N° d'ordre : 342-2011 Année 2011

**THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON**

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON

**DIPLOME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

**Spécialité Chimie**

Soutenue le 13 décembre 2011

par

**David-Alexandre CAZOIR**

# TRAITEMENT D'EAUX HUILEUSES PAR PHOTOCATALYSE HETEROGENE : APPLICATION A LA DEPOLLUTION DES EAUX DE CALES

Directeur de thèse : Jean-Marc CHOVELON

JURY :

| | | |
|---|---|---|
| M. Didier ROBERT | Université de Metz | Rapporteur |
| M. Gilles MAILHOT | Université de Clermont Ferrand | Rapporteur |
| M. Dominique RICHARD | CNRS, UCB LYON 1 | Examinateur |
| M. Michel COLOMBIER | DGA | Examinateur |
| M. Bruno MORTAIGNE | DGA/DS/MRIS | Examinateur |
| M. Jean-Marie HERRMANN | CNRS, UCB LYON 1 | Examinateur |
| M. Jean-Marc CHOVELON | UCB LYON 1 | Directeur de thèse |
| Mme Corinne FERRONATO | UCB LYON 1 | Co-directrice de thèse |

Thèse préparée au sein de
l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
(IRCELYON)
2 avenue Albert Einstein, 69626 - Villeurbanne Cedex.

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

| | |
|---|---|
| **Président de l'Université** | **M. A. Bonmartin** |
| Vice-président du Conseil d'Administration | M. le Professeur G. Annat |
| Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire | M. le Professeur D. Simon |
| Vice-président du Conseil Scientifique | M. le Professeur J-F. Mornex |
| Secrétaire Général | M. G. Gay |

## *COMPOSANTES SANTE*

| | |
|---|---|
| Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard | Directeur : M. le Professeur J. Etienne |
| Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux | Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly |
| UFR d'Odontologie | Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois |
| Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques | Directeur : M. le Professeur F. Locher |
| Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation | Directeur : M. le Professeur Y. Matillon |
| Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine | Directeur : M. le Professeur P. Farge |

## *COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE*

| | |
|---|---|
| Faculté des Sciences et Technologies | Directeur : M. F. De Marchi |
| Département Biologie | Directeur : M. le Professeur F. Fleury |
| Département Chimie Biochimie | Directeur : Mme le Professeur H. Parrot |
| Département GEP | Directeur : M. N. Siauve |
| Département Informatique | Directeur : M. le Professeur S. Akkouche |
| Département Mathématiques | Directeur : M. le Professeur A. Goldman |
| Département Mécanique | Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid |
| Département Physique | Directeur : Mme S. Fleck |
| Département Sciences de la Terre | Directeur : Mme le Professeur I. Daniel |
| UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives | Directeur : M. C. Collignon |
| Observatoire de Lyon | Directeur : M. B. Guiderdoni |
| Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1 | Directeur : M. P. Fournier |
| Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique | Directeur : M. G. Pignault |
| Institut Universitaire de Technologie de Lyon1 | Directeur : M. le Professeur C. Coulet |
| Institut de Science Financière et d'Assurances | Directeur : M. le Professeur J-C. Augros |
| Institut Universitaire de Formation des Maîtres | Directeur : M. R. Bernard |

*« Avec deux cuillerées à soupe d'huile, je peux recouvrir le lac Léman »*[*]

I. Langmuir, prix Nobel de Chimie 1932.

[*] « Avec 1 million de cuillerées à soupe d'huile de cales (1/100 des rejets annuels), je peux recouvrir les océans… »

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Michel Lacroix, directeur de l'IRCELYON, pour m'avoir accueilli au sein de son institut.

Je remercie bien entendu Jean-Marc Chovelon, Professeur d'université et directeur de thèse, pour sa vision singulière de la recherche et du travail de doctorant : la confiance qu'il m'a apportée et l'autonomie qu'il m'a laissée pour réaliser un travail personnel m'ont permis d'acquérir et de développer une certaine maturité scientifique dont je lui suis profondément reconnaissant. Nos nombreuses discussions, scientifiques mais également politiques, culturelles, *etc*. resteront des moments forts de ces 3 années passées ensemble.

