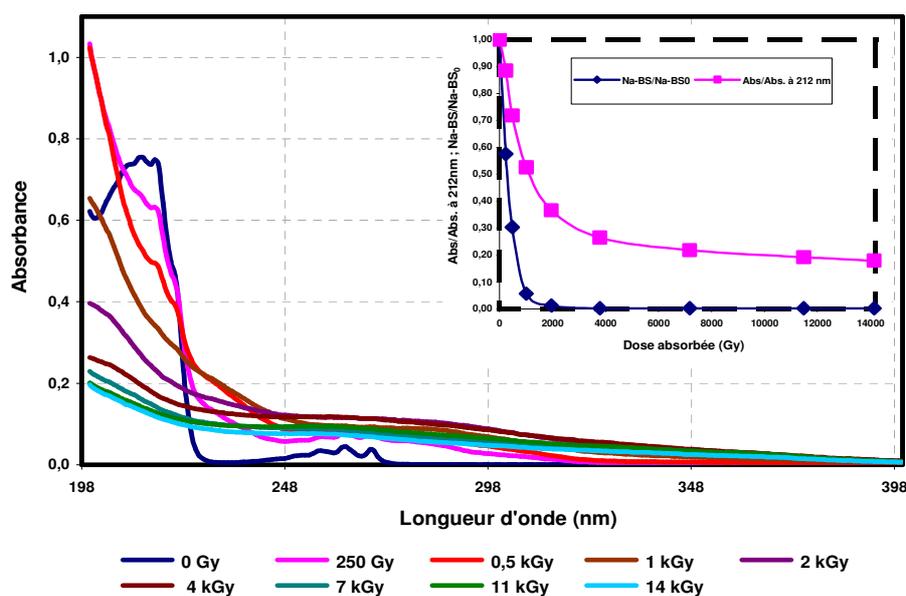


Figure IV.4. : Évolution du spectre UV du Na-BS pour différentes doses absorbées (système Na-BS seul, non aéré)

L'enregistrement du spectre UV (200-400 nm) durant l'irradiation par faisceau d'électrons du benzenesulfonate de sodium a, comme attendu, montré des modifications sur les spectres UV (figure IV.4.). En effet, le spectre d'absorption du Na-BS est caractérisé par deux bandes aux longueurs d'onde 212 et 260 nm. À la suite de l'absorption des différentes doses au cours du traitement du Na-BS, une diminution et une élévation de la bande à 212 nm a été enregistrée

et observée. Ces modifications apparaissent dès l'absorption de la première dose (232 Gy). L'observation d'une augmentation de l'absorbance vers 230 et 260 nm est due principalement à la formation de sous-produits qui absorbent à ces longueurs d'ondes. Ainsi, pour les doses absorbées de 472 Gy et 7182 Gy, l'abattement du Na-BS a été de 70 % et 100 %, alors qu'à 212 nm et pour ces deux doses absorbées, une diminution de 30 et 80 % de l'absorbance a été obtenue qui indique la formation des sous-produits.

IV.2.2. Évolution de la concentration en carbone organique dissous (COD)

Concernant l'abattement en carbone organique issu de la dégradation du Na-BS, l'application de fortes doses conduit à des pourcentages de minéralisation importants (figure IV.5.). Une concentration initiale en Na-BS de 90 μM , correspond à une concentration en carbone organique de 6,5 mg C/L.

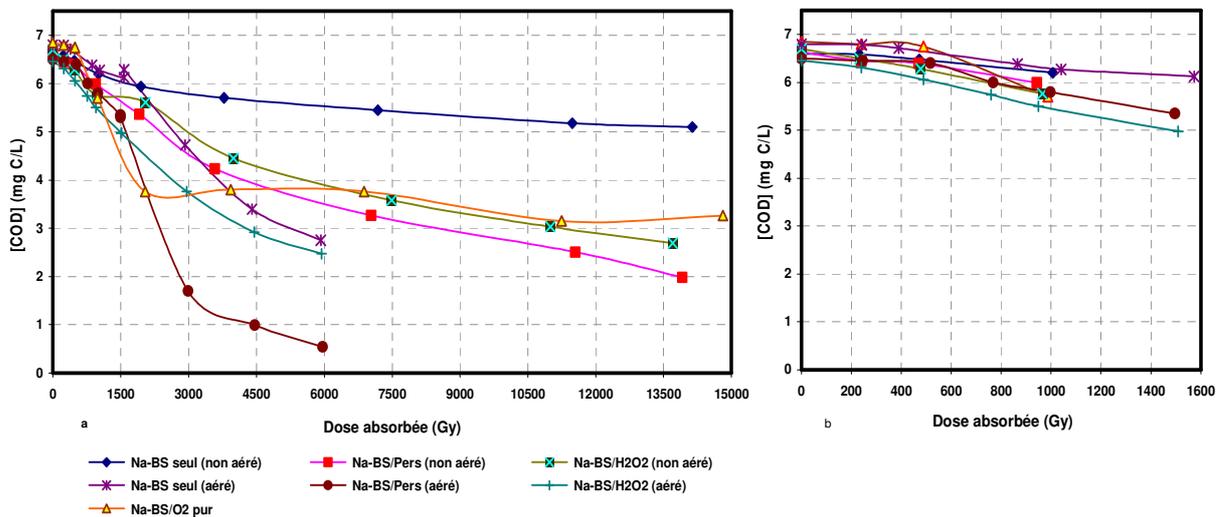


Figure IV.5. : Évolution de la concentration en carbone organique dissous (a) effet de forte dose (b) effet de faible dose, $[\text{COD}]_i \approx 6,7 \text{ mg/L}$

D'après les figures IV.1. et IV.5.b., la dose pour laquelle le Na-BS est totalement éliminé ne correspond pas à une importante élimination du carbone organique. Néanmoins, l'augmentation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et des électrons hydratés par l'augmentation de la dose, est suivie par une minéralisation importante (figure IV.5.a.). Contrairement aux résultats de l'élimination du Na-BS correspondant aux faibles doses pour lesquelles la minéralisation est faible, figure IV.5.b., l'ajout d'oxydant (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, O_2) a un intérêt remarquable sur l'élimination du carbone organique par la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$. De plus, le bullage par air dans la solution à irradier pour chaque fraction de dose de 1,5 kGy améliore

l'élimination du carbone organique par la formation des radicaux ROO^\bullet , notamment dans le cas du couplage F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ /aéré (figure IV.5.a. et tableaux IV.4.).

Tableau IV.4. : Comparaison des systèmes vis-à-vis de l'élimination du carbone organique

	Minéralisation à 3 kGy		Minéralisation à 6 kGy		Minéralisation à 12 kGy	
	(%)		(%)		(%)	
	Non aéré	aéré	Non aéré	aéré	Non aéré	aéré
F.É. seul	12,5	30	16	60	22	N. D.*
F.É./ H_2O_2	25	42	42	62	57	N. D.
F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$	32	74	47	92	63	N. D.
O_2 pur, 14 mg/L	44		45		55	

* non disponible

Le couplage F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ /aéré (bullage par air) reste le couplage le plus efficace pour favoriser l'élimination du carbone organique. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante :

- Le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ montre une réactivité peut-être plus importante que celle du radical OH^\bullet surtout vis-à-vis des sous produits formés qui peuvent être des acides carboxyliques. En effet, d'après la littérature, le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ montre une réactivité particulière envers ces espèces.
- Le fait d'oxygéner le système (à chaque fraction de dose de 1,5 kGy) favorise les réactions d'oxydation (généralement par la formation de radicaux peroxydes ROO^\bullet , voir chapitre III § III.2.3. rôle de dioxygène dissous) et par la suite la minéralisation.

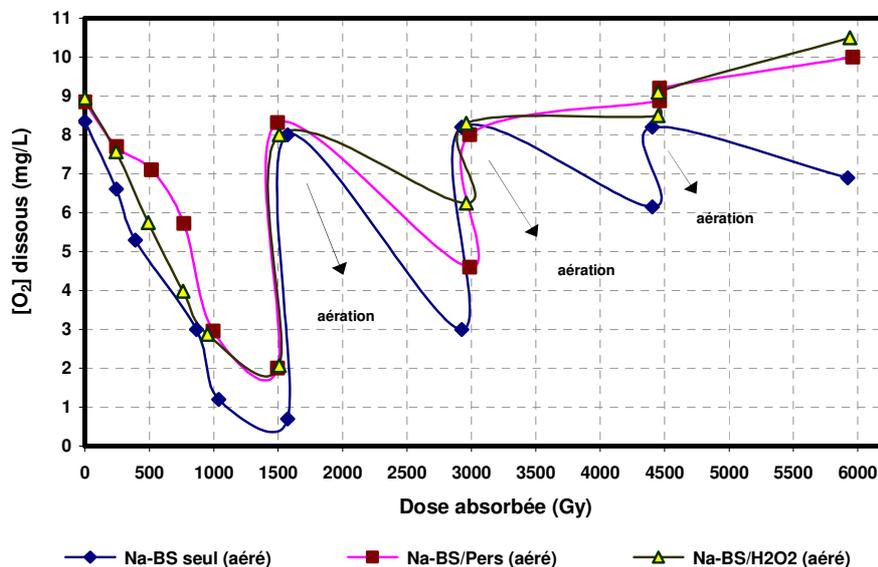


Figure IV.6. : Évolution de la concentration du dioxygène dissous en système aéré (bullage par air)

De la même manière que pour le 2-naphthalènesulfonate de sodium (chapitre III, en faisant buller de l'air), au-delà de la dose absorbée de 1,5 kGy, une décroissance de la consommation en dioxygène dissous a été observée (figure IV.6. ci-dessus).

Cette décroissance peut s'interpréter par la saturation des sous-produits formés en atome d'oxygène (comme indiqué § III.2.3.), et par les réactions de production de dioxygène dissous provenant de différentes réactions et combinaisons radicalaires dans le milieu réactionnel. Rappelons ainsi que les systèmes F.É./H₂O₂ ; F.É./ S₂O₈²⁻ sont des systèmes générateurs de dioxygène dissous (introduction aux résultats expérimentaux), alors que la consommation de dioxygène dissous par son action avec l'électron hydraté n'est pas négligée.

IV.2.3. Évolution de la formation des ions sulfate (SO₄²⁻)

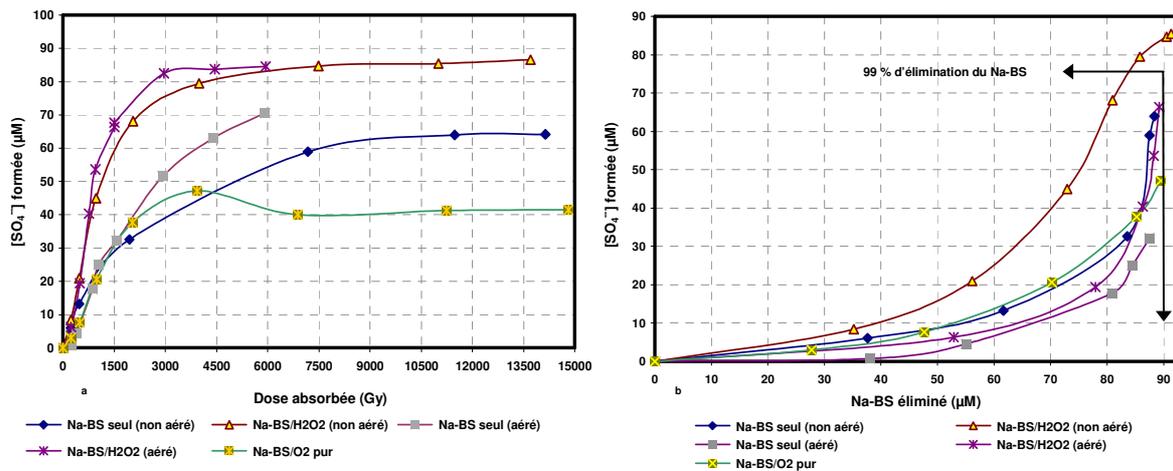


Figure IV.7.a. et b. : Évolution des ions sulfate lors de la dégradation radiolytique de Na-BS

Le dosage des ions sulfate (SO₄²⁻) issus de la dégradation du benzènesulfonate de sodium, montre que l'ion SO₄²⁻ apparaît dès l'absorption de la première dose (figure IV.7.). Pour une faible dose absorbée (< 750 Gy), les courbes de formation des ions SO₄²⁻ sont quasiment similaires en absence d'oxydant et pour les différentes conditions d'aération. Lorsqu'il y a formation de radicaux [•]OH supplémentaires par la réaction entre le peroxyde d'hydrogène ajouté et l'électron hydraté, la concentration en ions SO₄²⁻ est plus importante. En présence et en absence de peroxyde d'hydrogène, l'augmentation de la dose absorbée et le bullage par air conduisent à l'augmentation de la concentration en ion SO₄²⁻, sauf dans le cas où le dioxygène dissous est présent initialement en forte concentration (460 µM). On observe que la concentration formée en fonction de la dose absorbée atteint un palier durant lequel leur concentration se stabilise (figure IV.7.a.). Rappelons qu'une tendance similaire a été observée pour l'élimination du carbone organique (figure IV.5.). Lorsque le Na-BS est totalement oxydé pour une dose absorbée d'environ 1,5 kGy, la figure IV.7.b. montre que la minéralisation du soufre n'est pas totale et n'atteint pas la concentration initialement présente

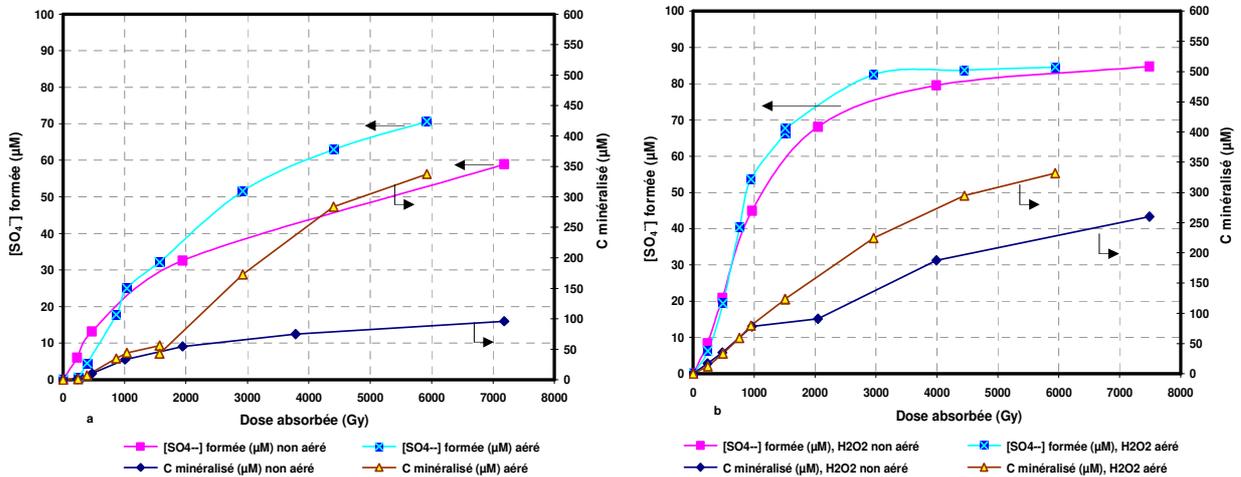
dans la molécule de benzenesulfonate de sodium. Par contre, dans le cas de l'oxydation du Na-BS en présence de peroxyde d'hydrogène (aéré ou non), la concentration finale en ions SO_4^{--} dosée est de $86 \mu\text{M}$ qui correspond à environ 100 % de la transformation du soufre présent initialement dans le Na-BS en ions SO_4^{--} (figure IV.7.a.). Comme pour la minéralisation du carbone organique la réoxygénation favorise la minéralisation du soufre.

Tableau IV.5. : Pourcentage de formation des ions SO_4^{--} en fonction du taux d'élimination du Na-BS*

Na-BS éliminé (%)	SO_4^{--} formé (%)				
	F.É. seul non aéré	F.É. seul aéré	F.É./ O_2 pur	F.É./ H_2O_2 non aéré	F.É./ H_2O_2 aéré
80	30	17	48	52	16
85	35	21	58	66	20
90	42	24	69	83	26
95	52	32	89	94	40

* $[\text{Na-BS}]_i = 91 \pm 3 \mu\text{M}$

Le tableau IV.5. ci-dessus, montre le pourcentage d'élimination du benzenesulfonate de sodium en fonction du pourcentage d'ions SO_4^{--} formés pour les différents systems d'oxydation. En raison d'interférences causées par la présence d'ion persulfate, le dosage d'ion sulfate n'a pas été possible par notre méthode analytique.



Figures IV.8. a. et b. : Évolution de la concentration en carbone organique et en ion sulfate (a : absence d' H_2O_2 ; b : présence d' H_2O_2)

La minéralisation de carbone organique s'accompagne de la minéralisation du soufre. En absence de peroxyde d'hydrogène et en faisant buller de l'air, pour les doses absorbées de 3 et 6 kGy, la concentration minéralisée en carbone organique est de 173 et $337 \mu\text{M}$ ($[\text{C org.}]_i = 567 \mu\text{M}$), pour ces deux valeurs, les concentrations respectives en ions SO_4^{--} formées sont de

50 et 75 μM (figure IV.8.a.). Ainsi, pour ces mêmes doses, ces valeurs deviennent 225 et 330 μM en carbone organique minéralisé ($[\text{C org.}]_i = 538 \mu\text{M}$), 82 et 85 μM en ion SO_4^{--} en couplant le peroxyde d'hydrogène au système d'oxydation du Na-BS (F.É./ H_2O_2 /aéré) (figure IV.8.b.). Alors que, pour le système non aéré et en absence de peroxyde d'hydrogène, la concentration en carbone organique minéralisé est de 70 et 90 μM , 38 et 52 μM en ion SO_4^{--} . Cependant, le fait de coupler le peroxyde d'hydrogène à ce système (F.É./ H_2O_2 non aéré) augmente, la concentration en carbone organique et en soufre minéralisée, soit 130 et 235 μM en carbone organique et 75 et 82 μM en atome de soufre minéralisés.

IV.2.4. Évolution des sous-produits intermédiaires

L'évolution des sous-produits a été suivie lors de l'irradiation du Na-BS en présence, ou non, d'oxydant, sans toutefois les identifier (figure IV.9.).

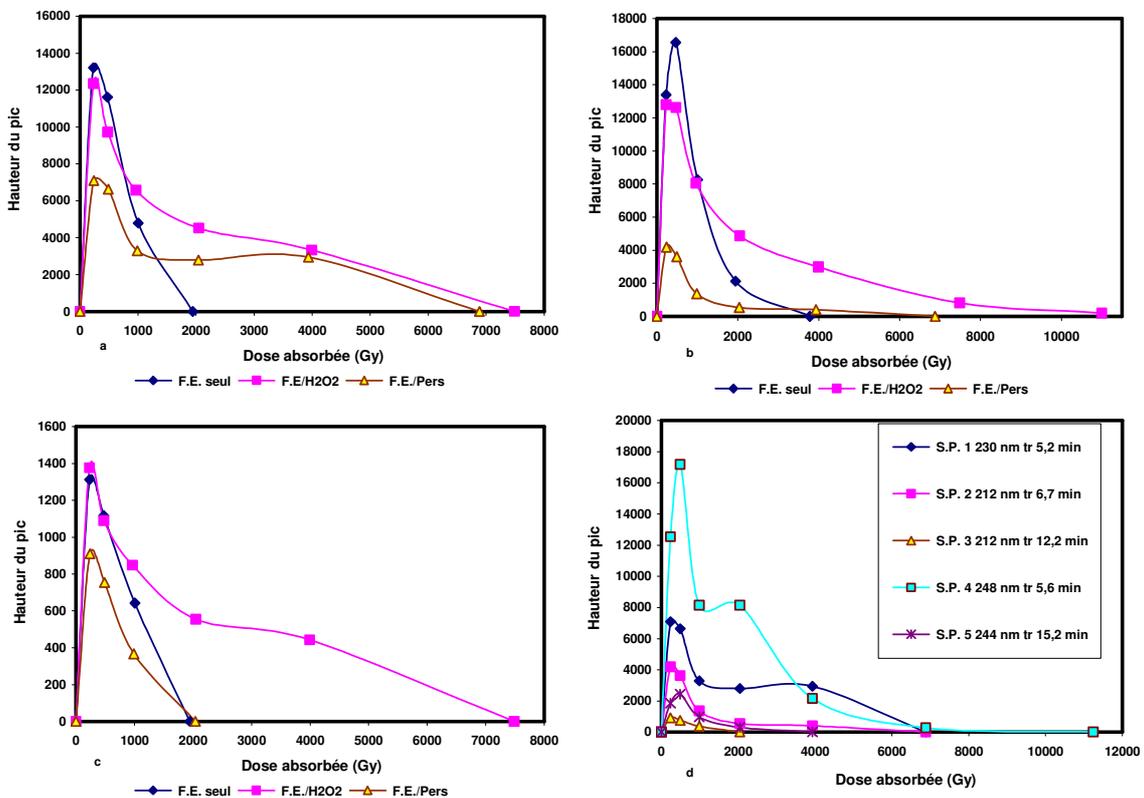


Figure IV.9. : Évolution des sous-produits formés lors de l'irradiation du Na-BS

- (a) sous-produit 1, λ 230 nm, tr 5,2 min
- (b) sous-produit 2, λ 212 nm, tr 6,7 min
- (c) sous-produit 3, λ 212 nm, tr 12,1 min
- (d) les sous-produits détectés en présence d'ion persulfate

À l'aide d'une chaîne chromatographique couplée à un détecteur à barrette de diodes (PDA 996, WATERS), nous avons pu séparer certains sous-produits en fonction de leur absorbance UV maximale ainsi que de leur temps de rétention.

Les expériences de la radiolyse de Na-BS en absence d'oxydant ou en présence de peroxyde d'hydrogène ou des ions persulfate indiquent que trois sous-produits (1 ; 2 et 3) ont des temps de rétention et spectres UV quasiment identiques (tableau IV.6.).

Tableau IV.6. : Longueur d'onde et temps du rétention des sous-produits (comparaison de trois systèmes)

Sous-produits*	T _R (min)	λ (nm)	F.É. seul	F.É./H ₂ O ₂	F.É./Pers
1	5,2	230	+	+	+
2	6,7	212	+	+	+
3	12,1	212	+	+	+
4	5,6	248	-	-	+
5	15,2	244	-	-	+

* le T_R du composé mère (Na-BS) est de 10 min.

Néanmoins, la quantité des trois sous-produits communs (1 ; 2 et 3) semble être moindre en présence d'ion persulfate (figure IV.9.a.b.c.). L'apparition de deux autres sous-produits (4 ; 5) a été observée en présence d'ion S₂O₈²⁻ aux temps de rétention de 5,6 et 15,2 min et aux longueurs d'ondes respectives de 248 et 244 nm. La formation d'autres sous-produits a été aussi observée, cependant, nous n'avons pas cherché à les analyser, cela à cause de leur disparition rapide et/ou leur concentration faible. Des auteurs mentionnent la formation de sous-produits tels que l'acide p-phenolsulfonique, hydroquinone et p-quinone (Sangchakr et al., 1995). Les acides carboxyliques suivants (C₄H₆O₄, CH₂O₂, C₄H₄O₄, C₂H₂O₄ et C₂H₄O₂) ont été proposés lors de la minéralisation du Na-BS qui est issue de l'oxydation de colorant A07 par le procédé électro-Fenton (Hammami et al., 2008). Notons que la méthode chromatographique utilisée dans notre étude pour suivre l'évolution de la concentration de composé mère (Na-BS) ne permet pas une détection exhaustive de tous les sous-produits surtout dans le cas de la formation des acides carboxyliques aliphatiques. Des mécanismes réactionnels de la dégradation de benzenesulfonate de sodium ont été proposés par Sangchakr et al. (1995) et Hammami et al. (2008) ; Szabó-Bárdos et al. (2011). Le schéma IV.1. montre un mécanisme de la dégradation photocatalytique de Na-BS qui a été proposé par Szabó-Bárdos et al. (2011).

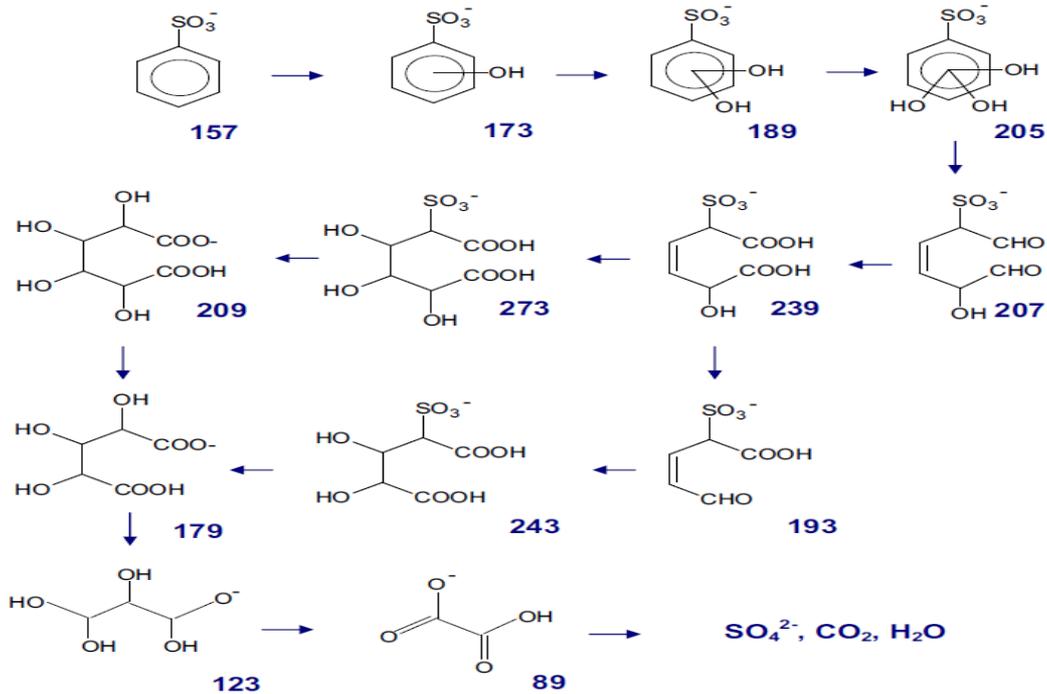


Schéma IV.1. : Mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du Na-BS, les chiffres en gras indiquent le rapport m/z (Szabó-Bárdos et al., 2011)

Les premières étapes de ce mécanisme de la dégradation de Na-BS consistent en hydroxylations successives. Par suite, l'ouverture du cycle aromatique et la décarboxylation, puis, la perte de groupement sulfonate et enfin, la formation des sous-produits et la minéralisation constituent les étapes suivantes.