A Corinne Ferronato, Maître de Conférences et co-directrice de thèse sans qui ce travail n'aurait tout simplement pas été possible. Merci pour son dévouement et ce côté maternel qui m'a permis de relever les bras et la tête dans les moments difficiles. Ses connaissances, généreusement et patiemment transmises, dans le domaine de la chimie analytique m'ont été plus qu'essentielles durant ces années. Sans oublier son dévouement pour me permettre de me construire un projet professionnel cohérent et solide au sein du milieu universitaire, que ce soit pour l'enseignement ou la recherche. De nos discussions extraprofessionnelles sera également née une relation amicale sincère qui j'espère perdurera.

Je remercie aussi Jean-Marie Herrmann, sous-directeur de l'IRCELYON, de m'avoir notamment fait l'honneur d'être le président de mon jury de thèse. Ses connaissances scientifiques, historiques et linguistiques ont été un véritable enrichissement personnel.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à MM. Gilles Mailhot (Directeur de Recherches CNRS - Université de Clermont-Ferrand) et Didier Robert (Maître de conférences - Université de Metz) d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et notamment d'avoir amené une discussion scientifique particulièrement intéressante pendant ma soutenance.

A la Direction Générale de l'Armement qui a financé ce travail. Un merci tout particulier à MM. Michel Colombier et André Giroud pour leur suivi régulier et leurs précieux conseils, mais également à Bruno Mortaigne pour avoir accepté d'être membre de mon jury.

Je remercie bien entendu MM. Dominique Richard et Claude De Bellefon du LGPC (UMR 5285), notamment pour les notions incontournables qu'ils m'auront apportées en génie des procédés mais également pour les nombreuses discussions scientifiques qui auront enrichi nos réunions régulières.

A tous les membres des équipes scientifiques et techniques de l'IRCELYON et tout particulièrement à Guillaume Aubert.

Aux enseignants-chercheurs de l'Université Claude Bernard de Lyon qui m'ont apporté leur confiance nécessaire durant mon expérience en tant que moniteur : Bérangère Toury, Anne Giroir-Fendler, Corinne Emmelin, Christophe Viton, Didier Colson, Jean-Paul Klein, Laurent Auvray, *etc*.

Je ne peux évidemment pas oublier toutes ces personnes qui m'ont soutenu, encouragé, félicité, *etc*., durant ces 3 années. Alors la liste serait bien trop longue et ne saurait être exhaustive donc pour commencer : merci à tout ceux que je ne cite pas ici mais que je n'oublie pas ! Et puis merci à Ludo (M$^{e}$ gruink, inGénieur, également membre bienfaiteur du sinf, et dont j'ai été pendant 3 ans un padawan source de bien des soucis) ; à tous les chevreulards de banlieue, apprentis déménageurs : Sylvian, le plus heureux après le camembert, mais aussi Bruno, Roumi, Lina, Simon, Rachoud, Maria, Léo, Philippe, Linda, François, Julien (bon courage pour la dernière ligne droite), Manu, Manu bis (Tiens bon !), Aurélie, Nico, Alexia (bon toi tu n'as pas déménagé grand-chose mais merci au moins d'avoir été là ces 4 derniers mois), Christian (encore désolé d'avoir fait faux bond il y a de ça maintenant 3ans), Barbara (merci encore pour ton apart' !) ; aux gens de la capitale : P-A, Aurélie, Julien, Kévin (Allez, encore un effort !), Violaine, Eric, Michèle, *etc.* ; aux membres du CdI, et notamment à Christine, qui ont supporté mes diverses interventions ; à ces éphémères dont j'espère sincèrement recroiser la route très prochainement (Desire, Laura, Raquel, Benjamin, et tant d'autres !) ; aux « anciens » qui ont suivi l'évolution du « petit » $M_2$ (Marcello, Antoine, Filou, Raph, Mélanie, Marième, *etc.*) ; aux physiciens (Arnaud, Clément, Dimitri, Lucas et José) ; à Luther Blissett et tous ceux qui ont fait du JGras (le point G de la recherche) une expérience inoubliable, morte prématurément mais… JGras is not dead !