IV.3. Influence de la concentration d'oxydant

L'objectif a été d'élucider l'influence de la concentration en oxydant à deux doses absorbées relativement fortes (4 et 11 kGy), sur l'élimination du carbone organique venant de l'oxydation du benzènesulfonate de sodium. Les résultats montrent une augmentation de la minéralisation avec l'augmentation de la quantité d'oxydant ($S_2O_8^{2-}$, H_2O_2) introduit (figures IV.10. a et b). Néanmoins, en présence de peroxyde d'hydrogène et pour les deux doses appliquées, la minéralisation atteint un palier à partir d'une concentration en peroxyde d'hydrogène initiale de l'ordre de 900 μM . L'apparition de ce palier de minéralisation peut être due à des réactions de compétitions entre l'excès en concentration de peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle ($k_{OH/H_2O_2} = 2,7 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$). L'élimination du carbone organique est, comme attendu, favorisée pour une dose appliquée de 11 kGy par rapport à la dose de 4 kGy. Cette élimination est plus importante en présence d'ion persulfate. La présence de peroxyde d'hydrogène en présence d'une forte concentration de dioxygène dissous ($[O_2]_i = 650 \mu M$) ne permet pas d'améliorer l'élimination du carbone organique. Ceci

est principalement dû à un phénomène de compétition entre les réactions d'oxydant (H_2O_2 , O_2) avec l'électron hydraté. L'avantage du système $\text{F.É.}/\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ est qu'il n'y a pas de concentration à partir de laquelle un pallier de minéralisation est atteint (Figures IV.10.a. et b.), autrement dit l'ordre de grandeur de la constante cinétique de la réaction entre le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ est relativement faible ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{S}_2\text{O}_8^{--}} = 6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). De même, la consommation d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ par le radical $\bullet\text{OH}$ est négligeable car la constante cinétique de la réaction du radical $\bullet\text{OH}$ avec l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ est aussi faible ($8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La minéralisation de benzenesulfonate de sodium a été favorisée pour le système générateur du radical sulfate ($\text{F.É.}/\text{S}_2\text{O}_8^{--}$).

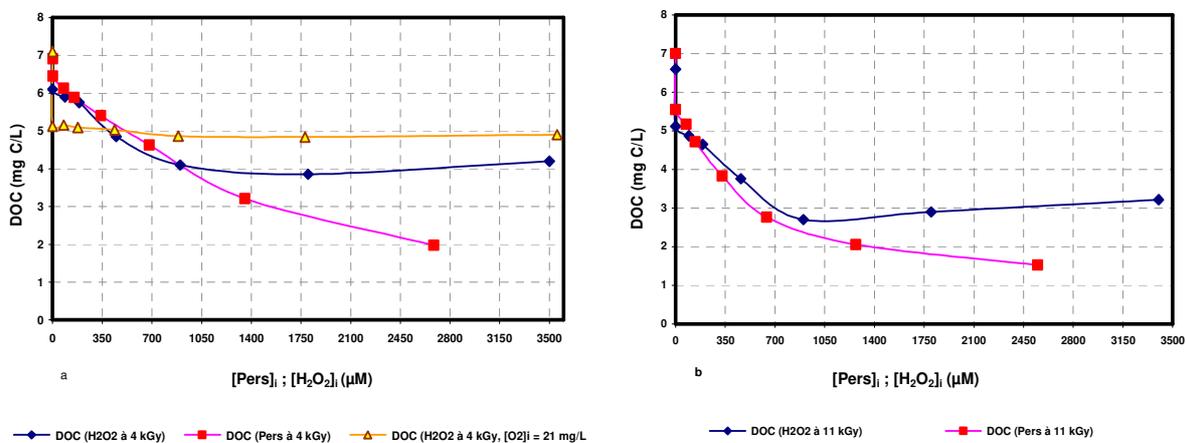


Figure IV.10. : Évolution de la concentration du carbone organique en fonction de la concentration d'oxydant introduit (a : À 4 kGy ; b : À 11 kGy)

En ce qui concerne l'évolution du dioxygène dissous, l'absorption de la première dose (4 kGy) conduit à plus de 99 % de la consommation en dioxygène dissous, sauf en la présence de la forte concentration en dioxygène dissous (460 μM), où la consommation devient 70 %. On observe une moindre consommation en dioxygène dissous au fur à mesure de l'augmentation de la concentration en oxydant introduit dans le système. Par exemple, à 4 et 11 kGy respectivement la concentration en dioxygène dissous est de 1,5 et 8 mg/L pour une concentration en peroxyde d'hydrogène appliquée de 1800 μM (à 4 et 11 kGy) et de 4,8 et 16,5 mg/L pour une concentration en peroxyde d'hydrogène appliquée d'environ 3400 μM (à 4 et 11 kGy). En présence d'ion persulfate la concentration en dioxygène dissous est de 0,1 et 3 mg/L pour une concentration en ion persulfate appliquée d'environ 1300 μM (à 4 et 11 kGy) et de 0,3 et 9,6 mg/L pour une concentration en ion persulfate appliquée d'environ 2550 μM (à 4 et 11 kGy) respectivement.

Puisque la formation d'électron hydraté augmente avec l'augmentation de la dose absorbée, la quantité consommée d'oxydant est donc supérieure à 11 kGy par rapport 4 kGy. D'après la figure IV.11., il semble que la quantité de peroxyde d'hydrogène consommée est plus importante que celle de l'ion persulfate en fonction de la concentration en oxydant introduite. Ceci est observé pour les deux doses (4 et 11 kGy). Cette consommation supérieure en peroxyde d'hydrogène par rapport à la consommation en ion $S_2O_8^{--}$ peut être due à la réaction entre l'électron hydraté et le peroxyde d'hydrogène ($k_{e^-_{aq}/H_2O_2} = 1,2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$) et parallèlement à la réaction radicalaire entre le radical $\cdot OH$ et le peroxyde d'hydrogène ($k_{\cdot OH/H_2O_2} = 2,7 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$), notamment avec l'augmentation de la quantité introduite en peroxyde d'hydrogène qui peut favoriser cette réaction.

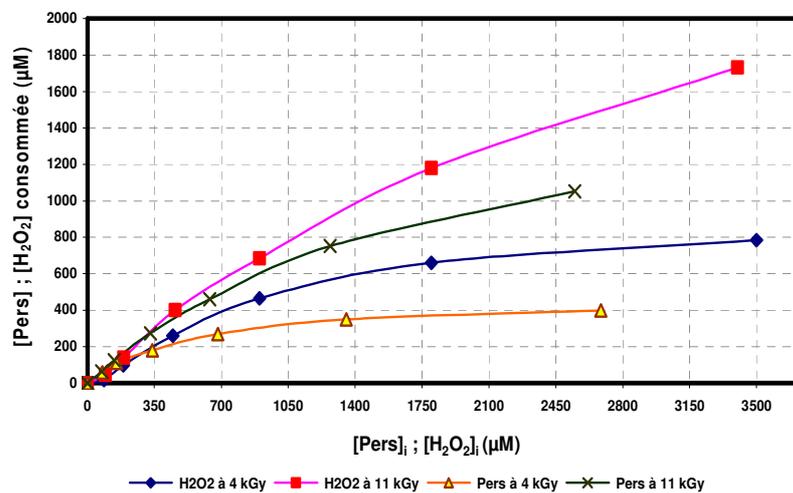
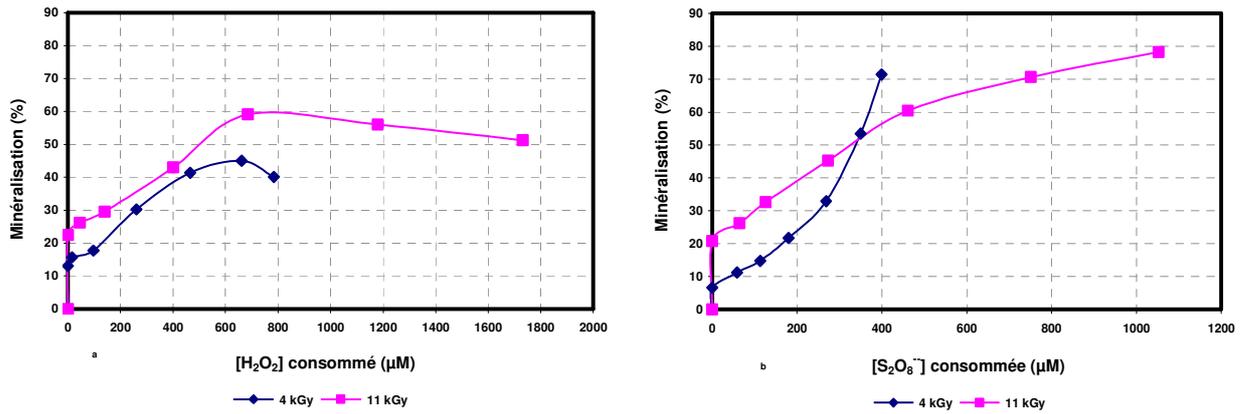


Figure IV.11. : Évolution de la concentration consommée en oxydant en fonction de la concentration introduite

Les pourcentages de minéralisation atteignent 70 % et 80 % en consommant 400 et 1050 µM d'ion $S_2O_8^{--}$ et 40 % et 50 % en consommant 800 et 1750 µM de peroxyde d'hydrogène, pour les deux doses absorbées de 4 et 11 kGy (figure IV.12.). Il apparaît ainsi que sur le plan appliqué, la plus faible dose d'irradiation et un apport suffisant d'ions persulfate permettent d'atteindre un taux de minéralisation similaire à la plus forte dose (11 kGy).



Figures IV.12. a. et b. : Évolution de la minéralisation en fonction de la quantité d’oxydant consommé

Tableau IV.7. : Valeurs de consommation d’H₂O₂, minéralisation et formation d’ion SO₄²⁻

Dose appliquée (kGy)	4			11		
[H ₂ O ₂] consommée (μM)	0	660	780	0	1180	1730
Minéralisation (%)	13	45	40	22	56	51
[SO ₄ ²⁻] formée (μM)	61	85	83	63	80	81

L’application des doses (4 ou 11 kGy) en absence de peroxyde d’hydrogène conduit ainsi à une forte libération des ions sulfate tableau IV.7. Pour les deux doses absorbées la transformation quasi-totale d’atomes du soufre présents dans le Na-BS en ion sulfate a été remarquée pour une quantité en peroxyde d’hydrogène introduite de l’ordre de 800 μM à 4 et 11 kGy (figure IV.13.).

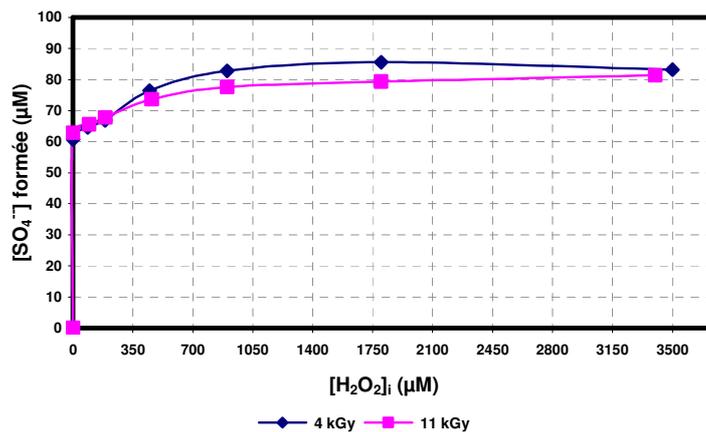


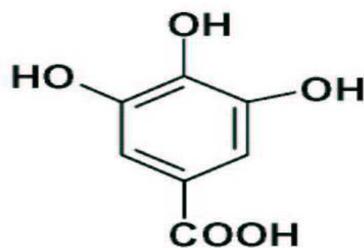
Figure IV.13. : Évolution de la concentration d’ion sulfate en fonction de la concentration d’H₂O₂ introduite

IV.4. Conclusion partielle

Ce deuxième chapitre de résultats a porté sur l'étude de l'oxydation radicalaire d'un composé aromatique soufré, le benzènesulfonate de sodium (Na-BS). En l'absence d'autre oxydant, le radical hydroxyle semble être l'espèce la plus réactive vis-à-vis du benzènesulfonate de sodium. L'ajout d'oxydant au cours de l'irradiation du Na-BS n'améliore pas toujours l'élimination du Na-BS (avec peroxyde d'hydrogène ou ion persulfate). Par contre, une fois que le Na-BS est éliminé, la participation des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et $\bullet\text{OH}$ formés, ainsi que l'aération par bullage d'air deviennent indispensables à l'élimination du carbone organique issu de la dégradation du Na-BS. L'ajout d'oxydant reste donc souhaitable par rapport au gain de dose pour minéraliser le carbone organique et le soufre qui est l'ultime étape demandée lors du traitement de l'eau par les procédés d'oxydation avancé (POAs). La dose nécessaire pour des taux de minéralisation du benzènesulfonate de sodium de 16 % (F.É. seul/non aéré) et de 92 % (F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ /aéré) est d'environ 6 kGy. Soit une augmentation de taux de minéralisation de 83 % en couplant le faisceau d'électrons avec le système ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ /air) pour une même dose absorbée.

CHAPITRE V

DÉGRADATION DE L'ACIDE GALLIQUE PAR FAISCEAUX D'ÉLECTRONS EN MILIEU AQUEUX



(AG)

CHAPITRE V : DÉGRADATION DE L'ACIDE GALLIQUE (AG) EN MILIEU AQUEUX	163
V.1. Évolution de la concentration en acide gallique	165
V.1.1. Comparaison des systèmes (F.É. seul, F.É. /S ₂ O ₈ ²⁻ , F.É. /H ₂ O ₂)	165
V.1.2. Effet de la présence ou non de dioxygène dissous dans le système F.É. seul	169
V.2. Évolution des sous-produits	172
V.2.1. Évolution de la concentration en carbone organique dissous (COD)	172
V.2.2. Évolution du spectre UV	175
V.2.3. Identification des sous-produits de réaction	176
V.2.3.1. Identification des sous-produits en présence de dioxygène dissous	178
V.2.3.1. Identification des sous-produits en absence de dioxygène dissous	181
V.3. Effet de différents paramètres en absence d'oxydant	186
V.3.1. Effet de la concentration initiale en acide gallique	186
V.3.2. Effet du pH en absence d'oxydant	187
V.3.3. Effet des ions chlorure en absence d'oxydant	189
V.4. Conclusion partielle	191

Le polluant choisi pour ce dernier chapitre est l'acide gallique (AG), dont la structure aromatique contient trois groupes hydroxyles et un groupe carboxyle. C'est l'un des composés modèles pour représenter la réactivité des composés poly phénolique tels que les substances humiques avec les procédés d'oxydation avancés. L'acide gallique représente l'unité de base des lignines et des tanins. L'élimination de l'acide gallique a été réalisée par plusieurs procédés d'oxydation avancés (voir chapitre I, § I.8.3.). Cependant, à l'issue de notre revue bibliographique, nous n'avons trouvé aucune étude concernant l'élimination de l'acide gallique par accélérateur d'électrons couplé ou non avec des oxydants. L'acide gallique est un des sous-produits de dégradation proposé lors de la radiolyse de l'acide p-hydroxybenzoïque (Criquet, 2009). De là, l'intérêt d'étudier et de montrer l'efficacité de la dégradation de l'acide gallique par faisceau d'électrons (F.É.) pour un objectif de minéralisation. Nous nous y sommes intéressés dans la suite de ce chapitre.

V.1. Évolution de la concentration en acide gallique

V.1.1. Comparaison des systèmes (F.É. seul ; F.É./ $S_2O_8^{--}$; F.É./ H_2O_2)

L'évolution des concentrations résiduelles en acide gallique ($[AG]_i = 89 \pm 4 \mu M$) après traitement par faisceaux d'électrons (F.É.) en absence et en présence d'oxydant (H_2O_2 , $S_2O_8^{--}$) a été suivie en fonction de la dose absorbée (figure V.1.).

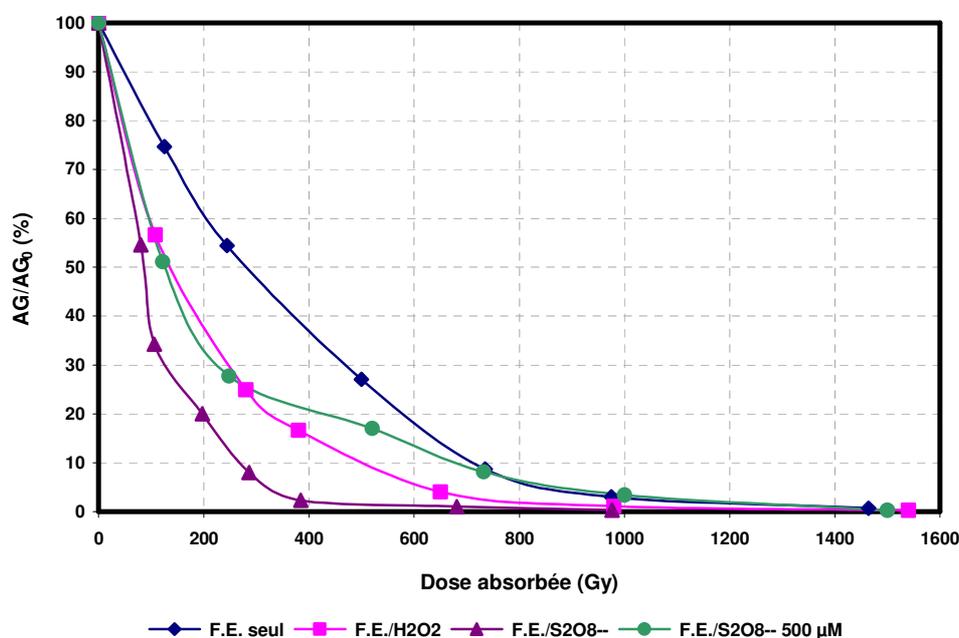


Figure V.1. : Élimination de l'acide gallique par irradiation par F. É. (effet des oxydants)

$$[AG]_i = 89 \pm 4 \mu M, [O_2]_i \text{ dissous} = 252 \pm 12,5 \mu M$$

$$\text{Irradiation seule : } pH_i = 4,2$$

$$\text{Irradiation avec } H_2O_2 : pH_i = 4,17 ; [H_2O_2]_i = 920 \mu M$$

$$\text{Irradiation avec } S_2O_8^{--} : pH_i = 4,2 ; [S_2O_8^{--}]_i = 900 \mu M; 500 \mu M$$

Comme attendu, l'ajout d'oxydant améliore l'efficacité du système d'oxydation. D'après la figure V.1., à une dose absorbée de 400 Gy, la concentration en acide gallique a été de 2 μM (F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, 900 μM) ; 17 μM (F.É./ H_2O_2) ; 21 μM (F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, 500 μM) et 37 μM (F.É. seul). Comme observé dans les chapitres précédents, l'augmentation de la concentration en ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ rend le système d'élimination plus efficace. Les valeurs des rendements radiolytiques (G) et constantes de doses (k) sont plus élevées en présence d'oxydant (tableau V.1.). Une diminution en dose d'environ 63 % a été obtenue pour éliminer 90 % d'acide gallique en couplant l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ (900 μM) au système par rapport à l'absence d'oxydant (F.É. seul).

Tableau V.1. : Valeurs des paramètres d'élimination de l'acide gallique (AG)

Système	G_{value} à 200 Gy ($\mu\text{mol/J}$)	k (Gy^{-1})	R^2	$D_{90\%}$ (Gy)
F.É. seul	0,19	0,003	0,97	725
F.É./ H_2O_2	0,31	0,0049	1	500
F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ (500 μM)	0,33	0,0036	0,94	670
F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ (900 μM)	0,4	0,0087	0,99	265

Le tableau V.2., montre les valeurs des constantes cinétiques pour les différentes espèces réactives pouvant être créées lors de la radiolyse de l'eau. Ces constantes ont des ordres de grandeurs relativement élevés.

Tableau V.2. : Récapitulatif des constantes cinétiques de la réaction d'espèces radicalaires avec l'AG

$k_{\text{OH/AG}}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	pH	Référence
$1,2 \pm 0,15 \times 10^{10}$	3,5-12	Melo et al. (2009)
$6,4 \times 10^9$	0	Dwibedy et al. (1999)
$1,1 \times 10^{10}$	6,8	O'Neill et al. (1977)
9×10^9		Benitez et al. (2005)
$11 \pm 0,1 \times 10^9$		
$k_{\text{H/AG}}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)		
5×10^8		Melo et al. (2009)
$2,7 \times 10^8$	0	Dwibedy et al. (1999)
$k_{\text{O}_2^-/\text{AG}}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$3,4 \times 10^5$	Melo et al. (2009)
$k_{\text{e}_{\text{aq}}^-/\text{AG}}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)		
$1,4 \times 10^9$	6,8	Dwibedy et al. (1999)
$5,5 \times 10^8$	9,75	
$k_{\text{SO}_4^-/\text{AG}}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$6,3 \pm 0,7 \times 10^8$	
$k_{\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{AG}^-}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$2,9 \pm 0,2 \times 10^9$	Caregnato et al. (2008)

Même si la constante cinétique de la réaction entre le radical $\cdot\text{OH}$ et l'acide gallique est supérieure à celle du radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, le système couplé avec l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ pour éliminer l'acide gallique reste plus efficace qu'avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le système F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, il y a à la fois le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ainsi que le radical $\cdot\text{OH}$, alors que le radical $\cdot\text{OH}$ peut être consommé par l'excès de peroxyde d'hydrogène ajouté (phénomène de compétition) dans le système F.É./ H_2O_2 .

D'après les valeurs de consommation de l'électron hydraté (e^-_{aq}) par l'acide gallique ou les oxydants (O_2 ; $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$; H_2O_2), on constate que l'action de l'électron hydraté avec l'oxydant ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$; H_2O_2) sera majoritaire et pourra conduire à la génération de radical sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) et la formation de radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) (tableau V.3.).

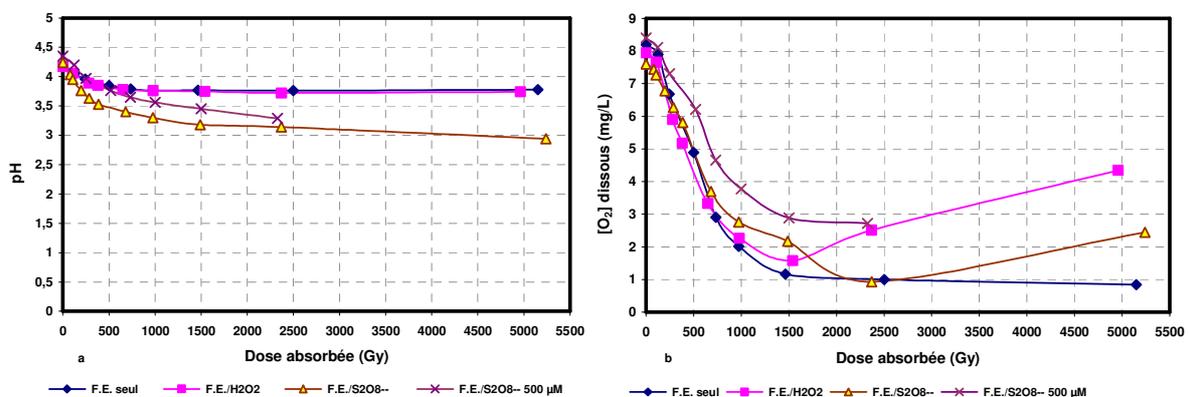
Tableau V.3. : Facteur de consommation d'électron hydraté par le dioxygène, l'AG, l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ et H_2O_2

$k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{O}_2 \times [\text{O}_2]$	$[\text{O}_2]_i = 252 \mu\text{M}$	$47,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{AG} \times [\text{AG}]$	$[\text{AG}]_i = 89 \mu\text{M}$	$1,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{S}_2\text{O}_8^{--} \times [\text{S}_2\text{O}_8^{--}]$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{--}]_i = 500 \mu\text{M}$	$55 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{S}_2\text{O}_8^{--} \times [\text{S}_2\text{O}_8^{--}]$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{--}]_i = 900 \mu\text{M}$	$99 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{H}_2\text{O}_2 \times [\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_i = 920 \mu\text{M}$	$110,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$

$$k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{O}_2 = 1,9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}; k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{S}_2\text{O}_8^{--} = 1,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}; k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}; k_{e^-_{\text{aq}}}/\text{AG} = 1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

• Évolution du pH et de la concentration en dioxygène dissous

Au cours de l'irradiation de l'acide gallique en présence ou non d'oxydant, il se produit une chute importante du pH ainsi que du dioxygène dissous (figures V.2. a et b).



Figures V.2. : Évolution du pH (a) et de la concentration en dioxygène dissous (b)

$$pH_i = 4,24 \pm 0,09; [\text{O}_2]_i = 8 \pm 0,4 \text{ mg/L}$$

L'acidification du milieu par irradiation serait due principalement à la formation de sous-produits. La formation des ions SO_4^{--} explique la diminution importante du pH en présence d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$. L'évolution du pH est similaire en présence ou en absence de peroxyde d'hydrogène.

L'action d'électron hydraté avec le dioxygène dissous (en absence d'oxydant), mais surtout la consommation par les intermédiaires radicalaires lors des réactions d'oxydation expliquent la diminution de la concentration en dioxygène dissous pendant l'irradiation d'acide gallique. Ainsi, on observe qu'en présence d'oxydant cette consommation est moindre mais aussi à partir de la dose absorbée de 1,5 kGy. La saturation en atome d'oxygène des structures moléculaires des sous produits issus de la dégradation d'acide gallique à 1,5 kGy pourrait expliquer la consommation plus faible du dioxygène dissous à partir de cette dose.

• Évolution de la concentration d'oxydant ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, H_2O_2)

L'irradiation de la solution d'acide gallique couplé à l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ ou au peroxyde d'hydrogène, à pH libre et à une concentration en dioxygène dissous à l'équilibre avec l'oxygène atmosphérique ($\text{pH}_i \approx 4$, $[\text{O}_2]_i \approx 8 \text{ mg/L}$), montre que la décomposition d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ est plus importante que celle de peroxyde d'hydrogène (figure V.3.). Une décomposition de 75 % ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$) et 45 % (H_2O_2) a été trouvée pour une dose absorbée de 7,5 kGy respectivement. Notons que la dégradation de peroxyde d'hydrogène est précédée d'un pallier qui peut s'expliquer par la libération de ce composé par le mécanisme d'oxydation radicalaire de nombreux composés aromatiques. Cette libération est en particulier issue de la décomposition d'intermédiaires radicalaires de type peroxydes organiques (ROO^*) formés en présence de dioxygène dissous.

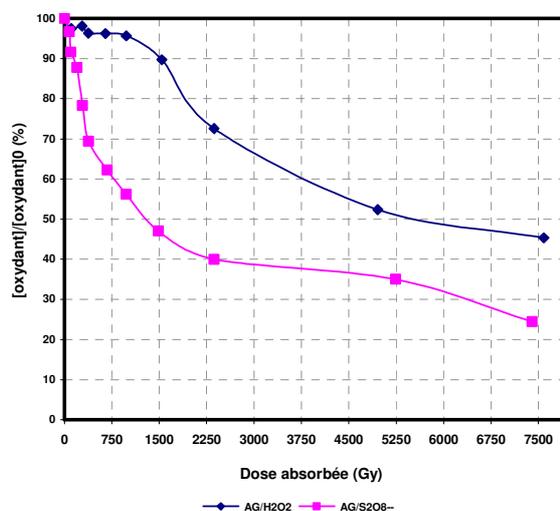
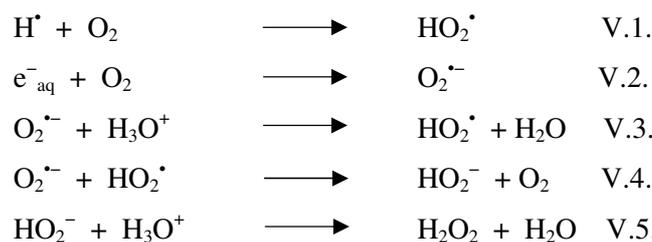


Figure V.3. : Évolution du taux d'oxydant

V.1.2. Effet de la présence ou non de dioxygène dissous dans le système F.É. seul

Dans une solution en équilibre avec l'air atmosphérique, la concentration en dioxygène dissous est approximativement de 8 mg/L (250 µM). Dans ce cas, l'absorption des doses allant jusqu'à 1,5 kGy mène à la consommation quasiment totale de dioxygène dissous par les espèces réductrices (H^\bullet , e^-_{aq}) issues de la radiolyse de l'eau, pour former les radicaux hydroperoxyde (HO_2^\bullet , $k = 2,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) et anions superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$, $k = 1,9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) respectivement. $\text{O}_2^{\bullet-}$ se dismute en son acide conjugué (HO_2^\bullet) qui réagit avec le radical anion $\text{O}_2^{\bullet-}$. Ce dernier montre une réactivité faible envers l'acide gallique. (réactions V.1. à V.5.).



Parallèlement, la formation des intermédiaires de type peroxyde (ROO^\bullet) lors de l'oxydation de l'acide gallique conduit à une consommation de dioxygène dissous. Néanmoins, ce mécanisme intervient après l'étape initiale d'attaque de la molécule d'acide gallique par les espèces actives (OH^\bullet) et la concentration de dioxygène dissous ne devrait donc pas avoir d'influence sur l'élimination de l'acide gallique à cette étape. En absence de dioxygène dissous, des recombinaisons entre les électrons hydratés et les radicaux OH^\bullet peuvent conduire à une diminution de la concentration de ces derniers.



De là, l'intérêt d'étudier l'impact du dioxygène dissous sur la dégradation d'acide gallique en présence de différentes concentrations initiales en dioxygène dissous :

- Solution équilibrée à l'air (O_2 libre, 8 mg/L)
- Solution sous bullage d'azote ($[\text{O}_2]_i$ N.D. *, N_2). * inférieur de la limite de détection.
- Solution saturée en dioxygène dissous (O_2 pur, 38 mg/L)

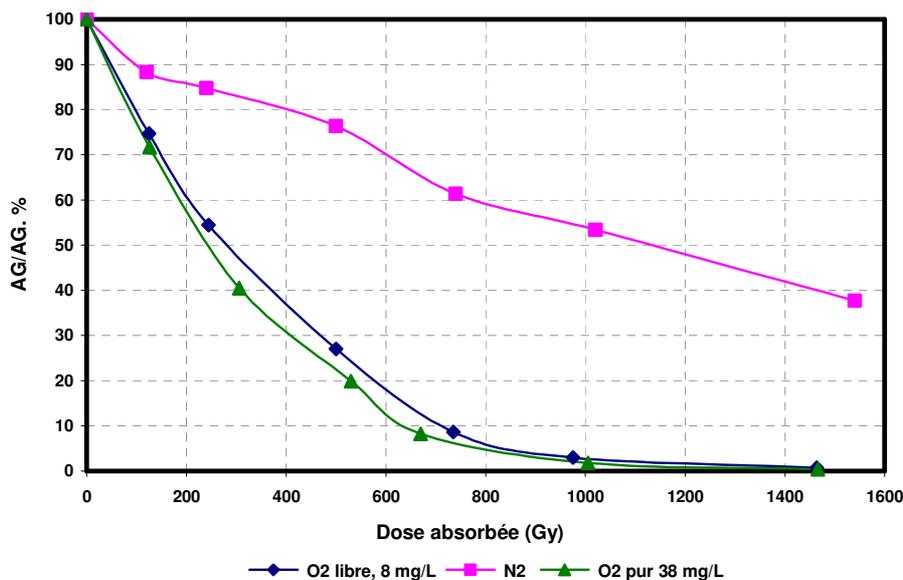


Figure V.4. : Élimination de l'acide gallique par irradiation par F. É. (effet du dioxygène dissous)
 $[AG]_i = 96 \pm 2 \mu\text{M}$, $pH_i = 4,15 \pm 0,05$

D'après la figure V.4., un meilleur abattement d'acide gallique est obtenu en présence de dioxygène dissous. Cependant, comme attendu, aucune différence significative n'est observée pour les deux concentrations initiales en dioxygène dissous (8 et 38 mg/L). La recombinaison du radical $\cdot\text{OH}$ avec l'électron hydraté ($k_{e^-_{\text{aq}}/\cdot\text{OH}} = 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) et la régénération d'acide gallique par la réduction du radical phénoxyle par les espèces réductrices ($e^-_{\text{aq}}/\text{H}\cdot$) dans le système avec bullage d'azote peut expliquer le faible abattement en acide gallique (Quici et al., 2008). La présence de dioxygène dissous peut donc favoriser l'efficacité du procédé d'élimination d'acide gallique, même dans le cas où l'acide gallique présente une réactivité importante vis-à-vis de l'électron hydraté (tableau V.2.). Ces résultats obtenus sont en accord avec ceux de Quici et al. (2008) dans le système photolyse. Mais le groupe de chercheurs de Melo et al. (2009) indique le cas contraire dans le système d'irradiation par faisceau d'électrons.

Le rendement radiolytique ainsi que les allures des courbes de dégradation d'acide gallique dans les solutions équilibrées à l'air (O_2 libre, 8 mg/L) ou saturée en dioxygène dissous (O_2 pur 38 mg/L) sont proches et ne montrent pas un fort écart d'évolution. En revanche, le rendement radiolytique (G_{value}) pour le système F.É./ N_2 (bullage par azote) est le plus faible. Environ 700 Gy ont été nécessaires pour éliminer 90 % d'acide gallique (F.É./ O_2 libre), alors que cette dose passe à 2100 Gy pour atteindre le même taux d'abattement en l'absence de dioxygène dissous (tableau V.4.).

Tableau V.4. : Valeurs des paramètres d'élimination de l'acide gallique

Système	G_{valeur} à 200 Gy ($\mu\text{mol/J}$)	k (Gy^{-1})	R^2	$D_{90\%}$ (Gy)
F.É./O ₂ libre	0,196	0,003	0,97	715
F.É./N ₂	0,07	0,0009	0,9	2100
F.É./O ₂ pur (38 mg/L)	0,21	0,0034	0,97	650

Ces résultats soulignent véritablement la nécessité et l'importance de la présence de dioxygène dissous dans ce procédé d'oxydation (faisceau d'électrons) pour éliminer l'acide gallique, car en sa présence, les réactions (consommation) du radical $\cdot\text{OH}$ avec l'électron hydraté ou le radical H^\bullet seront limitées, et l'élimination d'acide gallique sera donc favorisée, ainsi que probablement la minéralisation. Il conviendra cependant de compléter ces travaux par l'étude et la comparaison des sous-produits formés en présence ou non de dioxygène dissous, ce qui sera fait dans la suite de ce chapitre.

En ce qui concerne l'évolution du pH et de la concentration en dioxygène dissous, en présence de ce dernier (F.É./O₂ libre ; et F.É./O₂ pur, 38 mg/L), l'irradiation de ces solutions est suivie par la diminution en pH et une consommation de dioxygène dissous. En revanche, le pH de la solution d'acide gallique en absence totale de dioxygène dissous (F.É./N₂) reste constant quelle que soit la dose appliquée (tableau V.5.), ce qui est en relation avec la faible élimination de l'acide gallique.

Tableau V.5. : Valeurs du pH et de la concentration en dioxygène dissous

	Dose (kGy)	pH	[O ₂] mg/L
F.É./O ₂ libre		4,2	8,2
		3,76	1
		3,8	0,75
F.É./N ₂	0	4,1	N.D.*
	2,5	4,06	N.D.
	7,5	4,06	0,1
F.É./O ₂ pur, 38 mg/L		4,18	38,5
		3,78	21,3
		3,79	14,4

* inférieur de la limite de la détection

Notons que la consommation de dioxygène dissous est plus importante pour la plus forte concentration initiale en dioxygène dissous (38 mg/L). Ceci peut indiquer que le dioxygène dissous intervient également dans les étapes d'oxydation des sous-produits de dégradation de l'acide gallique.

V.2. Évolution des sous-produits

V.2.1. Évolution de la concentration en carbone organique dissous (COD)

Le second objectif de ce travail, après avoir étudié l'élimination d'acide gallique en présence ou non de dioxygène dissous et couplé ou non avec l'oxydant, consiste à minéraliser ce composé organique.

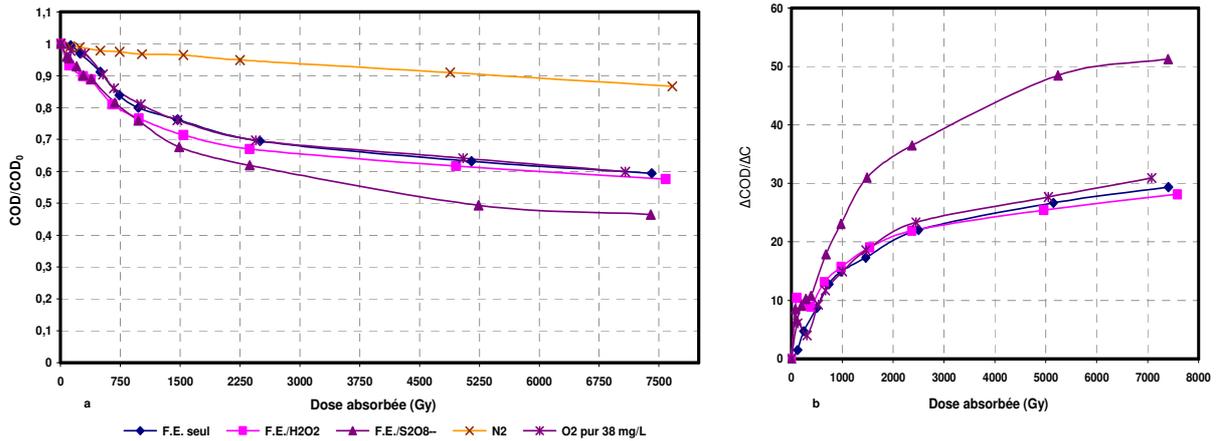


Figure V.5. a. et b. : Évolution de la concentration en carbone organique dissous (COD)
 $[COD]_i = 7,4 \pm 0,9 \text{ mg C/L}$

Après l'élimination totale de l'acide gallique, à la dose absorbée d'environ 1,5 kGy couplé ou non avec un oxydant (sauf dans le système avec le bullage d'azote), les pourcentages de minéralisation en carbone organique sont de 24 % (F.É. seul) ; 29 % (F.É./H₂O₂) ; 24 % (F.É. O₂ pur, 38 mg/L) et de 32 % (F.É./S₂O₈²⁻). Ceci signifie que l'élimination totale d'acide gallique n'est pas accompagnée par une élimination importante du carbone organique. Par contre en ce qui concerne la minéralisation du carbone organique en absence de dioxygène dissous (bullage d'azote) dans la solution d'acide gallique, nous remarquerons une très faible minéralisation, soit 3,5 % et 13 % pour des doses absorbées environ 1,5 kGy et 7,5 kGy. Ceci confirme le rôle fondamental de la présence de dioxygène dissous lors de l'étape de la minéralisation du carbone organique (figure V.5.). Afin de comparer le rendement de minéralisation d'acide gallique en présence ou non d'oxydant, nous avons calculé ces valeurs par l'équation V.1., et les avons tracées en fonction de la dose appliquée (figure V.5.b.).

$$\text{Rendement de minéralisation} = \frac{\Delta COD}{\Delta C} \quad \text{équation V.1.}$$

L'allure de la courbe en présence d'ion persulfate indique une minéralisation plus importante. Un écart significatif se produit entre l'ensemble des allures des différentes courbes (F.É. seul ; F.É./H₂O₂ ; F.É. O₂ pur, 38 mg/L) avec la courbe en présence d'ion persulfate. Pour une dose

absorbée d'environ 7,5 kGy, le rendement de minéralisation augmente jusqu'à 30 % (F.É. seul) ; 28 % (F.É./H₂O₂) ; 31 % (F.É. O₂ pur, 38 mg/L) et 51 % (F.É./S₂O₈²⁻). La génération du radical SO₄^{•-} avec l'augmentation de la dose améliore la minéralisation. Ainsi que nous l'avons déjà mentionné (chapitre I, § I.7.3.4.), le radical SO₄^{•-} montre une réactivité particulière avec les acides carboxyliques. Cette particularité relative à la décarboxylation, pourrait expliquer l'efficacité du système couplé à l'ion S₂O₈²⁻ (générateur du radical SO₄^{•-}) par rapport au peroxyde d'hydrogène (augmentation du radical [•]OH). Dans le système F.É. seul, un faible effet d'une introduction supplémentaire initiale de dioxygène dissous (38 mg/L) est observé. En effet, pour les fortes doses (> 2,5 kGy) cette introduction permet de maintenir des conditions de concentration en dioxygène dissous non limitant (tableau V.5.).

• Influence de la dose absorbée sur l'élimination du carbone organique

Puisqu'il y a formation de sous-produits réfractaires qui peuvent expliquer en partie le ralentissement de l'abattement en carbone organique, nous nous voulons examiner la capacité de l'augmentation de la dose absorbée par faisceau d'électrons à améliorer la minéralisation de l'acide gallique. Nous avons donc appliqué deux fortes doses à différentes solutions d'acide gallique ([AG]_i ≈ 89 μM) caractérisées par une concentration initiale en carbone organique de 7,32 ± 0,33 mg C/L (figure V.6.).

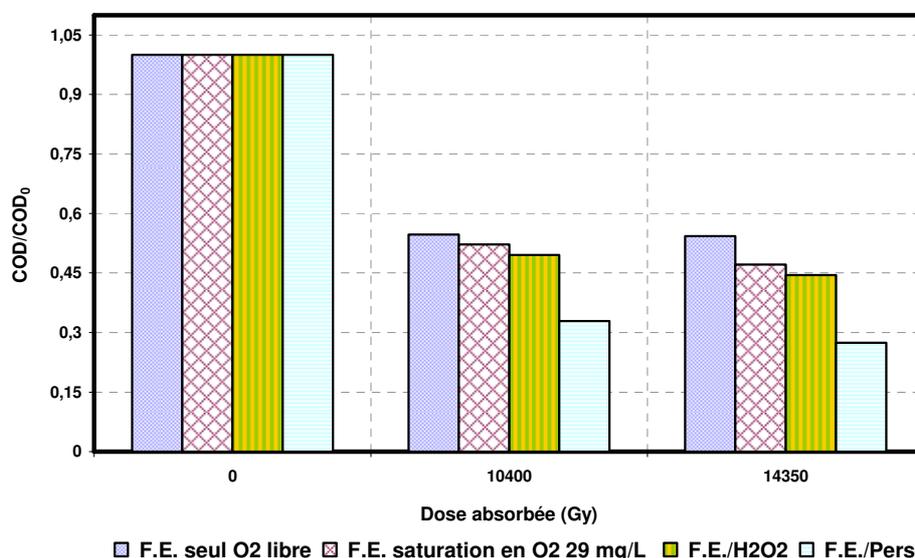


Figure V.6. : Évolution de la minéralisation d'acide gallique (impact de la dose)
 $[COD]_i = 7,32 \pm 0,33 \text{ mg C/L}$

L'augmentation de la dose absorbée de 10,4 et 14,35 kGy ne conduit qu'à une faible amélioration de la minéralisation de l'acide gallique (figure V.6.) et les tendances sont

comparables aux observations précédentes (doses 2,5 à 7,5 kGy). Néanmoins, une amélioration importante et nette de la minéralisation a été obtenue en présence d'un générateur du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Pour chiffrer les résultats obtenus, à 10,4 kGy et 14,35 kGy les pourcentages de minéralisation sont de 45 % et 46 % (F.É. seul) ; 48 % et 53 % (F.É. saturation en O_2 , 29 mg/L) ; 50 % et 56 % (F.É./ H_2O_2) et de 67 % et 73 % (F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Pour la dose de 14,35 kGy, 34 % d'amélioration d'efficacité est obtenue en couplant l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pendant la minéralisation de l'acide gallique par faisceau d'électrons par rapport à l'irradiation seule. La minéralisation complète n'a pas été atteinte. Les paramètres physico-chimiques tels que le pH, la concentration en dioxygène dissous et la concentration d'oxydant résiduelle ont été suivis. D'après le tableau V.6., l'application de la dose est suivie par une diminution en pH et en dioxygène dissous. Pour ces doses appliquées la diminution de la concentration en dioxygène dissous est moindre en présence de peroxyde d'hydrogène par rapport aux autres systèmes. Avec le couplage F.É./saturé en O_2 (29 mg/L) 50 % de la concentration initiale en dioxygène dissous ont été consommés dès l'absorption de la première dose (10,4 kGy). Environ 80 % et 64 % de la concentration en ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et en peroxyde d'hydrogène ont été éliminés pour la dose absorbée de 14,35 kGy respectivement. Il est aussi nécessaire de mentionner que les réactions des radicaux $\bullet\text{OH}$ avec le carbone inorganique issu de la minéralisation peuvent aussi jouer un rôle en diminuant, par effet compétiteur, l'action de ces radicaux sur les sous-produits organiques formés. Rappelons que pour les valeurs de pH du milieu réactionnel (pH 4,2 à 2,8), le carbone organique minéralisé est prédominant sous forme d'acide carbonique (H_2CO_3) ($\text{pK}_a \text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- = 6,4$; $k_{\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{CO}_3} \approx 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\bullet\text{OH}/\text{HCO}_3^-} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{H}_2\text{CO}_3} \approx 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{HCO}_3^-} = 2,8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Tableau V.6. : Valeurs du pH et de la concentration en dioxygène dissous

	Dose (kGy)	pH	$[\text{O}_2]$ mg/L	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ μM	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ μM
F.É. seul		4,2	7,8		
		3,77	0,16		
		3,8	N.D.		
F.É. saturation en O_2 , 29 mg/L	0	4,22	29		
		3,79	14,4		
		3,81	13,4		
F.É./ H_2O_2	10,4 14,35	4,25	7,9	800	
		3,8	6,14	320	
		3,83	5,75	290	
F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$		4,2	7,7		900
		2,93	1,68		430
		2,8	2,64		160

V.2.2. Évolution du spectre UV

Le spectre UV de l'acide gallique, montre deux bandes d'absorption centrées à 212 nm et 270 nm (figure V.7.).

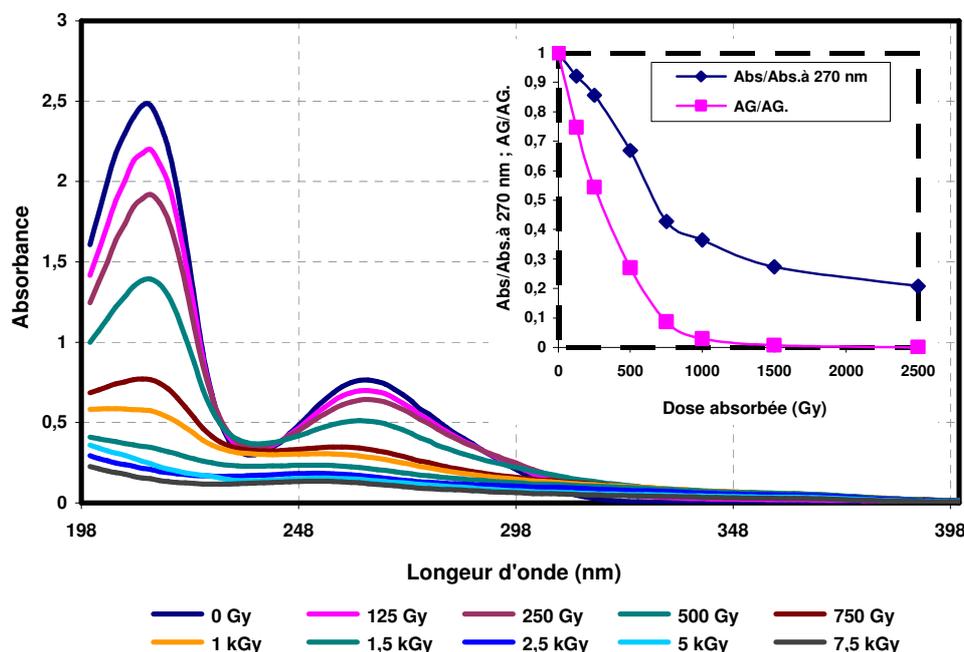


Figure V.7. : Évolution du spectre UV lors de la dégradation d'acide gallique pour le système F.É. seul

Un suivi des spectres UV a été effectué pour les expériences en absence d'oxydant (figure V.7.). Les allures des spectres pour chaque dose absorbée sont modifiées au fur et à mesure de l'absorption de la dose. On observe une forte diminution des pics aux longueurs d'onde de 212 nm et de 270 nm. Ces résultats supplémentaires confirment la dégradation d'acide gallique par le faisceau d'électrons. Néanmoins, à 270 nm, une diminution de 57 et 73 % de l'absorbance a été observée pour des doses absorbées de 735 et 1470 Gy respectivement, alors que, pour ces deux doses absorbées nous avons obtenu 90 et 99 % d'élimination d'acide gallique respectivement. Cela confirme la formation de sous-produits absorbant à cette longueur d'onde.

Des résultats similaires d'évolution de spectre UV ont été obtenus lors de l'enregistrement de la dégradation de l'acide gallique en présence d'oxydant ($S_2O_8^{2-}$, H_2O_2) et pour des faibles doses.

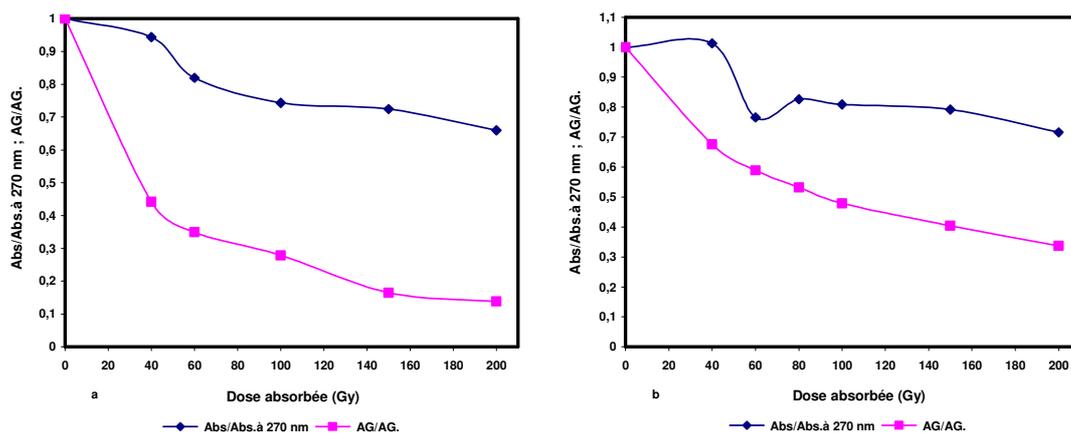
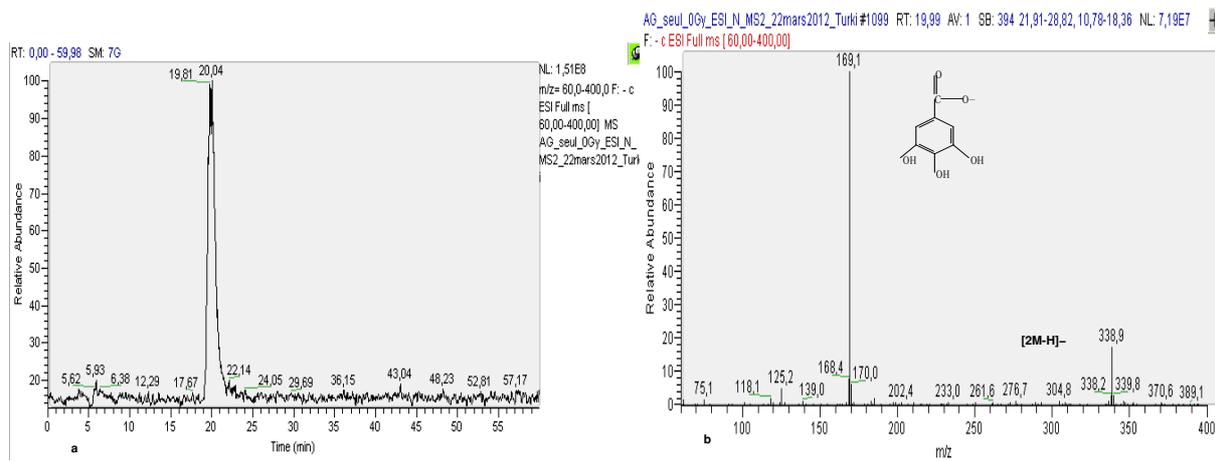


Figure V.8. : Évolution d'absorbance et d'élimination de l'acide gallique à 270 nm (a : $S_2O_8^{2-}$; b : H_2O_2)

La figure V.8. a et b montre que l'écart entre les courbes de la dégradation d'acide gallique et celle de l'absorbance à 270 nm en présence d'ion persulfate est assez important par rapport à celles en absence d'oxydant (figure V.7.). Ceci, confirme la formation de sous-produits d'oxydation de l'acide gallique qui pourront être plus importants en présence d'oxydant.

V.2.3. Identification des sous-produits de réaction

L'identification des sous-produits formés lors de l'oxydation de l'acide gallique en présence ou non d'oxydant (H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$) ainsi qu'en absence de dioxygène dissous (bullage par azote) a été mise en œuvre à l'aide d'une chaîne CL/SM (conditions d'analyse § II.3.2.). La figure V.9. présente le chromatogramme de masse (a) et le spectre de masse (b) de l'acide gallique ($M = 170,12$ g/mol). D'après la figure V.9.b., le spectre de masse (MS^1) de l'acide gallique présente deux pics, celui de l'ion moléculaire $[M-H]^-$ avec un rapport masse-surcharge (m/z) de 169 (mode d'ionisation négative), et un autre pic avec $m/z = 339$ qui peut correspondre à la dimérisation de l'ion moléculaire. Le spectre MS^2 de l'ion moléculaire (figure V.10.) conduit à la perte d'un fragment de masse de 44 par rapport à l'ion moléculaire, soit une perte de CO_2 , (fragment également observé lors de travaux antérieurs sur l'identification des sous produits d'oxydation de l'acide p-hydroxybenzoïque par faisceau d'électrons par Criquet, 2009.