Et puis je tiens à ne surtout pas oublier tous ceux qui ont vraiment beaucoup compté pour moi durant ces 3 années et qui ont fait de celles-ci les plus riches et les plus intenses de ma jeune vie : à Daniel (el amigo de siempre quien sabe todo lo que me cuesto este trabajo y que me hizo el honor durante mi tesis de ser por la primera vez un testigo muy orgulloso) ; à Caroline (pour tout ce que tu m'as apporté : merci… et merci encore ! m) ; à mes compagnons de rades et véritables amis comme on en trouve peu aujourd'hui : Yoan, Romain et Sam (merci vraiment pour tout ! A la santé de 4 *garçons plein d'avenir* ! Ces moments partagés resteront à jamais gravés …merci les keupins !) ; à Carole et à cette relation incroyable que l'on vit aujourd'hui et sans laquelle tout aurait été plus difficile ; à chacun des membres de ma famille et en particulier à ma mère qui en remerciements pour ces 8 années d'études a eu le plaisir de voir revenir à la maison son Tanguy de 25 ans….

Merci aussi au Toi Toi bien sûr et notamment à Dav' et ses picons à 2,80 ; mais merci également au Conway, au Bec de Jazz, au Métronome et aux différents lieux de vie et de culture lyonnais, villeurbannais, ripagériens, burgiens, stéphanois, roannais, tarariens, *etc*.

Enfin, je terminerai sur un bref extrait de La Java des Bons Enfants, chanson de Guy Debord et attribuée par détournement situationniste à Raymond la Science :

*Sache que ta meilleure amie*

*Prolétaire, c'est la chimie*

# TABLE DES MATIERES

**LISTE DES ABREVIATIONS - 1 -**

**INTRODUCTION GENERALE - 4 -**

1. Contexte de l'étude ..... - 5 -
2. Enjeux et verrous scientifiques et techniques ..... - 6 -
3. Présentation du travail réalisé ..... - 7 -
   3.1. Etude bibliographique ..... - 7 -
   3.2. Etude expérimentale ..... - 7 -

**PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE - 9 -**

**CHAPITRE A-I**
**Les eaux de cales : origines, réglementation et traitements actuels - 10 -**

Introduction ..... - 11 -
1. Les eaux de cales : généralités ..... - 12 -
   1.1. Définition et origines ..... - 12 -
   1.2. Composition des eaux de cales ..... - 13 -
2. Pollution des mers et océans par les hydrocarbures (HC) ..... - 15 -
   2.1. Origine des HC en mer ..... - 15 -
   2.2. Part des eaux de cales (EDC) dans les rejets d'HC en mer ..... - 15 -
   2.3. Impact environnemental et sanitaire ..... - 17 -
3. Cadre conventionnel et législatif ..... - 18 -
   3.1. Un outil international contre la pollution marine : MARPOL ..... - 18 -
      3.1.1. Historique ..... - 18 -
      3.1.2. La convention MARPOL 73/78 : généralités ..... - 18 -
      3.1.3. Les eaux de cales et MARPOL : l'Annexe I ..... - 19 -
   3.2. Directives européennes et droit français ..... - 20 -
      3.2.1. Réglementation européenne ..... - 20 -
      3.2.2. Contexte réglementaire français ..... - 20 -
   3.3. Contrôle et détermination de la teneur en HC ..... - 21 -
4. Traitements actuels des eaux de cales ..... - 23 -
   4.1. Procédés physiques ..... - 23 -
      4.1.1. Gravité et décantation par coalescence ..... - 23 -

4.1.2. Techniques membranaires ..... - 25 -
4.2. Procédés biologiques ..... - 26 -
4.3. Coagulation chimique et électrocoagulation ..... - 26 -
4.4. Oxydation par voie humide et photocatalyse ..... - 27 -
Conclusions ..... - 29 -