Figures V.9.a. et b. : Chromatogramme de masse (a) et spectre de masse MS¹ (b) d'acide gallique

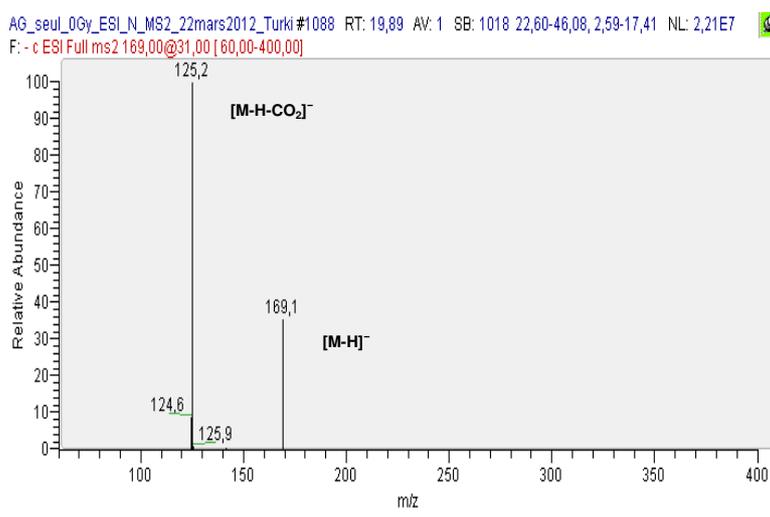


Figure V.10. : Spectre de fragmentation (MS²) de l'ion moléculaire m/z 169

L'interprétation des spectres de masses de l'acide gallique est présentée dans le tableau V.7.

Tableau V.7. : Interprétation des spectres MS¹ et MS² d'acide gallique

Masse sur charge (m/z)	Interprétation	
Spectre MS¹		
169,1	[M-H] ⁻	Ion moléculaire
338,9	[2M-H] ⁻	Dimérisation
Spectre MS² de l'ion moléculaire		
125,2	[M-H-CO ₂] ⁻	Perte de CO ₂

Les tableaux V.8. et V.9. récapitulent les différents sous-produits détectés pour les différentes conditions expérimentales mises en œuvre pour l'oxydation de l'acide gallique, en présence de dioxygène dissous (irradiation sans oxydant, avec peroxyde d'hydrogène, avec ion persulfate) et en absence de dioxygène dissous (tableaux V11 et V12). Les doses d'irradiation choisies correspondent à 50 et 90 % d'élimination de l'acide gallique. Il faut aussi souligner

que certains sous-produits n'ont été détectés que lors de l'utilisation de l'un ou l'autre des systèmes d'irradiation (tableau V.8. et V.11.).

V.2.3.1. Identification des sous-produits en présence de dioxygène dissous

les figures V.11 et V.12 et le tableau V.8 présentent les spectres de masse (MS^1) et les fragmentations (MS^2) obtenues pour les principaux sous-produits observés en présence de dioxygène

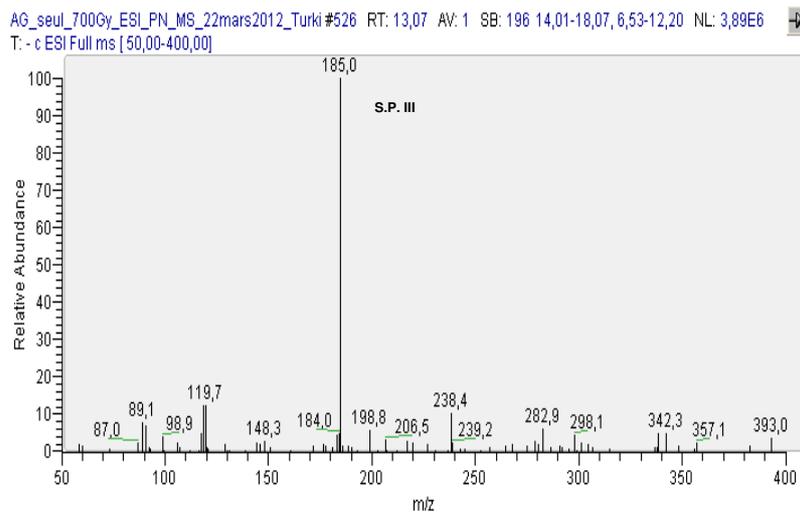


Figure V.11. : Spectre de masse (MS^1) du sous-produit III

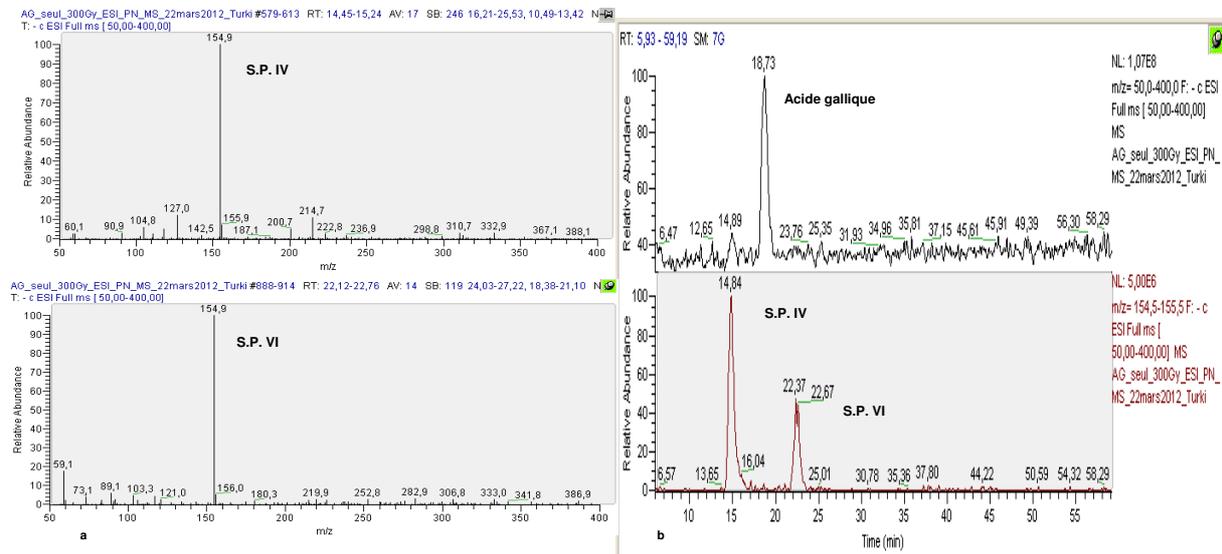


Figure V.12. : Spectres de masse (MS^1) (a) et chromatogrames (b) des sous-produits IV et VI

Tableau V.8. : Récapitulatif des analyses par CL/SM des différents intermédiaires réactionnels issus de la dégradation d'AG en présence de dioxygène dissous

S.P.	tr (min)	λ_{\max} (nm)	MS ¹ (m/z)	%	MS ² (m/z)	%	Dose (Gy)					
							F.É. seul		F.É./H ₂ O ₂		F.É./Pers	
							300	700	100	400	50	200
III	13	225- 265	185	100	167	100	-	+	-	-	-	-
IV	15	240	155	100	111 155 67	100 10 10	+	+	+	+	+	+
VI	22,35	215- 285	155	100	111 83	100 48	+	+	+	+	+	+

* - : absence ; + présence

Le tableau V.9. présente les différentes interprétations possibles de la fragmentation MS¹ et MS² des sous-produits formés lors de l'irradiation d'acide gallique.

Tableau V.9. : Interprétation de la fragmentation MS² des sous-produits formés en présence de dioxygène

S.P.	m/z (MS ¹)	%	Interprétation	m/z (MS ²)	%	Perte de fragment	Interprétation
III	185	100	[M-H]	167	100	18	[M-H ₂ O]
IV	155	100		111 67	100 10	44 88	[M-CO ₂]
VI	155	100	[M-H]	111 83	100 48	44 72	[M-CO ₂] [M-CO ₂ -CO]

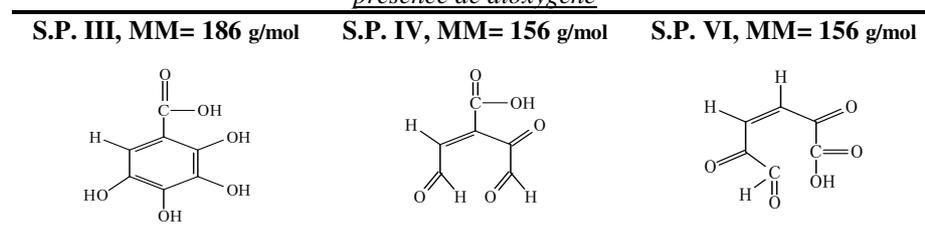
Le sous-produit III avec un temps de rétention de 13 min et des maxima d'absorbance UV à 225 et 265 nm n'a été détecté que dans le système F.É. seul à une dose absorbée de 700 Gy. Son rapport de masse sur charge est de 185, soit un gain de 16 par apport à l'ion moléculaire de l'acide gallique et pourrait résulter d'une hydroxylation. Le spectre de masse MS² de ce sous-produit présente un rapport m/z de 167, soit une différence de 18 par rapport à m/z 185 et peut être attribué à une perte d'une molécule d'eau. La figure V.11. montre le spectre de masse du sous-produit III. Il apparaît que le sous-produit IV, au temps de rétention de 15 min caractérisé par un maxima d'absorbance UV à 240 nm, et un rapport m/z = 155, est un sous-produit détecté pour tous les systèmes d'oxydation de l'acide gallique (en présence ou non de dioxygène dissous ou d'oxydant). Le spectre MS² de ce sous-produit donne un rapport m/z = 111, soit une perte de 44 qui peut être attribué à une perte de CO₂. Ceci pourrait ainsi indiquer la présence d'un groupe carboxylique dans la structure de ce sous-produit (IV, m/z = 155). De plus, un autre sous-produit (VI) n'a été détecté qu'en présence de dioxygène dissous avec un rapport m/z similaire au sous-produit IV (m/z = 155), mais caractérisé par un temps de

rétention et une absorbance UV différents (tableau V.8. ; figure V.12.). Le spectre MS² de l'ion moléculaire du sous-produit VI indique une perte de CO₂ (m/z = 111) et de CO₂ + CO (m/z = 72).

Les sous-produits issus de la réaction du radical [•]OH et du radical SO₄^{•-} avec les acides carboxyliques devraient être différents à cause de la réactivité particulière des radicaux sulfate avec ces derniers. Néanmoins, une similarité de ces sous-produits a été observée.

Les structures proposées sont rassemblées dans le tableau V.10.

Tableau V.10. : Proposition des structures chimiques des sous-produits d'oxydation de l'acide gallique en présence de dioxygène



Les premières étapes du mécanisme de la dégradation de l'acide gallique pourraient consister en hydroxylations successives suivie de la décarboxylation puis l'ouverture du cycle aromatique, pour conduire au sous-produit VI. Ci-dessous est présenté un schéma simplifié de la dégradation de l'acide gallique (schéma V.1.).

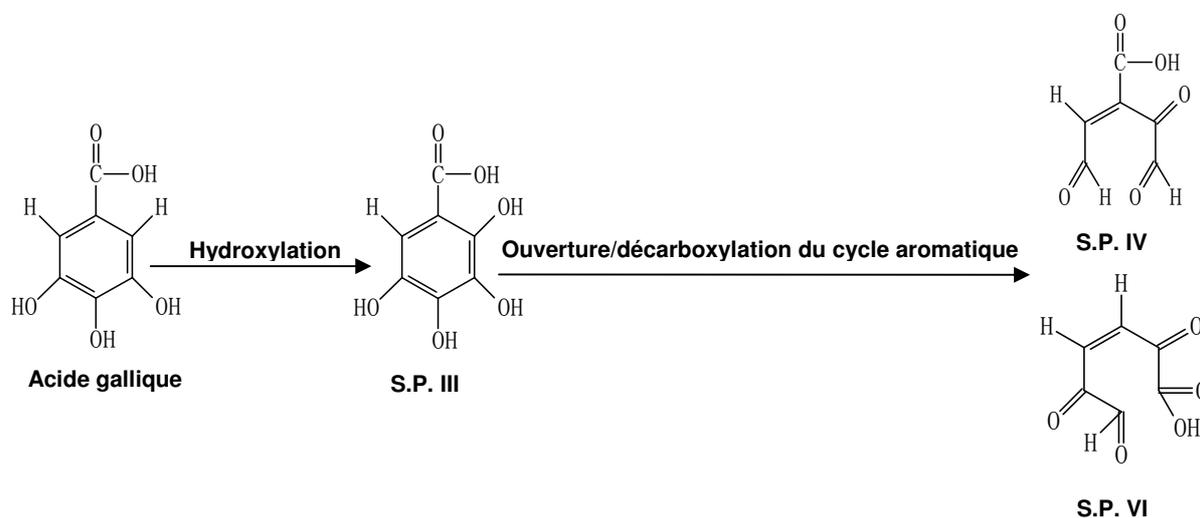


Schéma V.1. : Schéma réactionnel de la dégradation d'acide gallique en présence de dioxygène dissous

V.2.3.2. Identification des sous-produits en absence de dioxygène dissous

Les chromatogrammes des solutions d'acide gallique traitées par accélérateur d'électrons en absence de dioxygène dissous mettent en évidence cinq sous-produits dont quatre observés uniquement dans ces conditions expérimentales (sous-produits I, II, V et VII). Les spectres de masse sont présentés dans les figures V.13 et V.14.

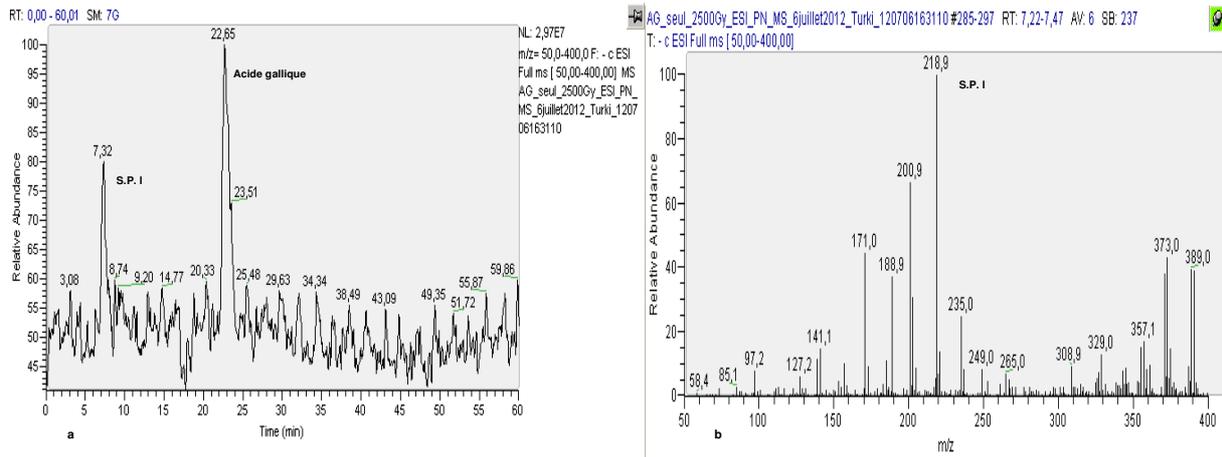
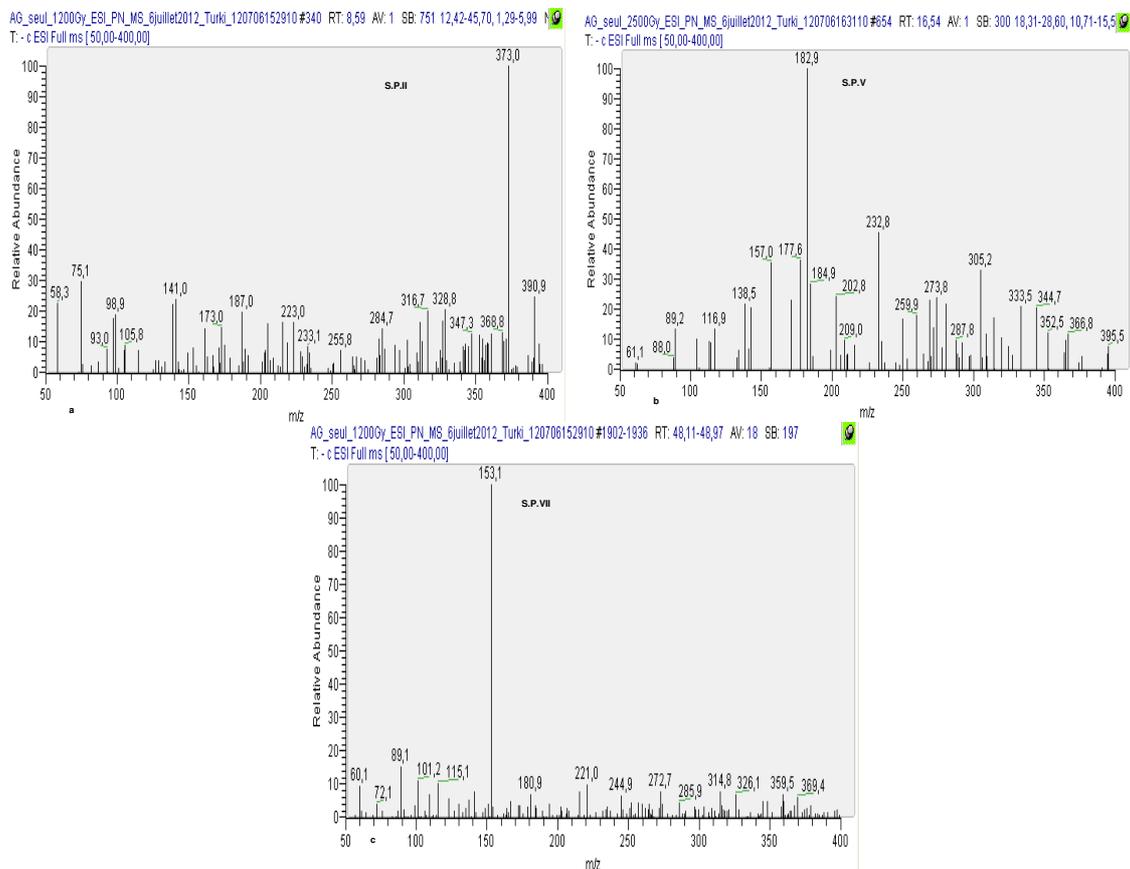


Figure V.13. : Chromatogramme (a) et spectre de masse (MS^1) (b) du sous-produit I



Figures V.14. : Spectres de masses (MS^1) des sous-produits II, V et VII

Le tableau V.11 et V.12 présentent les caractéristiques et interprétations des spectres de masse des sous-produits I, II, IV, V et VII observés en absence de dioxygène dissous.

Tableau V.11... : Récapitulatif des analyses par CL/SM des différents intermédiaires réactionnels issus de la dégradation d'AG en absence de dioxygène dissous

S.P.	tr (min)	λ_{\max} (nm)	MS ¹ (m/z)	%	MS ² (m/z)	%	Dose (Gy)	
							F.É./N ₂	
							1200	2500
I	7,2	225	389	55	309	8		
					327	22		
					353	10		
					371	100		
					129	22		
					147	100		
					155	8		
					235	32		
					171	20		
					181	38		
199	32							
217	50	+	+					
II	8,6	240	373	78	113	22		
					157	50		
					201	100		
					131	100		
					221	22		
					265	28		
					371	60		
					283	22		
					327	42		
					353	100		
IV	15	240	155	100	249	10		
					267	8		
					293	8		
					311	24		
					355	100		
V	15	225- 265	183	100	329	20		
					111	100		
					155	10		
					67	10		
					139	100		
VII	48,4	225- 260- 295	153	100	125	100		
					153	8		
					125	8		

Tableau V.12. : Interprétation de la fragmentation MS² des sous-produits formés en absence de dioxygène

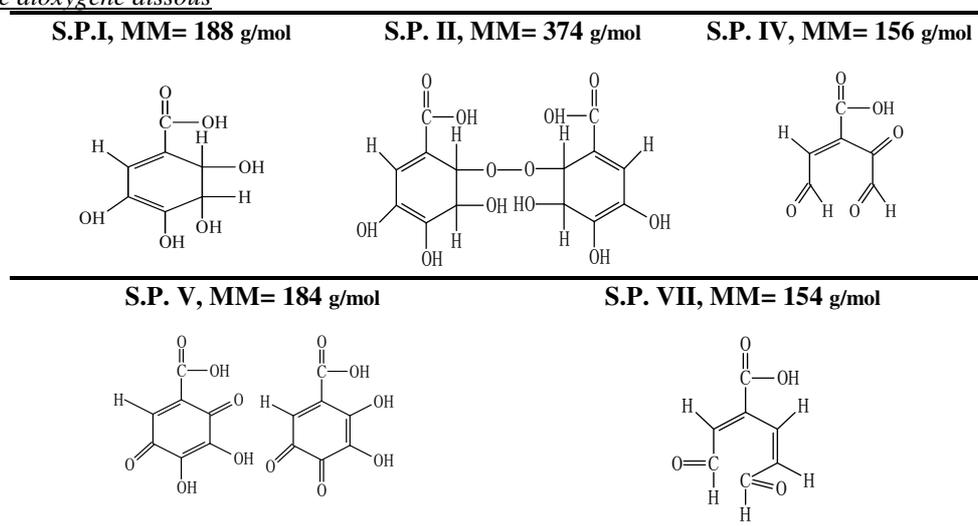
S.P.	m/z (MS ¹)	%	Interprétation	m/z (MS ²)	%	Perte de fragment	Interprétation	
I	389	55		309	8	80		
				327	22	62		
				353	10	36		
				371	100	18		
	235	32		129	22	106		
				147	100	88		
				155	8	80		
				171	20	64		
				181	38	54		
				199	32	36		
				217	50	18	[M-H ₂ O]	
	219	100		[M+MeOH-H]	113	22	106	
				157	50	62		
				201	100	18		
				131	100	88		
371	60	221	22	150				
		265	28	106				
		283	22	88				
		327	42	44				
		353	100	18	[M-H ₂ O]			
II	373	78	[M-H]	249	10	124	[M-2H ₂ O-2CO ₂]	
			267	8	106	[M-H ₂ O-2CO ₂]		
			293	8	80			
			311	24	62			
			355	100	18	[M-H ₂ O]		
			329	20	44	[M-CO ₂]		
IV	155	100	111	100	44	[M-CO ₂]		
			67	10	88			
V	183	100	[M-H]	139	100	44	[M-CO ₂]	
VII	153	100	[M-H]	125	100	28	[M-CO]	

Les sous-produits I, II, V et VII issus de la dégradation d'acide gallique n'ont été détectés qu'en absence de dioxygène dissous à 1200 et 2500 Gy. Le sous-produit IV a été aussi observé en absence de dioxygène dissous comme en sa présence. D'après la figure V.13 et le tableau V.12, plusieurs fragments ont été détectés pour le sous-produit I. Nous estimons que le pic de m/z = 219 avec une intensité du pic de 100 (unité arbitraire) correspond à l'ion moléculaire (figure V.13.). Les rapports m/z de 389 (55 %), 235 (32 %) et 371 (60 %) correspondent à des fragments et dimères formés dans la source d'ionisation. Ce composé peut être un adduit d'ion moléculaire (m/z = 188) avec la phase mobile (CH₃OH). Le sous-produit II présente un ion moléculaire de rapport m/z = 373, qui caractériserait un dimère. La fragmentation MS² de ce fragment indique que sa structure chimique contient deux groupes carboxyliques (perte de 2CO₂, tableau V.12).

Le sous-produit V est caractérisé par un rapport $m/z = 183$, des maxima d'absorbance UV à 225 et 265 nm et un temps de rétention de 15 minutes. Celui-ci se fragmente en donnant un ion fils (MS^2) avec un rapport $m/z = 139$ qui correspond à une perte de 44 par rapport à l'ion moléculaire du produit V. Ceci peut indiquer que le sous-produit V contient un groupement carboxylique. D'après les analyses CL/MS/UV, le composé VII de rapport $m/z = 153$ élué au temps de rétention de 48,4 minutes possède trois bandes d'absorption UV à 225, 260 et 295 nm. L'ion moléculaire se fragmente (MS^2) pour donner un pic de $m/z = 125$ (100 %). Ceci peut indiquer une perte de groupe C=O lors de la fragmentation (MS^2) du composé VII.

Le tableau V.13. rassemble les propositions de structures des sous-produits détectés.

Tableau V.13. : Proposition des structures chimiques des sous-produits de l'oxydation de l'acide gallique en absence de dioxygène dissous



À partir des sous-produits ainsi identifiés, un schéma simplifié de la dégradation d'acide gallique en absence de dioxygène dissous peut être proposé (schéma V.2.).

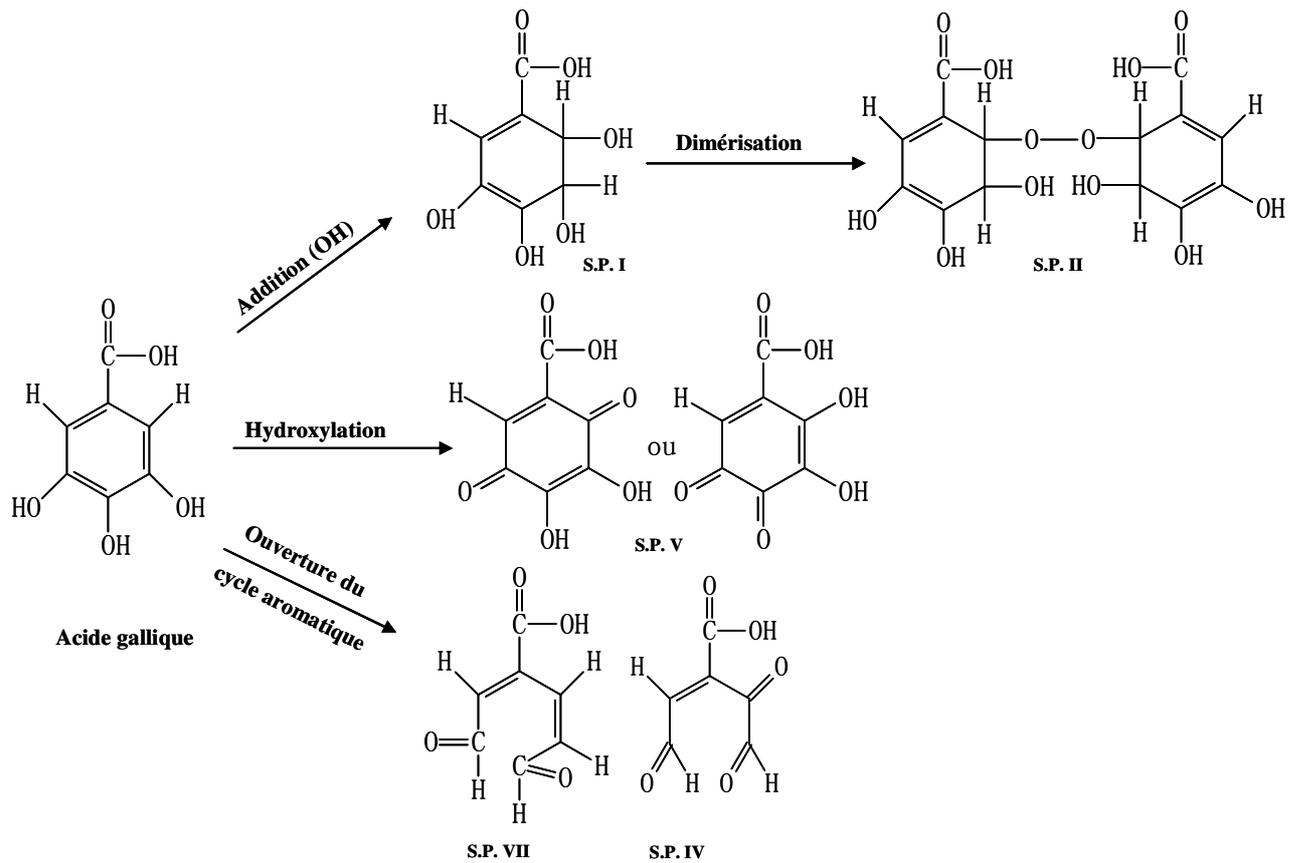


Schéma V.2. : Schéma réactionnel de la dégradation d'acide gallique en absence de dioxygène dissous

En absence de dioxygène dissous, le mécanisme de la dégradation de l'acide gallique pourrait conduire à des réactions de dimérisations. Des sous produits hydroxylés peuvent aussi être formés. Enfin l'ouverture du cycle aromatique constituerait les étapes suivantes.

V.3. Effet de différents paramètres en absence d'oxydant

V.3.1. Effet de la concentration initiale en acide gallique

D'après la figure ci-dessous, l'augmentation de la concentration initiale en acide gallique à traiter par faisceau d'électrons, entraîne une diminution de son taux d'abattement pour les différentes doses absorbées.

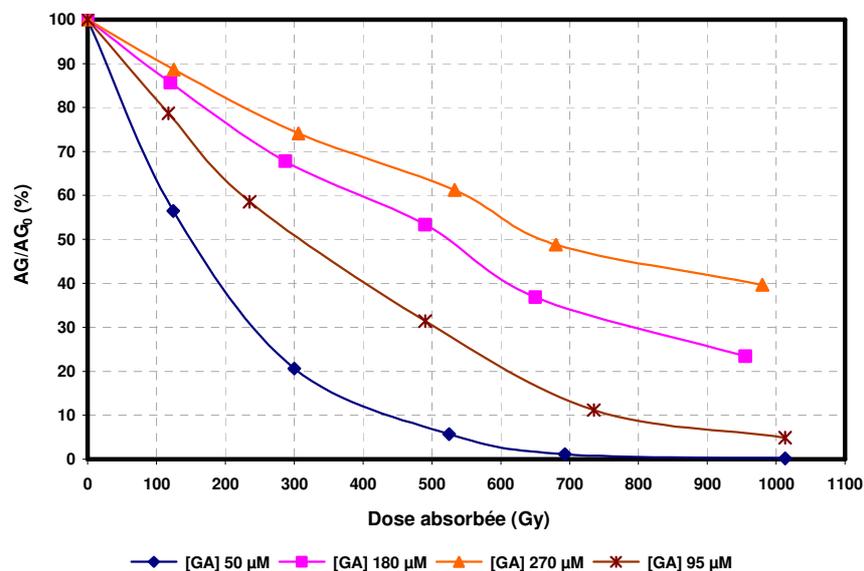


Figure V.15. : Élimination de l'acide gallique par irradiation par F.É. (effet de la concentration initiale)
 $[O_2]_i$ dissous = $244 \pm 13 \mu\text{M}$; $pH_i = 4,2 \pm 0,05$

Il est ainsi visible sur la figure V.15. que le meilleur abattement d'acide gallique a été obtenu pour la concentration en acide gallique la plus faible (50 µM). Lorsque la concentration initiale en acide gallique augmente, il est donc nécessaire d'augmenter la dose d'irradiation pour obtenir une élimination totale. Ceci est en accord avec les résultats obtenus lors de la dégradation photocatalytique de différentes concentrations d'acide gallique (Quici et Litter, 2009). Cette observation a également été faite dans le système d'oxydation par faisceau d'électrons d'autres composés (Criquet et Karpel Vel Leitner, 2012 ; Pellizzari, 2005).

Tableau V.14. : Valeurs des paramètres d'élimination de l'acide gallique

Système	G_{value} à 200 Gy ($\mu\text{mol/J}$)	k (Gy^{-1})	R^2	$D_{90\%}$ (Gy)
F. É. seul/[AG] _i 50 µM	0,145	0,0062	0,99	430
F. É. seul/[AG] _i 95 µM	0,173	0,0029	0,98	760
F. É. seul/[AG] _i 180	0,214	0,0015	0,99	1530
F. É. seul/[AG] _i 270 µM	0,24	0,001	0,99	2300

Ainsi, la constante de dose (k) en Gy^{-1} augmente avec la diminution de la concentration initiale en acide gallique. Néanmoins la quantité d'acide gallique éliminée pour une même dose absorbée (G_{200}) est plus importante pour les fortes concentrations initiales en acide gallique, l'élimination de 90 % d'acide gallique pour une concentration initiale de $50 \mu\text{M}$ nécessite une dose absorbée d'environ 400 Gy, alors que cette dose passe à 2300 Gy pour obtenir la même pourcentage d'élimination d'acide gallique avec une concentration initiale en acide gallique de $270 \mu\text{M}$ (tableau V.14.).

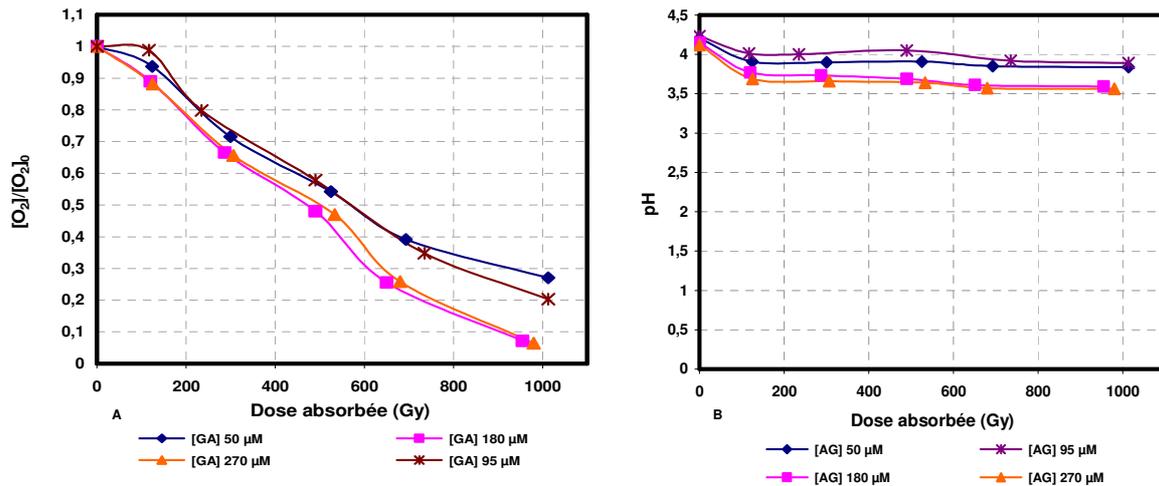


Figure V.16. : Évolution du taux de dioxygène dissous et du pH

D'après les résultats obtenus concernant les mesures de pH et de dioxygène dissous, nous remarquons que pour les concentrations en acide gallique de $50 \mu\text{M}$ et $95 \mu\text{M}$ la consommation en dioxygène dissous est moindre qu'avec des concentrations fortes en acide gallique. Ceci est lié au fait que le rendement radiolytique est plus important pour les concentrations en acide gallique de $180 \mu\text{M}$ et $270 \mu\text{M}$. La même observation peut être faite pour le pH. L'acidification des milieux pour les concentrations en acide gallique les plus importantes (180 et $270 \mu\text{M}$) a été la plus forte (figure V.16.).

V.3.2. Effet du pH en absence d'oxydant

L'impact du pH initial de la solution d'acide gallique a également été étudié. L'acide gallique, comme il a déjà été mentionné (chapitre I, § I.8.3.), contient deux types de sites ionisables : le groupe carboxylate avec un pK_a de $4,4$ et trois groupes phénoliques (hydroxyle), qui possèdent des pK_a de $8,45$; $10,05$ et $11,3$ (figure incluse V.17.). Des solutions de pH initiaux de $2,5$; $4,2$ (pH libre) et $6,1$ ont été traitées par faisceau d'électrons en absence d'oxydant.

D'après la figure V.17., la dégradation de l'acide gallique est légèrement plus importante pour le pH initial de 4,2 pour lequel l'acide gallique se présente en solution à la fois sous sa forme protonnée et sous sa forme déprotonnée (tableau V.15.).

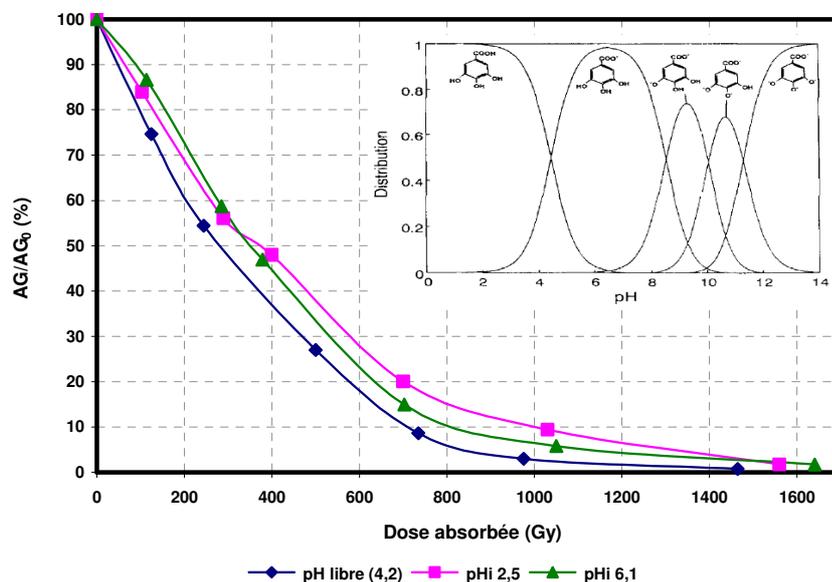
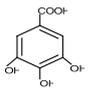
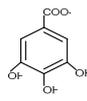
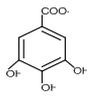
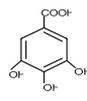


Figure V.17. : Élimination de l'acide gallique par irradiation par F.É. (effet du pH), figure incluse extraite de Fukushima et al., 1995

$$[AG]_i = 88 \pm 4 \mu\text{M}, [O_2]_i \text{ dissous} = 237 \pm 12 \mu\text{M}$$

À un pH initial de 2,5 ; l'acide gallique se trouve dans la solution à 100 % sous sa forme protonnée et son abattement est le plus faible, alors que, à pH 6,1 ; la majorité du groupe carboxylique est déprotonnée. Dwibedy et al. (1999), ont trouvé que la constante cinétique de la réaction du radical $\cdot\text{OH}$ avec l'acide gallique est de $1,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 6,8 ; alors qu'à pH 0 cette constante est de $6,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nos résultats tendent à montrer que l'élimination d'acide gallique est indépendante du pH, ce qui est en accord avec les résultats de Quici et al., 2008 et Gimeno et al., 2007 (pour les pH de 3,5 ; 5,5 et 8).

Tableau V.15. : Valeurs des paramètres d'élimination de l'acide gallique (AG)

pH	2,5	6,1	4,2
Forme	 100 %	 100 %	 50 %,  50 %
G_{200} ($\mu\text{mol/J}$)	0,155	0,136	0,197
$D_{90\%}$ (Gy)	1000	810	710

Les rendements radiolytiques à 200 Gy en $\mu\text{mol/J}$ ainsi que la dose nécessaire pour éliminer 90 % d'acide gallique sous ces différentes conditions de pH, sont présentés dans le tableau V.15.

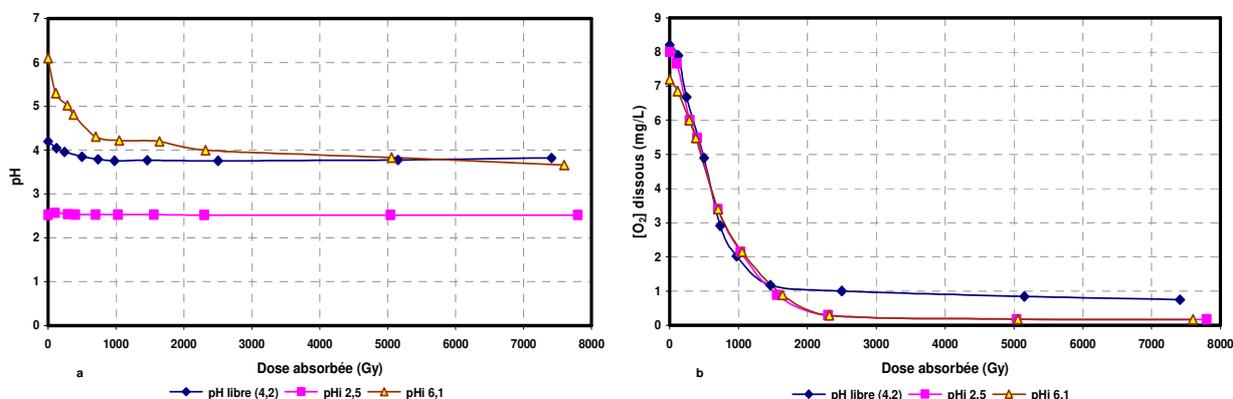


Figure V.18. : Évolution du pH (a) et de la concentration en dioxygène dissous (b)

La figure V.18. (a) montre que pour les pH de 4,2 et 6,1, l'élimination de l'acide gallique est suivie par une diminution du pH. À partir d'une dose absorbée de 1500 Gy les allures des courbes pour les pH 4,2 et 6,1 sont similaires. En revanche, la courbe du pH initial de 2,5 ne varie pas pendant l'élimination d'acide gallique. Le fait de faire varier le pH initial de la solution d'acide gallique n'a pas d'impact sur l'élimination de dioxygène dissous (figure V.18. b.). Plus de 89 % de la concentration initiale en dioxygène dissous a été éliminé à partir d'une dose absorbée d'environ 1600 Gy.

Tableau V.16. : Valeurs de pourcentage de minéralisation d'acide gallique pour les différentes pH*

Dose (Gy)	Minéralisation (%)			
	700	2300	5000	7500
pH libre, 4,2	16	30	36	40
pH 2,5	11	23	31	38
pH 6,1	18	25	29	30

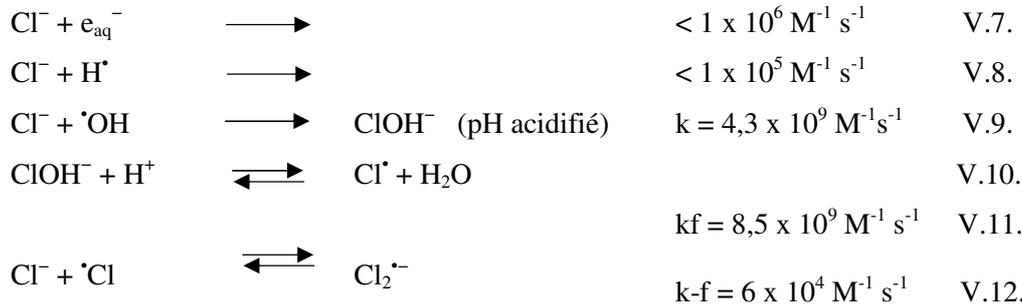
* [COD]_i ≈ 7,6 mg C/L

Les pourcentages de minéralisation d'acide gallique pour les différents pH appliqués, sont représentés dans le tableau V.16. On peut donc conclure que l'élimination du carbone organique est restée plus favorisée pour un pH libre (pH = 4,2).

V.3.3. Effet des ions chlorure en absence d'oxydant

L'impact de différentes concentrations en ion chlorure sur l'élimination de l'acide gallique par faisceau d'électrons a été étudié. En effet, dans un milieu acidifié l'action du radical $\cdot\text{OH}$ sur l'ion Cl^- , forme le radical $\text{Cl}\cdot$ qui est en équilibre avec le radical anion ($\text{Cl}_2^{\cdot-}$). Les

réactions suivantes peuvent être produites lors de la radiolyse de l'eau en présence d'ion chlorure :



Comme présenté ci-dessus, la réactivité d'espèces réductrices (e_{aq}^- et H^\bullet) avec l'ion Cl^- est faible. L'ion Cl^- ne peut donc pas détourner des réactions qui se font de préférence avec l'électron hydraté, comme par exemple la réaction d'électron hydraté avec l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou le peroxyde d'hydrogène. Néanmoins, en présence d'ion Cl^- , le radical $\bullet\text{OH}$ réagit de préférence avec l'acide gallique.

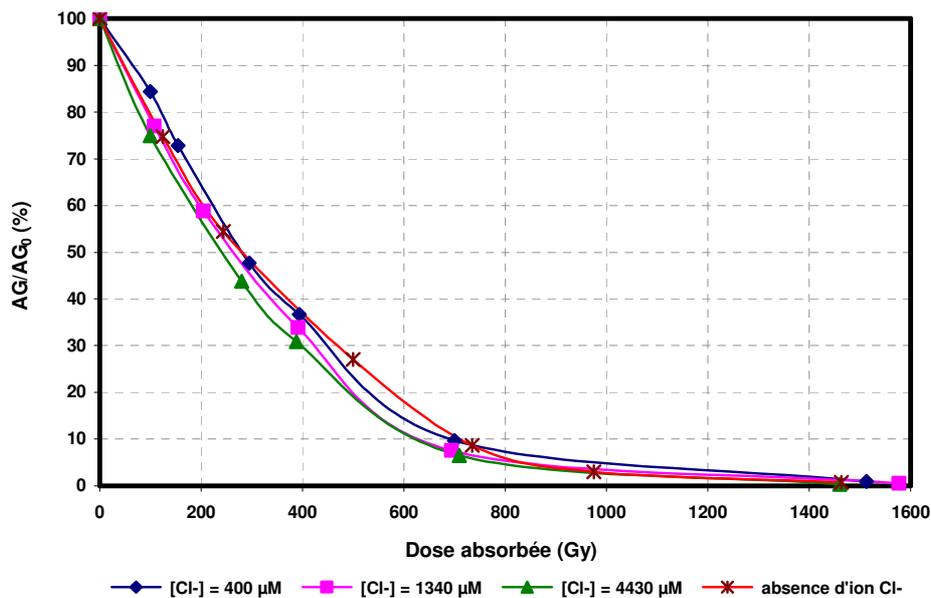


Figure V.19. : Élimination de l'acide gallique par irradiation par F.É. (effet des ions chlorure)
 $[AG]_i = 98 \pm 0,4 \mu\text{M}$, $[O_2]_i \text{ dissous} = 230 \pm 4 \mu\text{M}$; $pH_i = 4,15 \pm 0,05$

Trois fortes concentrations initiales en ions Cl^- (0,4 ; 1,34 et 4,43 mM) ont été introduites dans la solution d'acide gallique à ($pH_i \approx 4$). Les résultats obtenus (figure V.19.), révèlent d'une manière concrète l'absence d'effet sur l'élimination de l'acide gallique (même si le milieu est acidifié). L'absence d'inhibition ou d'accélération de la réaction indique que la production des radicaux $\text{Cl}^\bullet/\text{Cl}_2^{\bullet-}$ serait donc faible dans nos conditions expérimentales.

Notons de plus que la constante cinétique des radicaux $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ sur l'acide gallique n'est pas disponible dans la littérature, mais que la réactivité sur l'acide 4-hydroxybenzoïque (AB) est faible ($k_{\text{Cl}_2^{\cdot-}/\text{AB}} = 1,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Neta et al., 1988).

L'analyse par chromatographie ionique (C. I.) pour toutes les concentrations en ions chlorure avant et pendant l'irradiation d'acide gallique a été effectuée et n'a pas montré d'évolution significative des ions chlorure présents dans la solution irradiée. La dégradation d'acide gallique pour les différentes concentrations en ion chlorure est suivie par la diminution du pH et du dioxygène dissous.

V.4. Conclusion partielle

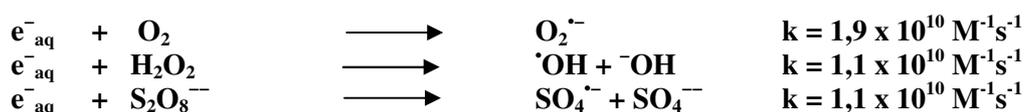
Au terme de ce dernier chapitre, nous avons montré que l'acide gallique est totalement éliminé par faisceau d'électrons, pour une dose de 1500 Gy. L'étude de l'influence du couplage du système d'irradiation avec un oxydant ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, H_2O_2) a été réalisée. Ce couplage a un effet bénéfique de gain de dose pour traiter l'acide gallique ou le minéraliser. Cet effet a été plus favorisé par les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ que par le peroxyde d'hydrogène. L'élimination de 90 % d'acide gallique en absence d'oxydant requiert une dose de 720 Gy alors qu'en couplant le système avec l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ une réduction de cette dose d'environ 64 % a été trouvée, soit 260 Gy requis en présence d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$. Pour une dose unique le rendement radiolytique (G_{value}) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en acide gallique. La présence d'ion chlorure dans le système d'oxydation d'acide gallique n'a pas d'effet remarquable. Le dioxygène dissous est une espèce dont sa présence est indispensable lors de l'oxydation/minéralisation d'acide gallique. Enfin, ces résultats ont ainsi permis de proposer certains sous-produits issus de l'oxydation d'acide gallique par faisceau d'électrons.

**CONCLUSION GÉNÉRALE, DISCUSSION
ET PERSPECTIVES**

Les recherches réalisées au cours de cette thèse ont permis d'accéder à des connaissances intéressantes concernant la possibilité de la dépollution des eaux contenant des polluants organiques, par un des procédés innovants d'oxydation avancés, à savoir l'irradiation par faisceaux d'électrons (F.È.). Ce procédé est basé sur la formation simultanée d'une quantité quasiment égale d'espèces actives oxydantes comme le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) et réductrices comme l'électron hydraté (e_{aq}^-) lors de la pénétration de rayonnements intenses en énergie dans une solution aqueuse à traiter. Cette pénétration conduit à la radiolyse de l'eau :

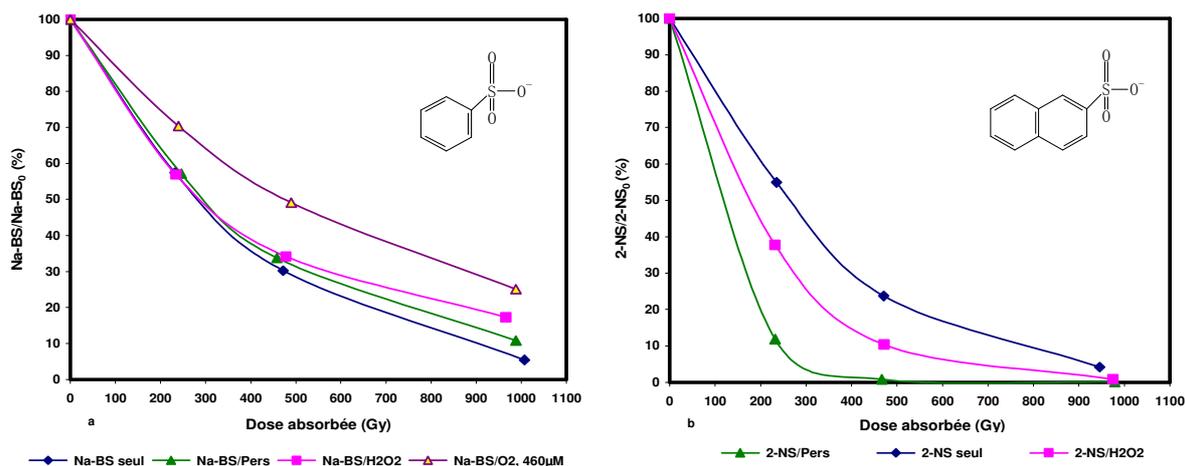


À cet égard, nous nous sommes fixés comme objectif, l'étude de la dégradation et de la minéralisation du benzènesulfonate (Na-BS) et naphthalènesulfonate (2-NS) de sodium ainsi que de l'acide gallique (AG). En effet, la présence de ces polluants organiques dans certains milieux aqueux a été démontrée. Notre étude comporte aussi d'autres objectifs qui sont axés sur l'amélioration de l'efficacité de ce procédé d'oxydation par l'ajout d'ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ou de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ces ajouts génèrent d'une part le radical sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) ou conduisent à l'augmentation de la concentration en radical hydroxyle par le détournement de l'action de l'électron hydraté avec le dioxygène dissous vers ces oxydants, comme indiqué par les réactions suivantes :



Cette étude avait aussi pour objectif de compléter les perspectives proposées lors de travaux précédents effectués au laboratoire.

Dans les conditions opératoires appliquées, la dégradation de 90 % de 2-NS et Na-BS a été observée pour une dose absorbée d'environ 0,7 et 0,85 kGy, respectivement, par irradiation par faisceau d'électrons en absence d'oxydant. Néanmoins, les rendements radiolytiques (G_{value} en $\mu\text{mol/J}$) calculés en présence ou non d'oxydant pour le 2-NS sont plus élevés que ceux du Na-BS. C'est-à-dire que pour des mêmes conditions opératoires, l'élimination de 2-NS est plus rapide que l'élimination de Na-BS. Cette observation est cohérente avec la constante cinétique de l'action du radical hydroxyle sur le 2-NS* ($k_{\cdot\text{OH}/1\text{-NS}} = 6,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) qui est plus élevée que celle sur le Na-BS ($k_{\cdot\text{OH}/\text{Na-BS}} = 4,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), figures et tableau ci-dessous.