**CHAPITRE A-II**
**La photocatalyse : application au traitement des eaux de cales - 30 -**

Introduction ..... - 31 -
1. Photocatalyse : généralités ..... - 32 -
1.1. Définitions ..... - 32 -
1.2. Historique ..... - 32 -
1.3. Applications de la photocatalyse ..... - 33 -
2. Traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène : principes et mécanismes ..... - 36 -
2.1. Les étapes clés en photocatalyse hétérogène ..... - 36 -
2.2. Adsorption et mécanisme de Langmuir-Hinshelwood ..... - 37 -
2.2.1. Phénomène d'adsorption ..... - 37 -
2.2.2. Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood ..... - 37 -
2.2.3. Mécanisme de L-H en photocatalyse : discussion ..... - 39 -
2.3. Activation du semi-conducteur ..... - 39 -
2.4. Réactions d'oxydo-réduction ..... - 40 -
2.4.1. Formation des espèces radicalaires dans l'eau ..... - 40 -
2.4.2. Minéralisation des composés organiques ..... - 41 -
2.5. Paramètres fondamentaux en photocatalyse hétérogène ..... - 43 -
2.5.1. La masse de photocatalyseur (A) ..... - 44 -
2.5.2. La longueur d'onde (B) ..... - 44 -
2.5.3. La concentration initiale en réactif (C) ..... - 44 -
2.5.4. La température (D) ..... - 45 -
2.5.5. Le flux photonique (E) ..... - 46 -
3. La photocatalyse appliquée au traitement des EDC ..... - 47 -
3.1. Oxydation des composés organiques ..... - 47 -
3.1.1. Les alcanes linéaires et ramifiés ..... - 47 -
3.1.2. Les composés aromatiques (BTEX, HAP, *etc.*) ..... - 49 -
3.1.3. Les composés comportant un hétéroatome (N, S, O) ..... - 50 -

3.1.4. Oxydation des mélanges d'huile dans l'eau ..... - 51 -
3.2. Influence du milieu réactionnel ..... - 51 -
3.2.1. pH ..... - 51 -
3.2.2. Oxygène dissous ..... - 53 -
3.2.3. Composition inorganique (sels, métaux, *etc.*) ..... - 53 -
4. Dégradation par sonophotocatalyse : perspectives d'un traitement combiné ..... - 55 -
4.1. Définitions ..... - 55 -
4.2. Procédés sonochimique et sonophotochimique : principes ..... - 56 -
4.3. Synergie et influence de certains paramètres ..... - 58 -
4.3.1. Effet synergique ..... - 58 -
4.3.2. Influences de certains paramètres sur l'effet synergique ..... - 59 -
Conclusions ..... - 60 -

**PARTIE B : ETUDE EXPERIMENTALE - 61 -**

**CHAPITRE B-I**
**Caractérisation du photoréacteur - 62 -**

Introduction ..... - 63 -
1. Photocatalyseur ..... - 64 -
2. La source lumineuse ..... - 67 -
3. Géométrie du photoréacteur ..... - 70 -
3.1. Détermination de la configuration optimale ..... - 70 -
3.1.1. Description des configurations comparées ..... - 70 -
3.1.2. Etude de la dégradation d'une molécule modèle : le phénol ..... - 71 -
3.2. Détermination du régime de fonctionnement du photoréacteur ..... - 73 -
3.2.1. Généralités : le facteur de résistance diffusionnelle externe ..... - 73 -
3.2.2. Calcul du facteur de résistance diffusionnelle externe ..... - 74 -
Conclusions ..... - 77 -

**CHAPITRE B-II**
**Préparation et caractérisation des échantillons d'eaux de cales (EDC) - 78 -**

Introduction ..... - 79 -
1. Les échantillons d'eaux de cales ..... - 80 -
1.1. Origine des prélèvements ..... - 80 -
1.2. Préparation des échantillons ..... - 80 -