Dégradation par F.É. du Na-BS (a) et du 2-NS (b)

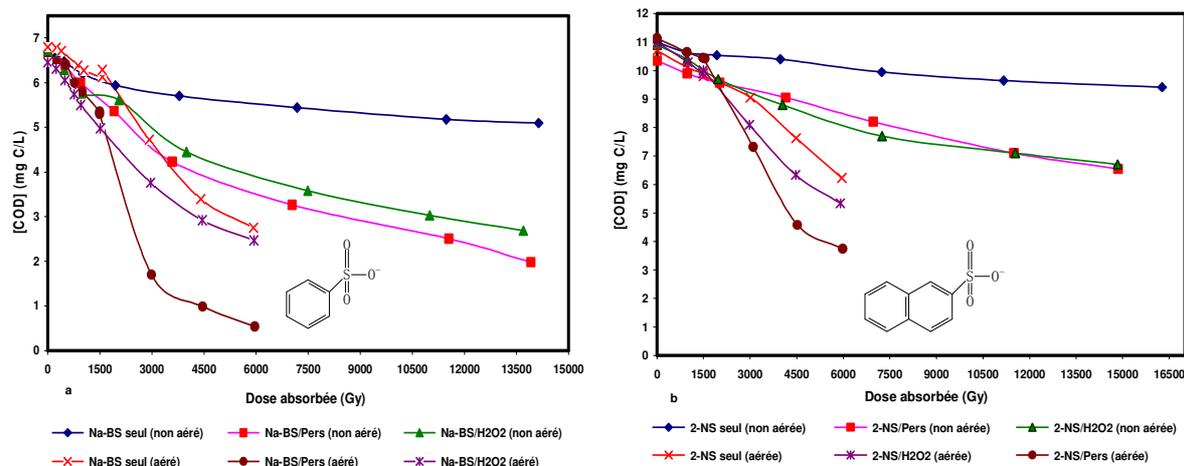
$[2\text{-NS}]_i \approx 89 \mu\text{M}$; $[\text{Na-BS}]_i \approx 93 \mu\text{M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_i \approx 960 \mu\text{M}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i \approx 810 \mu\text{M}$; $\text{pH}_i \approx 5,3$; $[\text{O}_2]_i \approx 7,7 \text{ mg/L}$

Valeurs des paramètres d'élimination du Na-BS et du 2-NS

Système	Na-BS			2-NS		
	G_{value} à 200 Gy ($\mu\text{mol/J}$)	k (Gy^{-1})	$D_{90\%}$ (Gy)	G_{value} à 200 Gy ($\mu\text{mol/J}$)	k (Gy^{-1})	$D_{90\%}$ (Gy)
F. É. seul	0,188	0,0028	850	0,22	0,0033	700
F. É./H_2O_2	0,175	0,0019	1210	0,31	0,0048	480
F. É./$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0,18	0,0023	1050	0,4	0,0084	270
O_2 pur, 460 μM	0,126	0,0014	1650			

Il apparaît d'une manière claire que le couplage F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ qui génère le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est plus efficace et plus adapté que le couplage F.É./ H_2O_2 qui augmente la concentration du radical OH^{\bullet} envers l'élimination de 2-NS. Par contre, le cas contraire peut être observé pour l'élimination de Na-BS (tableau ci-dessus), mais l'effet reste peu significatif. En effet, l'ajout d'oxydant au cours de l'irradiation du Na-BS n'introduit pas une amélioration remarquable sur son oxydation. Par ailleurs, l'introduction de dioxygène dans la solution de Na-BS a conduit à une diminution de l'efficacité d'élimination. Nous avons pu en conclure que l'électron hydraté pourrait avoir une action non négligeable sur le Na-BS ($k_{\text{e}_{\text{aq}}^-/\text{Na-BS}} = 4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) dans les conditions normales d'irradiation. Ceci pourrait également expliquer le faible intérêt de l'ajout d'oxydants qui piègeraient cette entité active. Toutefois, cette réactivité de l'électron hydraté avec le Na-BS reste à déterminer en piégeant les autres espèces réactives (OH^{\bullet}).

En ce qui concerne la minéralisation, l'addition d'ion $S_2O_8^{--}$ reste le couplage le plus favorable pour éliminer le carbone organique. Les figures ci-dessous, montrent que l'ajout d'oxydant diminue fortement la concentration en carbone organique. Grâce à cette étude, nous avons montré pour la première fois que le couplage d'oxydants avec le F.É. en introduisant successivement le dioxygène dissous pour chaque fraction de dose de 1,5 kGy a un effet très bénéfique et avantageux sur la réduction du carbone organique ainsi que sur le gain en dose appliquée. Cet effet bénéfique est plus important pour l'ion persulfate que pour le peroxyde d'hydrogène.



Évolution de la concentration en carbone organique, (a) $[COD]_i \approx 6,7 \text{ mg/L}$; (b) $[COD]_i \approx 10,7 \text{ mg/L}$

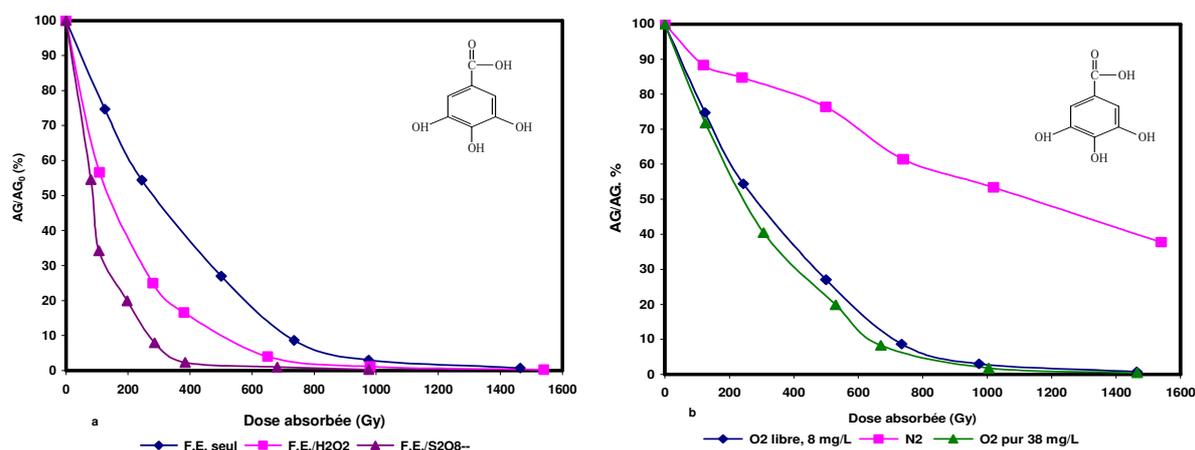
Puisque la charge en carbone organique pour le composé 2-NS est plus élevée que celle du Na-BS, l'élimination de carbone organique se produit donc pour des doses d'irradiation plus faibles pour le Na-BS.

La minéralisation du carbone s'accompagne de la libération d'ion sulfate. En absence d'oxydant, pour le Na-BS et le 2-NS, une concentration en carbone organique minéralisée de 93 et 85 μM est suivie par la minéralisation du soufre (formation d'ion sulfate) de 58 et 48 μM respectivement. Cette formation est donc favorisée en présence de peroxyde d'hydrogène. Des sous-produits organiques d'oxydation du 2-NS ont pu être identifiés par analyse CL/SM. Nos travaux ont mis en évidence que les mécanismes d'oxydation radicalaire peuvent conduire à des réactions d'hydroxylation et d'ouverture du cycle aromatique avant l'étape de désulfonation. L'étude n'a pas permis de distinguer de sous-produits formés en présence des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ (système F.É./ $S_2O_8^{--}$).

L'étude de l'effet de la présence des constituants inorganiques sur la dégradation du 2-NS a montré que les ions présents dans l'eau de distribution (effet matrice) n'ont pas d'effet

inhibiteur important sur sa dégradation. Les différentes concentrations en ion NO_3^- et en ion Br^- étudiées individuellement ont un effet qui peut être négligé sur la dégradation par le F.È. du 2-NS. En revanche, la présence d'une forte concentration de ces ions inhibe le système de dégradation de 2-NS. En effet, la réaction entre l'électron hydraté et l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ ou le peroxyde d'hydrogène peut être détournée vers ces ions (NO_3^- , Br^-). Cet effet est favorisé pour l'ion Br^- . Aucun effet de l'addition des ions HCO_3^- sur la dégradation du 2-NS en présence d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ n'a été observé.

Au regard de l'élimination d'acide gallique, même si la constante cinétique de réaction du radical hydroxyle avec l'acide gallique ($k_{\bullet\text{OH}/\text{AG}} = 1,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est plus élevée que celle du radical sulfate ($k_{\text{SO}_4\bullet-/ \text{AG}} = 6,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), la génération de ce dernier par le couplage $\text{S}_2\text{O}_8^{--}/\text{F.È.}$ montre un grand potentiel d'élimination de cet acide carboxylique par rapport au couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{F.È.}$ Une dose d'environ 0,725 kGy a été requise pour 90 % d'élimination de l'acide gallique en absence d'oxydant. Alors que, en présence de peroxyde d'hydrogène et d'ion persulfate, cette dose diminue à 0,5 et 0,265 kGy respectivement (figure a ci-dessous). Le rendement radiolytique (G_{value}) d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en acide gallique. Cela conduit néanmoins à la nécessité d'augmenter la dose appliquée.

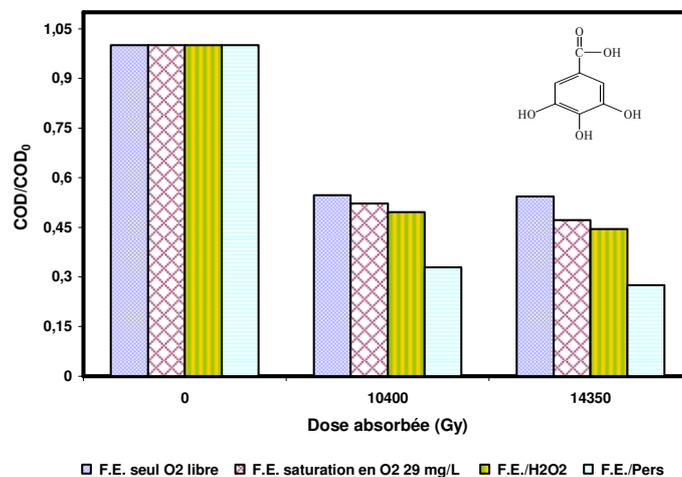


Dégradation par F.È. d'AG (a : effet d'oxydant ; b : effet de dioxygène dissous)

$[\text{AG}]_i \approx 89 \mu\text{M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_i \approx 920 \mu\text{M}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{--}]_i \approx 900 \mu\text{M}$; $\text{pH}_i \approx 4,2$; $[\text{O}_2]_i \approx 7,9 \text{ mg/L}$ (a), 0 ; 8 ; 38 mg/L (b)

L'oxydation de l'acide gallique nécessite la présence de dioxygène dissous dans la solution à traiter. Dans le cas contraire le radical $\bullet\text{OH}$ peut être piégé par l'électron hydraté ($k_{e^-_{\text{aq}}/\bullet\text{OH}} = 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, figure b, ci-dessus). L'addition d'ion chlorure dans la solution d'acide gallique

en absence d'oxydant n'entraîne pas d'effet inhibiteur pour l'oxydation d'acide gallique ($k_{Cl^-/\cdot OH} = 4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). En effet, à cet égard l'ion Cl^- ne constitue pas de compétiteur par son action avec le radical hydroxyle.



Évolution de la concentration en carbone organique, [COD]; $\approx 7,3 \text{ mg/L}$

Dans le cas de la minéralisation de l'acide gallique, le couplage avec l'oxydant améliore le processus de la minéralisation par rapport à l'absence d'oxydant (figure ci-dessus). La minéralisation pour une dose absorbée de 14,35 kGy pour les systèmes F.È. seul, F.È./H₂O₂ et F.È./S₂O₈²⁻ est de 46 ; 56 et 73 % respectivement.

Nos résultats soulignent l'importance du rôle du dioxygène dissous dans ce procédé vis-à-vis de la minéralisation du carbone organique par la formation des radicaux organiques (ROO[•]) qui jouent un rôle intermédiaire important dans le mécanisme de la minéralisation du carbone organique. Les courbes de minéralisation de ces composés obtenues en présence ou non de peroxyde d'hydrogène, semblent atteindre un palier. Une telle observation n'a pas été faite dans le cas du couplage F.È./S₂O₈²⁻ générateur du radical SO₄^{•-}.

Les sous-produits d'AG détectés en présence ou absence du radical SO₄^{•-}, sont identiques. Nous n'avons ainsi pas pu mettre en évidence la réactivité particulière de ce radical avec les acides carboxyliques. Néanmoins, des sous-produits différents sont détectés lors de l'oxydation d'AG en présence ou en absence de dioxygène dissous. Les mécanismes de la dégradation de ces composés suggèrent en général l'hydroxylation, l'addition, l'ouverture de cycle aromatique et la décarboxylation. En absence de dioxygène dissous des réactions de dimérisation ont été démontrées.

En terme de consommation énergétique, nous avons pu calculer^{**},^{***} les énergies nécessaires pour éliminer/minéraliser ces polluants. Les tableaux ci-dessous montrent les énergies

consommées pour minéraliser ou éliminer 90 % de composé pour les différents systèmes appliqués. Le coût de peroxyde d'hydrogène et d'ion persulfate n'est pas considéré dans le calcul.

Valeurs de consommation énergétique pour éliminer 90 % des composés étudiés

2-NS	F.É.	É. 90% (kWh/m ³)	Na-BS	F.É.	É. 90% (kWh/m ³)	AG	F.É.	É. 90% (kWh/m ³)
	Seul	0,233		Na-BS	Seul		0,28	AG
H ₂ O ₂	0,16	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	0,4	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	0,166	
S ₂ O ₈ ²⁻	0,09	S ₂ O ₈ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻	0,35	S ₂ O ₈ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻	0,09	

Valeurs de consommation énergétique en fonction de la minéralisation des composés étudiés

2-NS	Système	non aéré à 5 kWh/m ³	aéré (multi- passages) à 2 kWh/m ³	Na-BS	non aéré à 4 kWh/m ³	aéré (multi- passages) à 2 kWh/m ³	AG	non aéré à 4,8 kWh/m ³
	F.É.	Minéralisation (%)	Minéralisation (%)		Minéralisation (%)	Minéralisation (%)		Minéralisation (%)
Seul	14	41	22	60	46			
H ₂ O ₂	37	51	57	62	56			
S ₂ O ₈ ²⁻	38	66	63	92	73			

À titre d'exemple, l'irradiation par faisceau d'électrons seul consomme 0,233 kWh/m³ pour l'élimination de 90 % de 2-NS, alors qu'en introduisant l'ion persulfate cette consommation énergétique diminue à 0,09 kWh/m³, soit 62 % de réduction en énergie. À souligner qu'on a pris en compte uniquement la consommation énergétique de l'accélérateur d'électrons. Ce gain d'énergie permet de contrebalancer les coûts d'utilisation de l'ion persulfate. En revanche, les consommations énergétiques pourront évidemment être modifiées lors de l'application de ce procédé aux effluents chargés en matière organique, composés inorganiques,...

PERSPECTIVES

En termes de perspectives, nous pouvons anticiper des progrès futurs dans le domaine de l'application des faisceaux d'électrons pour le traitement des eaux urbaines ou industrielles. Cette application peut aussi être favorisée par le couplage d'oxydants avec les faisceaux d'électrons. L'action de l'électron hydraté seul n'a pas été abordée dans cette étude, il serait donc intéressant d'étudier la réactivité des électrons hydratés envers ces polluants organiques, en piégeant les radicaux hydroxyle et le dioxygène dissous. Même si les résultats obtenus lors de l'identification des sous-produits contribuent à des connaissances fondamentales sur les voies d'oxydation et les sous-produits primaires formés, il semble évident que la répétition de certaines expériences en appliquant des fortes doses serait souhaitable. Cela nécessite aussi la mise en œuvre de méthodes analytiques complémentaires d'identification des sous-produits. Le rôle du groupement sulfonate (attracteur d'électron) et l'effet de l'irradiation sur la dégradation des composés sulfonés par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (2-NS et Na-BS) doivent aussi être élucidés. L'étude de la toxicité des sous-produits formés à chaque fraction de dose absorbée mérite d'être réalisée.

La réalisation des expériences supplémentaires de la dégradation et minéralisation de ces composés organiques aurait aussi un intérêt dans des effluents issus de l'activité industrielle ou urbaine.

* valeur a été déterminée pour 1-naphthalénesulfonate de sodium

** le prix moyen d'électricité (2011) en euros TTC est de 0,1276 €/1 kWh (source : Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du logement, www.developpement-durable.gouv.fr/-energie-et-climat).

*** Pour en savoir plus sur le calcul (annexe II)

ANNEXES

ANNEXE I : Produits chimiques utilisés

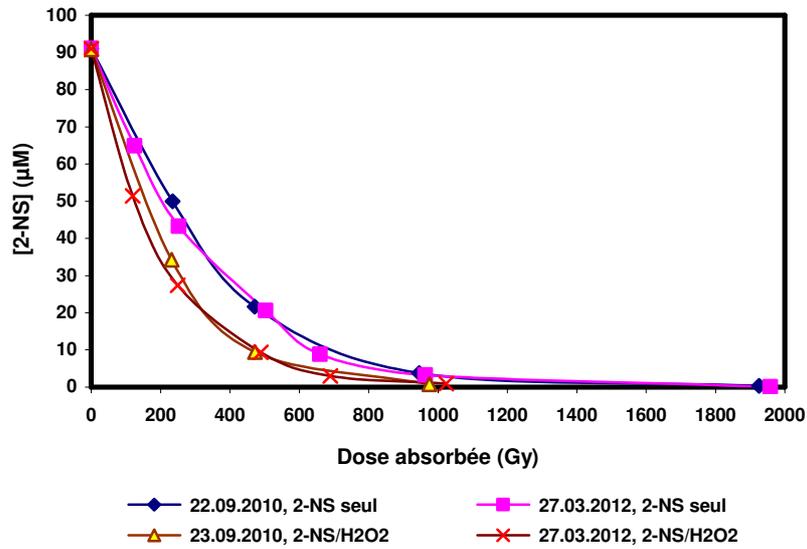
	No. de CAS	Produit	Formule brute	Pureté	Fournisseur
1	1310-73-2	Hydroxyde de sodium	NaOH	99 %	Riedel-de Haën
2	7775-27-1	Persulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₈	> 99 %	Carlo Erba
3	9066-91-5	Acide orthophosphorique	H ₃ PO ₄	85 %	Carlo Erba
4	7772-98-7	Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃	99 %	Carlo Erba
5	64-19-7	Acide Acétique	CH ₃ COOH	96 %	Carlo Erba
6	7647-01-0	Acide hydrochlorique	HCl	37 %	Carlo Erba
7	67-56-1	Méthanol	CH ₃ OH	CLHP	Carlo Erba
8	33864-99-2	Bleu d'alcan 8GX	C ₅₆ H ₆₈ Cl ₄ CuN ₁₆ S ₄	> 98 %	Acros Organic
9	7681-11-0	Iodure de potassium	KI	99 %	Acros Organic
10	8007-30-5	Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	30 %	Fluka
11	7757-82-6	Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	≥ 99 %	Merck
12	7764-93-9	Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	> 95 %	Fischer
13	7550-45-0	Chlorure de titan (IV)	TiCl ₄	99,9 %	Sigma-Aldrich
14	12054-85-2	Heptamolybdate d'ammonium tetrahydrate	H ₂₄ Mo ₇ N ₆ O ₂₄ ·4H ₂ O	99,9 %	Sigma-Aldrich
15	532-02-5	Sodium-2-naphthalènesulfonate	C ₁₀ H ₇ NaO ₃ S	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
16	515-42-4	Sodium Benzènesulfonate	C ₆ H ₅ SO ₃ Na	97 %	Sigma-Aldrich
17	7647-15-6	Bromure de sodium	NaBr	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
18	7647-14-5	Chlorure de sodium	NaCl	99,8 %	Sigma-Aldrich
19	7757-83-7	Sulfite de sodium	Na ₂ SO ₃	> 98 %	Sigma-Aldrich
20	7631-99-4	Nitrate de sodium	NaNO ₃	99 %	Acros
21	7632-00-0	Nitrite de sodium	NaNO ₂	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
22	149-91-7	Acide Gallique	C ₇ H ₆ O ₅	98 %	Sigma-Aldrich
23	144-55-8	Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	99 %	Sigma-Aldrich
24	7601-90-3	Acide perchlorique	HClO ₄	70 %	Sigma-Aldrich

ANNEXE II : Calcul de la consommation énergétique et coût

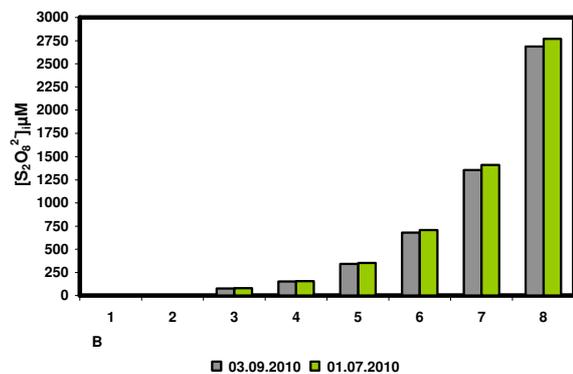
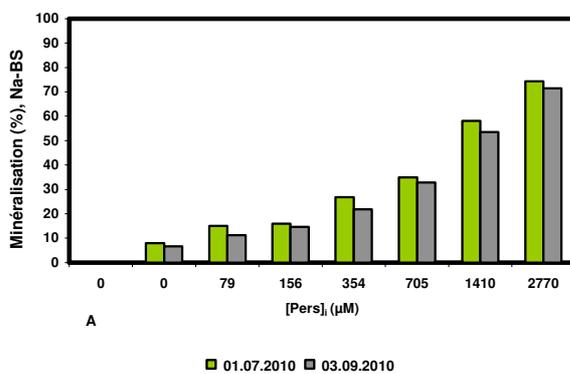
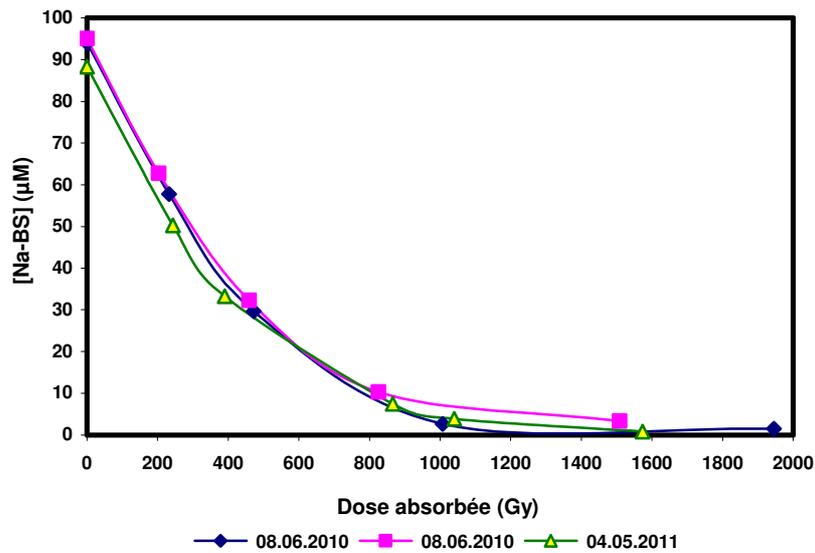
L'unité SI de dose absorbée est le Gray (Joule/kg). La dose absorbée (Gy) est exprimée en termes de consommation électrique en unités de kWh (kilo Watt heure) par m³ traité, cela devient plus facile à manipuler pour les évaluations économiques. Du fait que 1 Wh est égal à 3600 joules et, par définition, 1 Gy est égal à 1 joule/kg Wh, étant donné que la densité de l'eau est égal à 1, nous pouvons obtenir que 1 kGy = 0,278 kWh/m³. Il est important de souligner les quantités de facteur de puissance qui est dans notre installation égale à 0,8. Enfin, nous avons obtenu que 1 kGy soit égal à 0,333 kWh/m³. En se basant sur cette conversion, une comparaison économique entre les traitements de l'eau par irradiation par faisceau d'électrons et d'autres POAs peut être possible. Dans ces études, nous ne considérons pas les deux coûts (le coût d'opération et le coût du capital). Nous ne prenons en considération que le coût de l'opération.

ANNEXE III : Reproductibilité des expériences

Reproductibilité du 2-NS

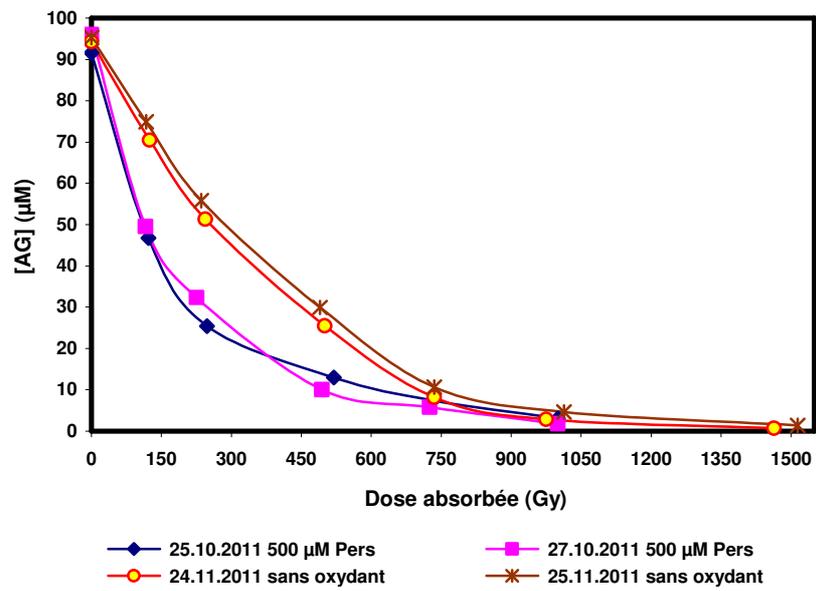


Reproductibilité du Na-BS



A et B : À 4 kGy

Reproductibilité d'AG



**RÉCAPITULATIF DES RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

- Advanced Photochemical Processes Handbook (1998).** EPA/625/R-98/004.
- Alonso, M. C., Barcelo, D. (2000).** Stability of sulfonated derivatives of benzène and naphthalène on disposable solid-phase extraction pre-columns and in an aqueous matrix. *Journal of Chromatography A*, 889, 231–244.
- Alonso, M. C., Pocurull, E., Marcé, R. M., Borrull, F., Barcelò, D. (2002).** Monitoring of aromatic monosulfonic acids in coastal waters by ion-pair liquid chromatography followed by electrospray–mass spectrometric detection. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 21, No. 10, 2059–2066.
- Andreozzi R., Caprio V., Isola A. and Marotta R. (1999).** Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Anipsitakis, G. P. and Dionysiou, D. D. (2003).** Degradation of organic contaminants with sulfate radicals generated by peroxymonosulfate with cobalt. *Environmental Science and Technology* 37, 4790-4797.
- Anselmi, G., Lignola, P. G., Raitano, C., Volpicelli, G. (1985).** Ozone absorption with reaction in benzenesulfonic acid aqueous solutions. *Chemical Engineering Science* Vol. 40. No. 7, 1033-1040.
- Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Gursoy, B. H., & Tureli, G. (2009).** H₂O₂/UV-C treatment of the commercially important aryl sulfonates H-, K-, J-acid and Para base: Assessment of photo degradation kinetics and products. *Chemosphere* 76, 587–594.
- Ash, M., and Ash, I. (1991).** Concise encyclopedia of industrial chemical additives, Edward Arnold, London P. 859.
- Ayranci, E., Duman, O. (2010).** Structural effects on the interactions of benzène and naphthalène sulfonate with activated carbon cloth during adsorption from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 156, 70-76.
- Azizi, S., Sehili, T. et Djebbar, K. (2008).** Dégradation Photocatalytique de l'isoproturon en suspensions aqueuses du bioxyde de titane irradiée par UV: cinétique de dégradation, produits intermédiaire et mécanisme réactionnel. *Sciences & Techno. A – N°27 Volume-B*, pp. 17 -23.
- Bandala, E. R., Pelaez, M. A., Dionysiou, D. D., Gelover, S., Garcia, J. and Macias, D. (2007).** Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process. *J. of Photochemistry and Photobiology A* 186, 357-363.
- Banerjee, M. and Konar, R. S. (1984).** Comment on the paper: Polymerization of Acrylonitrile initiated by K₂S₂O₈-Fe(II) redox system. *J. Polymer Sci. Polymer Chem.* 22 : 1193–1195.
- Bartholomé, E., Bekert, E., Ellmann, H., Ley, H., Weigert, W. M., Weise, E. (1974)** (Editors) *Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry (Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie)*. Vol. 8 VCH, Weinheim.
- Bartholomé, E., Bekert, E., Ellmann, H., Ley, H., Weigert, W. M., Weise, E. (1979)** (Editors) *Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry (Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie)*. Vol. 17 VCH, Weinheim.
- Bartlett, P. D. and Cotman, J. D. (1949).** The kinetics of the decomposition of potassium persulfate in aqueous solutions of methanol. *J. of the Americ. Chem. Society* 71, 1419-1422.
- Basfar A. A., Fageeha O. I., Kunnummal N., Al-Ghamdi S., Chmielewski A. G., Licki J., Pawelec A., Tyimiński B., Zimek Z. (2008).** Electron beam flue gas treatment (EBFGT) technology for simultaneous removal of SO₂ and NO_x from combustion of liquid fuels. *Fuel*, 87, 1446–1452.
- Basfar, A. A., Abdel Rehim, F. (2002).** Disinfection of wastewater from a Riyadh Wastewater Treatment Plant with ionizing radiation. *Rad. Phy. and Chem.* 65 527–532.
- Baxendale, J. H. (1964).** Effects of oxygen and pH in the radiation in the radiation chemistry in aqueous solutions. *Radiat. Res. Suppl.* 4, 114.
- Belloni, J. (2011).** Historic landmarks in radiation chemistry since early observations by Marie Skłodowska-Curie and Pierre Curie. *NUKLEONIKA* ;56 (3):203–211.
- Beltràn, F. J., Encinar, J. M., Garacia-Araya, J. F. (1993).** Oxidation by ozone and chlorine dioxide of two distillery wastewater contaminants: Gallic acid and Ebicatchin. *Water res.* V. 27, 1023-1032.
- Beltràn, F. J., Garcia-Araya, J. F., Giraldez, I. (2006 B).** Gallic acid water ozonation using activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 63, 249–259.
- Beltràn, F. J., Gimeno O., Rivas F. J. and Carbajo M. (2006 A).** Photocatalytic ozonation of gallic acid in water. *J. Chem Technol Biotechnol* 81:1787–1796.

- Benítez, F. J., Real, F. J., Acero, J. L., Leal, A. I., Garcia A. (2005).** Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/H₂O₂ treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *J. of Hazardous Materials B126*, 31–39.
- Benkelberg, H-J., Warneck, P. (1995).** Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yields. *J. Phys. Chem.* 99, 5214-5221.
- Berlin, A. A. (1986).** Kinetics of radical-chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic compounds. *Kinet. Catal.* 27, 34–39.
- Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L. (1985).** Reactivity of HO₂/ O₂⁻ Radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.14, No.4.
- Boag, J. W. and Hart, E. J. (1963).** Absorption spectra in irradiated water and some solutions. *Nature*, 197, 45-47.
- Boles, J. S., Crerar, D. A., Grkwm, G., Key, T. C. (1988).** Aqueous thermal degradation of gallic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 52. pp. 341-344.
- Bonét-Maury, P., et Frilley, M. (1944).** La production d'eau oxygénée dans l'eau irradiée par les rayons X. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. Paris 218, 400–402.
- Bougie, S. and Dubé, J. S. (2007).** Oxydation des isomères de dichlorobenzène à l'aide du persulfate de sodium soumis à une activation thermique. *J. Environ. Eng. Sci.* 6 : 397–407.
- Boukari, S. O. B., Pellizzari, F., Karpel Vel Leitner, N. (2011).** Influence of persulfate ions on the removal of phenol in aqueous solution using electron beam irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 185, 844–851.
- Boye, B., Brillas, E., Buso, A., Farnia, G., Flox, C., Giomo, M., Sandona, G. (2006).** Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solutions. *Electrochimica Acta* 52, 256–262.
- Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sanchez, L., Peral, J., Domènech, X., Casado, J. (1998).** Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Envir.* 16, 31-42.
- Brown, R. A., Robinson, D. and Skladany, G. (2003).** Response to Naturally Occurring Organic Material: Permanganate versus Persulfate. *ConSoil*, Ghent Belgium.
- Burns, W. G. and Sims, H. E. (1981).** Effect of radiation type in water radiolysis. *J. of the Chem. Soc. Faraday Transactions* 1, 77, 2803-2813.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B. (1988).** Critical-Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen-Atoms and Hydroxyl Radicals ('OH/O') in Aqueous-Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513-886.
- Calderara, V., Jekel, M., Zaror, C. (2002).** Ozonation of 1-naphthalène, 1,5-naphthalène, and 3-nitrobenzène sulphonic acids in aqueous solutions. *Env. Tech.*, V. 23, 4 373-380.
- Calindo, C., Jacques, P., Kalt, A. (2000).** Photodegradation of the aminoazobenzène acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ comparative mechanistic and kinetic investigations. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 130:35–47.
- Carbajo, M., Beltrán, F. J., Medina, F., Gimeno, O., Rivas, F. J. (2006).** Catalytic ozonation of phenolic compounds. The case of gallic acid. *Applied Catalysis B: Environmental* 67, 177–186.
- Caregnato, P., David Gara, P. M., Bosio G. N., Gonzalez, M. C. (2008).** Theoretical and experimental investigation on the oxidation of gallic acid by sulfate radical anions. *J. Phys. Chem.* 112 (6), pp 1188–1194.
- Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D. (1997).** Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Water Res.* 31, 1985–1995.
- Chawla, O. P., Fessenden, R. W. (1975).** Electron spin resonance and pulse radiolysis studies of some reactions of SO₄⁻. *The Journal of Physical Chemistry*, 79 (24): 2693–2700.
- Chen, W. S. and Su, Y. C. (2012).** Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate. *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 921-927.
- Chen, Y. H., Chang, C. Y., Huang, S. F., Chiu, C. Y., Ji, D., Shang, N. C., Yu, Y. H., Chiang, P. C., Ku, Y., Chen, J. N. (2002).** Decomposition of 2-naphthalènesulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation. *Water res.* 36, 4144-4154.

- Chen, Y. H., Chang, C. Y., Huang, S. F., Shang, N. C., Chiu, C. Y., Yu, Y. H., Chiang, P. C., Shie, J. L., Chiou, C. S. (2005).** Decomposition of 2-naphthalènesulfonate in electroplating solution by ozonation with UV radiation. *J. Hazardous Materials B118*, 177-183.
- Chiou, C.-S. (2007).** Application of steel waste with UV/H₂O₂ to mineralize 2-Naphthalènesulfonate in aqueous solution, *Separation and Purification Technology* 55, 110-116.
- Chiou, C-S., Chang, C-F., Chang, C-Y., Chang, C-T., Li, Y-S. (2004).** Degradation of 2-Naphthalènesulfonate in aqueous solution by hydrogen peroxide in the presence of basic oxygen furnace slag. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, Vol. 35, 417-424.
- Chitose, N., Katsumura, Y., Domae, M., Zuo, Z. and Murakami, T. (1999).** Radiolysis of aqueous solutions with pulsed helium ion beams - 2. Yield of SO₄^{•-} formed by scavenging hydrated electron as a function of S₂O₈²⁻ concentration. *Radiation Physics and Chemistry* 54, 385-391.
- Chitose, N., Ueta, S., Seino, S. and Yamamoto, T. A. (2003).** Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. 1. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO₂ induced by UV, gamma-ray and electron beams. *Chemosphere* 50, 1007-1013.
- Chmielewski, A. G., Sun, Y., Licki, J., Pawelec, A., Witman, S., Zimek, Z. (2012).** Electron beam treatment of high NO_x concentration off-gases. *Radiation Physics and Chemistry* 81, 1036–1039.
- Choi, D., Lee, O-Mi, Yu, S., Jeong S. W. (2010).** Gamma radiolysis of alachlor aqueous solutions in the presence of hydrogen peroxide. *J. of Hazardous Materials* 184 308–312.
- Colonna, G. M., Caronna, T., Marcandalli, B. (1999).** Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *J. Dyes Pigments* 41:211–220.
- Cooper, W. J., Cramer, J. C., Martin, N. H., Mezyk, S. P., O'Shea, K. E. et von Sonntag, C. (2009).** Free radical mechanism for the treatment of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) via advanced oxidation/reductive processes in aqueous solutions. *Chemical Reviews* 109, 1302-1345.
- Cooper, W. J., Meacham, D. E., Nickelsen, M. G., Lin, K., Ford, D. B., Kurucz, C. N. and Waite, T. D. (1993).** The removal of tri- (TCE) and tetrachloroethylene (PCE) from aqueous solution using high energy electrons. *J. Air Waste Mana. ASS. Vol. 43, no. 10, pp. 1358-1366.*
- Criquet, J. (2009).** Contribution des radicaux sulfate dans l'élimination d'acides carboxyliques par photolyse et radiolyse de solution aqueuses en présence d'ions persulfate. Université de Poitiers (thèse).
- Criquet, J. and Karpel Vel Leitner, N. (2009).** Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis. *Chemosphere* 77, 194–200.
- Criquet, J. and Karpel Vel Leitner, N. (2011).** Electron beam irradiation of aqueous solution of persulfate ions. *Chemical Engineering Journal* 169, 258–262.
- Dahmani, M., Huang, K., and Hoag, G. (2006).** Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA superfund innovative technology evaluation programme). *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 6 (1–2), 127–141.
- Davies, M. J., Gilbert, B. C. and Norman, R. O. C. (1984).** Electron Spin Resonance. Part 67. Oxidation of aliphatic sulphides and sulphoxides by the sulphate radical anion (SO₄^{•-}) and of aliphatic radicals by the peroxydisulphate anion (S₂O₈²⁻). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2, 503-509.
- Davies, M. J., Gilbert, B. C., Thomas, C. B. and Young, J. (1985).** Electron Spin Resonance studies. Part 69. Oxidation of some aliphatic carboxylic acids, carboxylate anions, and related compounds by the sulphate radical anion (SO₄^{•-}). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2, 1199-1204.
- Debierne, A. (1914).** Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. Décomposition de l'eau. *Ann. Phys. (Paris)*, 2, 97-127.
- Do, J. S. and Chen, C. P. (1993).** In situ oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. *J. Electrochem Soc.* 140:1632–1637.
- Dogliotti, L. and Hayon, E. (1967).** Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions. *J. of Physical Chemistry* 71, 2511-2516.
- Dollahite, J. W., Pigeon, R. F., Camp, B. J. (1962).** The toxicity of gallic acid, pyrogallol, tannic acid and Quercus havardi in the rabbit. *Amer. J. vet. Res.* 23, 1264.
- Drzewicz, P., Trojanowicz, M., Zona, R., Solar, S., Gehringer, P. (2004).** Decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation, ionizing radiation as well as ozonation combined with ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry* 69, 281-287.

- Dwibedy, P., Dey, G. R., Naik, D. B., Kishore, K., and Moorthy, P. N. (1999).** Pulse radiolysis studies on redox reactions of gallic acid: one electron oxidation of gallic acid by gallic acid-OH adduct. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1915-1918.
- Eberhardt, M. K. (1977).** The effect of metal ions on the hydroxylation of fluorobenzène and toluene by peroxydisulfate. *Journal of Organic Chemistry* 42, 832-835.
- Ebersson, L. (1987).** *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*. Springer, Berlin.
- Eisenberg, G. M. (1943).** Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial and engineering chemistry*, 15 (5), 327-328.
- Elbenberger, H., Steenken, S., O'Neill, P., Schulte-Frohlinde, D. (1978).** Pulse radiolysis and Electron Spin Resonance studies concerning the reaction of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with alcohols and ethers in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry* 82, 749-750.
- Elliott, A. J. (1994).** Constantes de vitesse et rendements G pour la simulation de la radiolyse de l'eau ordinaire entre les températures 0 et 300°C. Rapport AECL-11073, COG-94-167.
- EPA (1998).** Handbook of advanced photochemical oxidation processes. US environmental protection agency.
- Faria, P. C. C., Órfão, J. J. M., Pereira, M. F. R. (2009).** Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents. *Appl. Catal. B* 88, 341-350.
- Faria, P. C. C., Orfao, J. J. M., Pereira, M.F.R. (2008).** Catalytic ozonation of sulfonated aromatic compounds in the presence of activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 83, 150-159.
- Fenton H. J. H. (1894).** Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Chem. Soc.*, 65, 899-910. URI : <http://hdl.handle.net/123456789/646>
- Fernandez, J., Maruthamuthu, P., Kiwi, J. (2004).** Photobleaching and mineralization of Orange II by oxone and metal-ions involving Fenton-like chemistry under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 161, 185-192.
- Ferradini, C. et Jay-Gerin, J. P. (1999).** La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité. *Can. J. Chem.* 77: 1542-1575.
- Fichtner, S., Lange, F. Th., Schmidt, W., Brauch, H.-J. (1995).** Determination of aromatic sulfonates in the river Elbe by on-line ion-pair extraction and ion-pair chromatography. *Frsenius Journal of Analytical Chem.* 353, 57-63.
- Fink, D. W., and Stong, J. D. (1982).** The electronic spectral properties of gallic acid. *Spectrochimica acta*. V.38A, 1295-1298.
- Follut, F. and Leitner Karpel Vel Lietner, N. (2007).** Radiolysis of aqueous 4-nitrophenol solution with Al_2O_3 or TiO_2 nanoparticles. *Chemosphere* 66, 2114-2119.
- Fukushima, M., Tanaka, S., Hasebe, K., Taga, M., Nakamura, H. (1995).** Interpretation of the acid-base equilibrium of humic acid by a continuous pK distribution and electrostatic model. *Analytica Chimica Acta*, 302, 365-373.
- Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A. (2000).** Photodegradation of the aminoazobenzène acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 and VIS/ TiO_2 . Comparative mechanistic and kinetic investigations. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 130, 35-47.
- Gau, S.-H. and Chang, F.-S. (1996).** Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate. *Water Science and Technology* Volume 34, Issues 7-8, 455-462.
- Gayathri, P., Dorathi, R., Palanivelu, K. (2010).** Sonochemical degradation of textile dyes in aqueous solution using sulphate radicals activated by immobilized cobalt ions. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 566-571.
- Gehring, P. and Eschweiler, H. (1996).** Ozone/electron beam process for water treatment: design, limitations and economic considerations. *Ozone Scie. and Engineering.* 21, 523-538.
- Gehring, P. and Matschiner, H. (1998).** Radiation induced pollutant decomposition in water. *Water Science and Technology* 37, 195-201.
- Gehring, P., Eschweiler, H. (2002).** The dose rate effect with radiation processing of water - an interpretative approach. *Radiation Physics and Chemistry* 65, 379-386.
- Gehring, P., Eschweiler, H., Fielder, H. (1995).** Ozone-electron beam treatment for groundwater remediation. *Radiation Physics and Chemistry.* 46 (4-6), 1075-1078.
- Gehring, P., Eschweiler, H., Leth, H., Pribil, W., Pflieger, S., Cabaj, A., Haider, T., Sommer, R. (2003).** Bacteriophages as viral indicators for radiation processing of water: a chemical approach. *Appl. Radiat. Isot.* 58 : 651-656.

- Gehring, P., Eschweiler, H., Weiss, S., Reemtsma, T. (2006).** Decomposition of Aqueous Naphthalène-1,5-Disulfonic Acid by Means of Oxidation Processes. *Ozone: Science and Engineering* 28, 437-443.
- Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., Fernandez-Alba, A. R. (2003).** Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* 50, 71–78.
- Getoff, N. (1996).** Radiation-induced of water pollutants-State of the art. *Radi. Phys. Chem.* 47, 581-593.
- Gianotti, V., Gosetti, F., Polati, S., Gennaro, M.C. (2007).** HPLC–MSⁿ and GC–MS methods to study sunlight and UV-lamp degradations of 1-amino-5-naphthalène sulfonate. *Chemosphere* 67, 1993–1999.
- Giesel, F. (1902).** Uber Radium und radioactive Stoffe. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 35, 3608-3611.
- Gilbert, B. C. and Stell, J. K. (1990).** Mechanisms of peroxide decomposition. An ESR study of the reactions of the peroxomonosulphate anion (HOOSO₃⁻) with Ti^{III}, Fe^{II}, and α-oxygen substituted radicals. *J. of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1281-1288.
- Gilbert, B. C., Scarratt, C. J., Thomas, C. B. and Young, J. (1987).** Electron Spin Resonance Studies. Part 71. Side chain oxidation pathways in the reaction of [•]OH and SO₄^{•-} with some phenyl substituted carboxylic acids, their anions, and some related compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 371-380.
- Gimeno, O., Carbajo, M., Lopez, M. J., Melero, J. A., Beltran, F., Rivas, F. J. (2007).** Photocatalytic promoted oxidation of phenolic mixtures: An insight into the operating and mechanistic aspects. *Water Research* 41, 4672–4684.
- Gimeno, R. A., Marcé, R. M., Borrul, F. (2001).** Determination of aromatic sulfonates in costal water by on-line ion-pair solid-phase extraction/ion-pair solid-phase extraction ion-pair liquid chromatography with UV detection. *Chromatographia*, 53, January (No. 1/2).
- Glaze W. H., Kang J. W. and Chapin D. H. (1987).** The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. and Eng.* 9 (4), 335–342.
- Goi, A. ; Trapido, M. (2002).** Hydrogen peroxide photolysis, fenton reagent and photo-fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere* 46, 913–922.
- Gosetti, F., Gianotti, V., Ravera, M., Gennaro, M. (2005).** HPLC-MSⁿ to Investigate the Oxidation Destruction pathway of Aromatic Sulfonate Wastes. *J. Environ. Qual.*, Vol. 34.
- Gottschalk, C., Libra, J. A. and Saupe, A. (2000).** *Ozonation of Water and Waste Water.* Wiley-VCH.
- Greim, H., Ahlers, J., Bias, R., Broecker, B., Hollander, H., Gelbke, H.-P., et al. (1994).** Toxicity and ecotoxicity of sulfonic acids: structure activity relationship. *Chemosphere* 28 (12), 2203-2236.
- Guivarch, E., Trévin, S., Lahitte, C. (2003).** Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters* 1, 138-144.
- Gupta, S. S. and Gupta, Y. K. (1981).** Hydrogen ion dependence of the oxidation of iron (II) with peroxydisulfate in acid perchlorate solutions. *Inorg. Chem.* 20 (2) 454–457.
- Haag, W. and Yao, C. C. D. (1992).** Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1005-1013.
- Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M. A., Dachraoui, M. (2008).** Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated [•]OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere* 73, 678–684.
- Hart, E. J. (1951).** Mechanism of the γ-Ray Induced Oxidation of Formic Acid in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 68-73.
- Hart, E. J. (1961).** Free Radical Induced Reaction between Formic Acid and Perdisulfuric Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (3), pp 567–571.
- Hart, E. J. and Boag, J. W. (1962).** Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4090-4095.
- Haugland, R. P. (1996).** *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals.* Molecular Probes, Eugene, OR, USA.
- Hayon, E., Treinin, A., Wilf, J. (1972).** Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfitepyrosulfite systems. The SO₂⁻, SO₃⁻, SO₄⁻ and SO₅⁻, radicals. *Journal of the American Chemical Society*, 94 (1), 47–57.

- Henglein A. (1987).** Sonochemistry-historical developments and modern aspects, *Ultrasonics*, 25, 6-16.
- Herrmann, H. (2007).** On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O^\cdot/OH , SO_x^- and Cl in aqueous solution. *Physical Chemistry* 9, 3935-3964.
- Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H. W., Wolke, R., Nowacki, P. and Zellner, R. (2000).** CAPRAM 2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry* 36, 231-284.
- Hoigné, J. (1998).** Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, in *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 5, part C, Quality and Treatment of Drinking Water II, J. Hrubec, Editor (Heidelberg, Germany: Springer-Verlag), pp. 83-141.
- Hoigné, J. and Bader, H. (1979).** Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes. *Ozone Sci. and Eng.* 1, 73-85.
- Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S., Kiatagawa, H. and Arakawa, R. (2005).** Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Env. Sci. & Tech.* 39, 2383-2388.
- Hori, H., Yamamoto, A., Koike, K., Kutsuna, S., Osaka, I., Arakawa, R. (2007).** Persulfate induced photochemical decomposition of a fluorotelomer unsaturated carboxylic acid in water. *Water Res.* 41, 2962-2968.
- Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidak, H., Serpone, N. (2002).** Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO_2 immobilized fiberglass cloth. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 117-129.
- House, D. A. (1962).** Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chemical Reviews* 62, 185-203.
- Hsu, H-T., Chen, S-S., Chen, Y-S. (2011).** Removal of chromium (VI) and naphthalènesulfonate from textile wastewater by photocatalysis combining ionic exchange membrane processes. *Separation and Purification Technology* 80, 663-669.
- Hu, J., Wang, J. (2007).** Degradation of chlorophenols in aqueous solution by γ -radiation. *Radiation Physics and Chemistry* 76, 1489-1492.
- Huang, K. C., Couttenye, R. A., Hoag, G. E. (2002).** Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere* 49: 413-420.
- Huang, Y. F. and Huang, Y. H. (2009).** Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel $\text{UV-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II,III)}$ two-stage oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 162, 1211-1216.
- Huie, R. E. and Clifton, C. L. (1990).** Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radical, SO_4^\cdot , with anions. *J. of Physical Chemistry* 94, 8561-8567.
- Huie, R. E., Clifton, C. L., Neta, P. (1991).** Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. *Radiation Physics and Chemistry* 38, no.5, 477-481.
- Huling, S. G., Pivetz, B. E. (2006).** In-situ chemical oxidation. EPA/600/R-06/072, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, US EPA.
- IAEA (2004).** Emerging Applications of Radiation Processing, International Atomic Energy Agency -TECDOC-1386, Vienna.
- IAEA (2005).** Radiation Treatment of gaseous and liquid effluents for contaminant removal. International Atomic Energy Agency-TECDOC-1386, Vienna.
- IAEA (2007).** Radiation processing : environmental applications. ISBN 92-0-100507-5. IAEA, Vienna.
- IAEA (2008).** Radiation treatment of polluted water and wastewater. ISBN 978-92-0-107408-9. IAEA-TECDOC-1598. Vienna.
- Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC) (2005).** Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil & groundwater. 2nd ed. ISCO-2 Washington, D.C.
- Janata, E. and Schuler, R. H. (1982).** Rate constant for scavenging e_{aq}^- in N_2O -saturated solutions. *J. Phys. Chem.* 86, 2078-2084.
- Ji, H. F., Zhang, H. Y., Shen L. (2006).** Proton dissociation is important to understanding structure-activity relationships of gallic acid antioxidants. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 16,

4095–4098.

Kamble, S. P., Sawant, S. B. and Pangarkar V. G. (2003). Batch and Continuous Photocatalytic Degradation of Benzènesulfonic Acid Using Concentrated Solar Radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6705-6713.

Kanazawa, N., Urano, K., Kokado, N., Urushigawa, Y. (2004). Exchange characteristics of monocarboxylic acids and monosulfonic acids onto anion-exchange resins. *J. of Colloid and Interface Science* 271, 20–27.

Kang, B., Dai, Y-D., Zhang, H-Q., Chen, D. (2007). Synergetic degradation of chitosan with gamma radiation and hydrogen peroxide. *Polymer Degradation and Stability* 92, 359-362.

Karam, L. R., Bergtolds, D. S. and Simic, M. G. (1991). Biomarkers of HO radicals damage in-vivo. *Free Radical. Res.*, 12/13, 11-16.

Karpel Vel Leitner, N. and Doré, M. (1996). Hydroxyl radical induced decomposition of aliphatic acid in oxygenated and deoxygenated aqueous solution. *Photochemistry and Photobiology A, Chemistry* 99, 137-143.

Karpel Vel Leitner, N., Berger, P., Gehringer, P. (1999). γ -irradiation for the removal of atrazine in aqueous solution containing humic substances. *Radiation Physics and Chemistry* 55, 317-322.

Karpel Vel Leitner, N., Berger, P., Gehringer, P. (1999). γ -irradiation for the removal of atrazine in aqueous solution containing humic substances. *Radi. Physics and Chemistry.* 55, 317-322.

Kim, Y., Han, B., Kim, J. (2007). Disinfection of effluent from municipal wastewater plant with electron beam. IAEA-CN-115-38, Vienna.

Klaning, U. K., Sehested, K. and Appelman, E. H. (1991). Laser flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous solutions of the fluoroxysulfate ion SO_4F^- . *Inorganic Chemistry* 30, 3582-3584.

Klein, G. W., Bathia, K., Madhavan, V. and Schuler, R. H. (1975). Reaction of $\cdot\text{OH}$ with benzoic acid. Isomer distribution in the radical intermediates. *Journal of Physical Chemistry* 79, 1767-1774.

Knepper, T.P., Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.J., Karrenbrock, F., Roerden, O., Lindner, K. (1999). Detection of polar organic substances relevant for drinking water. *Waste Management* 19, 77-99.

Kok, S. J., Isberg, C., Gooijer, C., Brinkman, U. A. T., Velthorst, N. H. (1998). Ultraviolet laser-induced fluorescence detection strategies in capillary electrophoresis: Determination of naphthalène sulphonates in river water. *Anal Chim Acta* 360, 109–118.

Kolthoff, I. M. and Miller, I. K. (1951). The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *Journal of the American Chemical Society* 73, 3055-3059.

Konstantinou, I. K., Albanis, T. A. (2004). TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1–14.

Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R. (1991). Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO_2 suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 25, 494–500.

Kronholm, J., Riekkola, M. L. (1999). Potassium persulfate as oxidant in pressurized hot water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2095–2099.

Kubesch, K., Zona, R., Solar, S., Gehringer., P. (2005). Degradation of catechol by ionizing radiation, ozone and the combined process ozone-electron-beam. *Radiation Physics and Chemistry.* 72, 447–453.

Kurucz, C. N., Waite, T. D., and Coopers, W. J. (1995). The miami electron beam research facility: a large scale wastewater treatment application. *Radiy. Phys. Chem.* Vol. 45, No. 2. pp. 299-308.

Kurucz, C. N., Waite, T. D., Cooper, W. J. and Nickelsen, M. J. (1991). High energy electron beam irradiation of water, wastewater and sludge. *J. of Advances in Nuclear Science and Technology.* 22, 1-41.

Kusic, H., Peternel, I., Ukc, S., Koprivanac, N., Bolanca, T., Papic, S., Bozic, A. L. (2011). Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix. *Chemical Engineering Journal* 172, 109– 121.

Land, E. J. and Ebert, M. (1967). Pulse radiolysis studies of aqueous phenol. Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl. *Trans. Faraday Soc.* 63, 1181–1190.

Latimer, W. M. (1952). “Oxidation Potentials” 2nd ed. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J.

Le Caër, S. (2011). Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H_2 Production under Ionizing

- Radiation. Water, 3, 235-253; doi:10.3390/w3010235.
- Lee, B. and Jeong, S. W. (2009).** Effects of additives on 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) removal and its mineralization in aqueous solution by gamma irradiation. *J. of Hazardous Materials* 165, 435-440.
- Legrini O., Oliveros E., Braun, A. M. (1993).** Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- Levey, G. and Hart, E. J. (1975).** γ -ray and electron pulse radiolysis studies of aqueous peroxodisulfate and peroxodiphosphate ions. *Journal of Physical Chemistry* 79, 1642-1646.
- Li, S. X., Wei, D., Mak, N. K., Cai, Z. W., Xu, X. R., Li, H. B., Jiang, Y. (2009).** Degradation of diphenylamine by persulfate: performance optimization, kinetics and mechanism. *J. Hazard. Mater.* 164, 26-31.
- Liang, C. and Lai, M. C. (2008).** Trichloroethylene Degradation by Zero Valent Iron Activated Persulfate Oxidation. *Env. Eng. Sci.* 25, p 1071 – 1077.
- Liang, C. and Su, H. W. (2009).** Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 5558-5562.
- Liang, C. J., Bruell, C. J., Marley, M. C., Sperry, K. L. (2003).** Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil Sediment Contam.* 12: 207-228.
- Liang, C. J., Lin, Y. T., Shih, W. H. (2009).** Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 8373-8380.
- Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C. and Sperry, K. L. (2004).** Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. *Chemosphere* 55, 1213-1223.
- Liang, C., Wang, Z. S. And Mohanty, N. (2006).** Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C. *Sci. of the Total Environ.* 370, 271-277.
- Liang, C., Wang, Z. S., Bruell, C. J. (2007).** Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 106-113.
- Liu, C. H., Ding, W. H. (2002).** Determination of Naphthalènesulfonate Isomers in Industrial Effluents and River Water by Solid-phase Extraction and Capillary Zone Electrophoresis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 49, 349-354.
- Low, G. K. C., McEvoy, S. R., Matthews, R. W. (1991).** Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environ. Sci. Technol.* 25, 460-467.
- Madhavan, V., Levanon, H. and Neta, P. (1978).** Decarboxylation by $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals. *Radiation Research* 76, 15-22.
- Mahdi Ahmed, M., Barbati, S., Doumenq, P., Chiron, S. (2012).** Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination. *Chemical Engineering Journal* 197, 440-447.
- Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Braun, B., Maldonado, M. I. (1998).** Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Applied Catalysis B: Environmental* 17, 347-356.
- Manoj, P., Prasanthkumar, K. P., Manoj, V. M., Aravind, U. K., Manojkumar, T. K. and Aravindakumar, C. T. (2007).** Oxidation of substituted triazines by sulfate radical anion ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) in aqueous medium: a laser flash photolysis and steady state radiolysis study. *J. of Physical Organic Chemistry* 20, 122-129.
- Manoj, P., Varghese, R., Manoj, V. M., Aravindakumar, C. T. (2002).** Reaction of sulphate radical anion ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) with cyanuric acid: a potential reaction for its degradation?. *Chem. Lett.* 31, 74-75.
- Mark, G., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H. P., Von Sonntag, C. (1990).** The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation. *J. of Photochem. and Photobiology A* 55, 157-168.
- Masschelein, W., Denis, M., Ledent, R. (1977).** Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide. *Water sewage works*, 69-72.
- Matta, R., Tlili, S., Chiron, S., Barbati, S. (2011).** Removal of Carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical. *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 9 No. 3, 347-353.
- Matthews R. W. (1988).** Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium

dioxide. *J. Catal.* 111, 264-272.

Mazellier, P., Rachel, A., Mambo, V. (2004). Kinetics of benzènesulfonates elimination by UV and UV/H₂O₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163, 389–393.

McElroy, W. J. and Waygood, S. J. (1990). Kinetics of the reactions of the SO₄^{•-} radical with SO₄⁻, S₂O₈²⁻, H₂O, and Fe²⁺. *J. of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86, 2557-2564.

Melo, R. P., Leal, J. P., and Botelho, M. L. (2010). Radiolytic degradation mechanism of gallic acid and its end-products. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2011, 25, 218–222. (wileyonlinelibrary.com) DOI: 10.1002/rcm.4803.

Melo, R., Leal J. P., Takács, E., Wojnárovits, L. (2009). Radiolytic degradation of gallic acid and its derivatives in aqueous solution. *J. of Hazardous Materials* 172, 1185–1192.

Merga, G., Aravindakumar, C. T., Rao, B. S. M., Mohan, H. and Mittal, J. P. (1994B). Pulse radiolysis study of the reactions of SO₄^{•-} with some substituted benzènes in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90, 597-604.

Merga, G., Rao, B. S. M., Mohan, H., Mittal, J. P. (1994A). Reactions of [•]OH and SO₄^{•-} with some halobenzènes and halotoluenes: a radiation chemical study. *Journal of Physical Chemistry* 98, 9158-9164.

Michaels, H. B. and Hunt, J. W. (1973). Reactions of the hydroxyl radical with polynucleotides. *Radiat. Res.* 56, 57-70.

Miranda, M. A., Galindo, F., Amat, A. M., Arques, A. (2001). Pyrylium salt-photosensitised degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light Part II. Benzoic acid derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental* 30, 437–444.

Mora, V. C., Rosso, J. A., Mártire, D. O., Gonzalez M. C. (2011). Phenol depletion by thermally activated peroxydisulfate at 70 °C. *Chemosphere* 84 1270–1275.

Naleway, C.A., Sauer, M.C., Jr., Jonah C.D., et Schmidt. K.H. (1979). *Radiat. Res.* 77, 47.

Nebout, P. G. (2012). Réactivité d'acides carboxyliques sous l'action des radicaux sulfate formés par Photocatalyse des ions persulfate en solution aqueuse. Université de Poitiers (thèse).

Neppolian, B., Kanel, S. R., Choi, H. C., Shankar, M. V., Banunathi Arabindoo, and Murugesan, V. (2003). Photocatalytic degradation of reactive yellow 17 dyes in aqueous solution in the presence of TiO₂ with cement binder. *Interna. Journal of photoenergy.* Vol. 05.

Neta, P., Huie, R. E., Ross, A. B. (1988). Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17, 1027-1147.

Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H. and Fessenden, R. W. (1977). Rate constants and mechanism of reaction of SO₄^{•-} with aromatic compounds. *J. of the American Chemical Society* 99, 163-164.

Nickelsen, M. G., Cooper, W. J., Kurucz, C. N. and Waite, T. D. (1992). Removal of benzène and selected alkyl substituted benzènes from aqueous solution utilizing continuous high-energy electron irradiation. *Environmental Science and Technology* 26 (1), 144-152.

Nicolaescu, A. R., Wiest, O. and Kamat, P. V. (2003). Radical-induced oxidative transformation of quinoline. *Journal of Physical Chemistry A* 107, 427-433.

Norman, R. O. C., Storey, P. M. and West, P. R. (1970). Electron spin resonance studies. Part XXV. Reactions of the sulphate radical anion with organic compounds. *J. of Chemical SocietyB*,1087-1095.

Nortemann, B., Baumgarten, J., Rats, H. J., Knackmuss, H-J. (1986). Bacterial Communities Degrading Amino- and Hydroxynaphthalène-2-Sulfonates. *Applied and environmental microbiology*, 1195-1202.

Ökte, A. N. et Yilmaz O. Z. (2008). Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental* 85, 92–102.

Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H. (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air. Elsevier Sci. Pub. Amsterdam, the Netherlands.

Oturan M. A., Pinson J., Deprez D., Terlain B. (1992). Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated [•]OH radicals. *New Journal of Chemistry.* 16, 705-710.

Oturan, M. A., Pieroten, J. L., Chartin, P., Acher, A. J. (2000). Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environmental Sciences & Technologies* 34, 3474-3479.

Pajares, A., Bregliani, M., Montana, M. P., Criado, S., Massad, W., Gianotti, J., Gutiérrez, I., García N. A. (2010). Visible-light promoted photoprocesses on aqueous gallic acid in the presence of

- riboflavin. Kinetics and mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 209, 89–94.
- Panizza, M., Cerisola, G. (2009).** Electrochemical degradation of gallic acid on a BDD anode. *Chemosphere* 77, 1060–1064.
- Pellizzari, F. (2005).** Influence de paramètres physiques et chimiques sur l'ionisation de solutions aqueuses de phénols par faisceau d'électron. Université de Poitiers (thèse).
- Pennington, D. E., and Haim, A. (1968).** Stoichiometry and mechanism of the chromium (II)-peroxydisulfate reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3700–3704.
- Peyton, G. R. and Glaze, W. H. (1988).** Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. *Envi. Sci. Tech.* 22, 761–767.
- Pignatello J. (1992).** Dark and photoassisted (Fe^{3+})-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Envir. Sci. Technol.* 26, 944–950.
- Platzman, R. L. (1953).** Physical and Chemical Aspects of Basic Mechanisms in Radiobiology; Magee, J.L., Kamen, M.D., Platzman, R.L., Eds.; National Research Council: Washington, DC, USA,; p. 22.
- Pratap, K., Lemley, A. T. (1998).** Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metolachlor. *J. Agric Food Chem.* 46, 3285–3291.
- Quici, N. and Litter, M. I. (2009).** Heterogeneous photocatalytic degradation of gallic acid under different experimental conditions. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 8, 975–984.
- Quici, N., Litter, M. I., Braun, A. M., Oliveros, E. (2008).** Vacuum-UV-photolysis of aqueous solutions of citric and gallic acids. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 197, 306–312.
- Ravera, M., Buico, A., Gosetti, F., Cassino, C., Musso, D., Osella, D. (2009).** Oxidation degradation of 1,5-naphthalènedisulfonic acid in aqueous solutions by microwave irradiation in the presence of H_2O_2 . *Chemosphere* 74, 1309–1314.
- Ravera, M., Ciccarelli, C., Gianotti, V., Scorza, C., Osella, D. (2004).** Electroassisted methods for waste destruction: Silver(II) and peroxydisulfate reagents in the electrochemically mediated oxidation of polyaromatic sulfonates. *Chemosphere* 57, 587–594.
- Ravera, M., Musso, D., Gosetti, F., Cassino, C., Gamalero, E., Osella, E. (2010).** Oxidative degradation of 1,5-naphthalènedisulfonic acid in aqueous solutions by UV-photolysis in the absence and presence of H_2O_2 . *Chemosphere* 79, 144–148.
- Reemtsma, T., Jochimsen, J., Jekel, M. (1993).** Persistence of sulphonated polyphenols in the biological treatment of industrial wastewater, *Vom Wasser* 81, 353–363.
- Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., Gonzales, S., Barcelo, D., Ventura, F., Knepper, T. P. (2006).** Polar Pollutants Entry into the Water Cycle by Municipal Wastewater: A European Perspective. *Environ. Sci.*, 40, 5451–5458.
- Repine, J. E., Fox, R. B., Berger, E. M. (1981).** Hydrogen peroxide kills *Staphylococcus aureus* by reacting with staphylococcal iron to form hydroxyl radical. *J. Biol. Chem.* 256, 7094–7096.
- Rickman, K. A. and Mezyk, S. P. (2010).** Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of β -lactam antibiotics in water. *Chemosphere* 81, 359–365.
- Riediker, S., Suter, M. J.-F., Giger, W. (2000).** Benzène and naphthalènesulfonates in leachates and plumes of landfills, *Wat. Res.* 34, 7, 2069–2079.
- Rivas, J. F., Beltran, J. F., Gimeno, O., Frades, J. (2001).** Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural & Food Chemistry* 49, 1873–1880.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Zaror, C. A. (2002).** Degradation of naphthalènesulfonic acids by oxidation with ozone in aqueous phase, *Phys. Chem.*, 4, 1129–1134.
- Roshani B. and Karpel Vel Leitner N. (2011).** The influence of persulfate addition for the degradation of micropollutants by ionizing radiation. *Chem. Eng. J.*, 168, 784–789.
- Rosso, J. A., Allegretti, P. E., Martire, D. O. and Gonzalez, M. C. (1999).** Reaction of sulfate and phosphate radicals with α,α,α -trifluorotoluene. *J. of the Chemical Society* 205–210.
- Ruckstuhl, S., Suter, M. J.-F., Giger, W. (2001).** Rapid determination of sulfonated naphthalènes and their formaldehyde condensates in aqueous environmental samples using synchronous excitation fluorimetry. *Analyst*, 126, 2072–2077.
- Sánchez-Polo, M., López-Penálver, J., Prados-Joya, G., Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J. (2009).** Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for

water treatment. *Water research* 43, 4028-4036.

Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Méndez-Díaz, J. D., Canonica, S., Gunten, U. V. (2007). Photo oxidation of naphthalènesulfonic acids: Comparaison between processes based on O₃, O₃/activated carbon and UV/H₂O₂, *Chemosphere* 68, 1814-1820.

Sangchakr, B., Hisanaga, T., Tanaka, K. (1995). Photocatalytic degradation of sulfonated aromatics in aqueous TiO₂ suspension. *J. of Photochemistry and Photobiology A*, 85, 187-190.

Sarma, L., Devasagayam, T. P., Mohan, H., Mittal, J. P., Kesavan, P. C. (1996). Mechanisms of protection by buthionine sulphoximine against γ -ray-induced micronuclei in polychromatic erythrocytes of mouse bone marrow. *Int. J. Radiat. Biol.* 69, 633-643.

Saroj, D. P., Kumar, A., Bose, P., Tare, V., Dhopavkar, Y. (2005). Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation. *Water Res.* 39, 1921-1933.

Sauer, M. C., Brown, W. G., Hart, E. J. (1984). Oxygen (3P) atom formation by the photolysis of hydrogen peroxide in alkaline aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 88 1398-1400.

Schuchmann, H. P. and Von Sonntag, C. (1984). Methylperoxyl radicals: A study of the γ -radiolysis of methane in oxygenated aqueous solutions. *Z. Naturforschung* 39b, 217-221.

Schuchmann, H. P., Von Sonntag, C. (1988). The oxidation of methanol and 2-propanol by potassium peroxodisulfate in aqueous solution: free-radical chain mechanisms elucidated by radiation-chemical techniques. *Radiation Physics and Chemistry* 32, 149-156.

Schuchmann, H. P., Zegota, H. and Von Sonntag, C. (1985). Acetate peroxy radicals, $^{\bullet}\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$: A study on the γ -radiolysis and pulse radiolysis of acetate in oxygenated aqueous solutions. *Z. Naturforschung* 40b, 215-221.

Shiyong, Y., Ping, W., Xin, Y., Guang, W., Wenyi, Z., Liang, S. (2009). A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J. of Environmental Sciences* 21, 1175-1180.

Shiyun, Z., Xuesong, Z., Daotang, L. (2002). Ozonation of naphthalène sulfonic acids in aqueous solutions. Part I: elimination of COD, TOC and increase of their biodegradability. *Water Res.* 36, 1237-1243.

Slabbert, N. P. (1977). Ionisation of some flavanols and dihydroflavonols. *Tetrahedron*, V. 33, 821-824.

Slawińska, D., Polewski, K., Rolewski P., Sawiński, J. (2007). Synthesis and properties of model humic substances derived from gallic acid. *Int. Agrophysics*, 21, 199-208.

Song, Z., Edwards, S. R., Burns, R. G. (2006). Traitement of naphthalène-2-sulfonic acid from tannery wastewater by a granular activated carbon fixed bed inoculated with bacterial isolates *Arthobacter globioformis* and *Comamonas testosteroni*. *Water Res.* 40, 495-506.

Spinks, J. et Woods, R. (1976). *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons Pub.

Staelin, J. and Hoigné, J. (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Envi. Sci. and Tech.* 16, 676-681.

Staelin, S. and Hoigné, J. (1983). Mechanism and kinetics of decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes. *Vom Wasser*, 61, 337.

Stein, G. (1952). Some aspects of the radiation chemistry of organic solutes. *Disc. Faraday Soc.*, 12, 227-234.

Szabó-Bárdos, E., Markovics, O., Horvath, O., Toro, N., Kiss, G. (2011). Photocatalytic degradation of benzènesulfonate on colloidal titanium dioxide. *Water Res.* 1617-1628.

Szabó-Bárdos, E., Zsilák, Z., Lendvay, G., Horváth, O. (2008). Photocatalytic Degradation of 1,5-Naphthalènedisulfonate on Colloidal Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem.* 112, 14500- 14508.

Szymański, G. S. (2008). Catalytic destruction of methyl tertiary butyl ether (MTBE) using oxidized carbon. *Catal. Today* 137, 460-465.

Tack, P. F., Chapman, P. J., Dagley, S. (1972). Metabolism of Gallic Acid and Syringic Acid by *Pseudomonas putida*. *The journal of biological chemistry*, Vol. 247, pp. 6438-6443.

Takada, H., Ishiwatari, R. (1990). Biodegradation experiments of linear alkylbenzènes (LABs): Isomeric composition of C12 LABs as an indicator of the degree of LAB degradation in the aquatic environmental. *Environmental Science and Technology* 24, 86-91.

Ting, W.-P., Lu, M.-C., Huang, Y.-H. (2008). The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzène sulfonic acid (BSA). *Journal of Hazardous Materials* 156, 421-427.

- Todres, Z. V. (2003).** Organic Ion Radicals: Chemistry and Applications. Marcel Dekker, Inc. New York. Toxicological evaluation. Water Research 43, 3922-3931.
- Tsao, M. S. and Wilmarth, W. K. (1959).** The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical interconversion equilibrium. J. Phys. Chem. 63, 346-353.
- Van Eldik, R., and Harris, G. M. (1980).** Kinetics and mechanism of the formation, acid-catalyzed decomposition, and intramolecular redox reaction of oxygen-bonded (sulfito) pentaamminecobalt (III) ions in aqueous solution. Inorg. Chem. 19, 880-886.
- Villegas, E., pomeranz, Z., Shellenberger, J. A. (1963).** Colorimetric determination of persulfate with alcian blue. Analytica chimica acta, 29, 145-148.
- Waldemer, R. H., Tratnyek, P. G., Johnson, R. L. et Nurmi, J. T. (2007).** Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. Env. Sci. & Tech. 41, 1010-1015.
- Walling, C. and Camaioni, D. M. (1978).** Role of silver (II) in silver-catalysed oxidations by peroxydisulfate. Journal of Organic Chemistry 43, 3266-3271.
- Wang, M., Yang, R., Wang, W., Shen, Z., Bian, S., Zhu Z. (2006).** Radiation-induced decomposition and decoloration of reactive dyes in the presence of H₂O₂. Radiation Physics and Chemistry 75, 286-291.
- Watts, R. J. (2011).** Enhanced Reactant-Contaminant Contact through the Use of Persulfate In Situ Chemical Oxidation (ISCO). Report of university of Washington state. SERDP Project ER-1489.
- Watts, R. J. and Teel A. L. (2005).** Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H₂O₂ propagation CHP) for in situ soil and groundwater remediation. J. Environ Eng. ASCE 131: 612-622.
- Watts, R. J. and Teel, A. L. (2006).** Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. Pract. Periodical Haz., Toxic Radioact. Waste Manage. 10, 2-9.
- Weiss, J. (1953).** Radiation chemistry. Annu. Rev. Phys. Chem., 4, 143-166.
- Weiss, J. (1960).** Primary processes in the action of ionizing radiations on water: formation and reactivity of self-trapped electrons (polarons). Nature, 186, 751-752.
- Weiss, S., Reemtsma, T. (2008).** Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment – A viable option for reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters? , Wat. Res. 42, 3837-3847.
- Wittich, R. M., Rast, H. G., Knackmuss, H. J. (1988).** Degradation of naphthalène-2,6- and naphthalène-1,6-Disulfonic acid by a Moraxella sp. Applied and environmental microbiology, 1842-1847.
- Yang, R., Wang, M., Shen, Z., Wang, W., Ma, H., Gu, J. (2007).** The degradation and mineralization of 4-chlorophenol in aqueous solutions by electron beam irradiation in the presence of TiO₂ nanoparticles. Radiation Physics and Chemistry 76, 1122-1125.
- Yang, S., Yang, X., Shao, X., Niu, R., Wang, L. (2011).** Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. Journal of Hazardous Materials 186, 659-666.
- Yoshida, H., Tani, Y., Yamada, H. (1982).** Isolation and identification of a pyrogallol producing bacterium from soil. Agric. Biol. Chem. 46, 2539-2546.
- Yuan, W., Zydney, A. L. (1999).** Humic acid fouling during microfiltration. J. of Membrane Science 157, 1-12.
- Zaldivar, J., Ingram, L. O. (2000).** Effect of Organic Acids on the Growth and Fermentation of Ethanologenic Escherichia coli LY01. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 66, NO. 4.
- Zele, S. R., Nickelsen, M. G., Cooper, W. J., Kurucz, C. N. and Waite, T. D. (1998).** Modeling kinetics of benzène, phenol, and toluene removal in aqueous solution using the high-energy electron beam process. Environmental Applications of Ionizing Radiation. W. J. Cooper, R. D. Curry and E. O'Shea, John Wiley & Sons, Inc.: 395-415.
- Zemel, H. and Fessenden, R. W. (1978).** The mechanism of reaction of SO₄^{•-} with some derivatives of benzoic acid. Journal of Physical Chemistry 82, 2670-2676.
- Zerbinati, O., and Pittavino, S. (2003).** Electrochemical or UV-Photochemical oxidation of industrial wastes containing polar aromatic sulphonates. Environ Sci and pollut Res 10 (6) 395-398.
- Zerbinati, O., Diana, I., Baiocchi, C. (1999).** Trace naphthalènesulfonates determination in natural water samples. Inetrna. Journal of Eniv. Anal., V. 74, 43-54.

Zerbinati, O., Ostacoli, G. (1994). Determination of aromatic sulfonates in surface waters by high-performance liquid chromatography with coupled fluorescence and UV detection. *J. Chromatography A*, 671, 217-223.

Zerbinati, O., Veuceuti, M., Pittavino, S., Gennaro, M. C. (1997). Fate for aromatic sulfonates in fluvial environment, *Chemosphere* 35, No. 10, 2295-2305.

Zhang, T., Oyama, T., Horikoshi, S., Zhao, J., Hidaka, H., Serpone, N. (2001). Assessment and influence of operational parameters on the TiO_2 photocatalytic degradation of sodium benzène sulfonate under highly concentrated solar light illumination. *Solar Energy* Vol. 71, No. 5, 305–313.

Zhao, H. Z., Sun, Y., Xu, L. N., Ni, J. R. (2010). Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway. *Chemosphere* 78,46–51.

Ziajka, J. and Pasiuk-Bronikowska, W. (2005). Rate constants for atmospheric trace organics scavenging SO_4^- in the Fe-catalysed autoxidation of S (IV). *Atmospheric Environment* 39, 1431–1438.

Zona, R., Solar, S., Gehringer, P. (2002). Degradation of 2,4-dichlorphenoxyacetic acid by ionizing radiation: influence of oxygen concentration. *Water Res.* 36, 1369–1374.

Communication scientifique dans le cadre de cette thèse

1. ALKHURAJI T. and Karpel Vel Leitner N. (2011). Elimination and mineralization of sulfonated organic compounds by ionizing radiation: Effect of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. IOA, IUVA world congress and exhibition, 23 à 27 mai 2011, Paris.
2. ALKHURAJI T. and Karpel Vel Leitner N. (2012). Effet des rayonnements ionisants et de l'ajout de réactifs sur l'élimination et la minéralisation du 2-Naphthalensulfonate. 16^{ème} journées d'études de la chimie sous rayonnement. 27 à 31 mai 2012. Portugal.
3. ALKHURAJI T. and Karpel Vel Leitner N. (2012). Traitement des polluants organiques en phase aqueuse par accélérateur d'électrons, Effet de l'association des réactifs. Journée de la recherche scientifique, Ambassade d'Arabie Saoudite. 10. Nov. 2012, Paris.
4. ALKHURAJI T. and Karpel Vel Leitner N. Electron beam irradiation for the elimination and mineralization of 2- naphthalenesulfonate in aqueous solution. En préparation.
5. ALKHURAJI T. and Karpel Vel Leitner N. Degradation of Gallic acid by irradiation: effect of oxidant combination (persulfate ion and hydrogen peroxide). À venir.
6. ALKHURAJI T. and Karpel Vel Leitner N. Electron beam irradiation of sodium benzenesulfonate in aqueous solution. À venir.

RÉSUMÉ

Ce sujet entre dans le cadre de l'étude d'un procédé d'oxydation avancé innovant dans le domaine de la dépollution des eaux, à savoir l'ionisation par faisceau d'électrons (F.É.). Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) et l'électron hydraté (e^-_{aq}) sont les deux espèces majoritaires issues de l'ionisation de solutions aqueuses par un faisceau d'électrons d'intense énergie.

Il a été démontré que la génération des radicaux supplémentaires ; tels que le radical sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) et le radical hydroxyle avec respectivement les réactions radicalaires entre l'ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'électron hydraté, améliore l'efficacité de ce procédé pour la dégradation de polluants organiques en solution aqueuse.

Dans le présent travail, la dégradation et la minéralisation de benzènesulfonate et naphthalènesulfonate de sodium, et d'acide gallique ont été obtenues par irradiation par faisceau d'électrons seul et couplé avec un oxydant ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, H_2O_2). En absence d'oxydant une dose absorbée de 1,5 kGy a été suffisante pour l'élimination totale de ces composés. La présence d'oxydant permet généralement de réduire les doses d'irradiation nécessaires. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en oxydant ou de la dose appliquée a un effet bénéfique vis-à-vis de l'élimination du carbone organique. Cependant, le couplage F.É./ $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ est plus adapté que le couplage F.É./ H_2O_2 même en présence de constituants inorganiques. Les résultats obtenus soulignent l'importance du rôle du dioxygène dissous lors de l'étape de la minéralisation en vue de favoriser la formation des radicaux organiques ($\text{ROO}\cdot$). Pour chacune des molécules étudiées, des sous-produits d'oxydation résultant de réaction d'hydroxylation et d'ouverture du cycle aromatique ont été identifiés.

Mots clés: radical hydroxyle, radical sulfate, faisceaux d'électrons, oxydation, minéralisation, benzènesulfonate, naphthalènesulfonate, acide gallique.