2. Caractérisation de l'échantillon : méthodes ..... - 82 -
2.1. Caractérisation physico-chimique ..... - 82 -
2.1.1. Caractérisation de l'émulsion ..... - 82 -
2.1.2. pH et concentration en oxygène dissous ..... - 83 -
2.2. Composition en sels dissous ..... - 83 -
2.3. Composition organique et indice hydrocarbure [HC] ..... - 85 -
2.3.1. Aperçu de la norme ISO 9377-2 :2000 ..... - 85 -
2.3.2. Mode opératoire appliqué à l'analyse des eaux de cales ..... - 85 -
3. Résultats / Discussion ..... - 88 -
3.1. Propriétés physico-chimiques ..... - 88 -
3.1.1. Caractérisation de l'émulsion ..... - 88 -
3.1.2. Autres propriétés physico-chimique : pH et [$O_2$] ..... - 91 -
3.2. Composition en sels dissous ..... - 92 -
3.3. Composition organique ..... - 93 -
3.3.1. Analyse GC/MS et [HC] ..... - 93 -
3.3.2. Méthode analytique : discussion ..... - 97 -
Conclusions ..... - 99 -

**CHAPITRE B-III**
**Traitement d'eaux huileuses : faisabilité et limites du procédé photocatalytique - 100 -**

Introduction ..... - 101 -
1. Mode opératoire ..... - 102 -
1.1. Méthodologie ..... - 102 -
1.2. Ajustement des paramètres d'étude ..... - 103 -
1.2.1. Concentration initiale ..... - 103 -
1.2.2. Salinité / Hydrogénocarbonates – pH ..... - 103 -
1.2.3. Oxygène dissous ..... - 104 -
1.2.4. Taille de l'émulsion ..... - 104 -
1.3. Minéralisation ..... - 104 -
2. Résultats ..... - 105 -
2.1. Faisabilité du procédé photocatalytique ..... - 105 -
2.1.1. Etude du phénomène d'adsorption ..... - 105 -
2.1.2. Influence du rayonnement UV ..... - 107 -
2.2. Influence de la composition ..... - 109 -

2.2.1. Composition organique ..... - 109 -
2.2.2. Salinité (NaCl et $HCO_3^-$) et [$O_2$] : discussion ..... - 113 -
2.3. Influence des propriétés de l'émulsion ..... - 118 -
2.3.1. Impact des ultrasons sur la taille des particules ..... - 118 -
2.3.2. Impact des ultrasons sur le procédé photocatalytique ..... - 119 -
2.4. Minéralisation ..... - 120 -
Conclusions ..... - 121 -

**CHAPITRE B-IV**
**Dégradation photocatalytique à aération diffusée : une nouvelle voie dans le traitement des EDC - 122 -**

Introduction ..... - 123 -
1. Méthodologie expérimentale ..... - 124 -
1.1. Le photoréacteur à aération diffusée (DAPR) ..... - 124 -
1.2. Echantillon traité et méthodologie suivie pour la dégradation ..... - 124 -
1.3. Suivi analytique ..... - 125 -
1.3.1. Analyse de la phase gazeuse (ATD-GC-MS) ..... - 125 -
1.3.2. Détermination de l'indice COV [VOC] ..... - 126 -
1.3.3. Suivi de la phase aqueuse ..... - 127 -
2. Résultats ..... - 128 -
2.1. Suivi de la phase aqueuse ..... - 128 -
2.1.1. Vitesses initiales / Abattement ..... - 128 -
2.1.2. Suivi des composés réfractaires ..... - 131 -
2.2. Suivi de la phase gazeuse ..... - 132 -
2.2.1. Constante de Henry et traitement par *air stripping* ..... - 132 -
2.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse ..... - 133 -
2.2.3. Evolution de [VOC] ..... - 135 -
2.2.4. Suivi de quelques COV caractéristiques ..... - 136 -
2.3. Le phénomène de air stripping ..... - 137 -
Conclusions ..... - 141 -

**CHAPITRE B-V**
**Dégradation par photocatalyse d'un composé réfractaire présent dans les EDC : le pentadécane - 142 -**

Introduction - 143 -
1. Méthodologie expérimentale - 144 -
1.1. Méthodes de dépôt - 144 -
1.1.1. Dépôt par voie liquide (DVL) - 144 -
1.1.2. Dépôt par voie gazeuse (DVG) - 145 -
1.2. Dégradation photocatalytique - 146 -
1.2.1. Dégradation photocatalytique du pentadécane - 146 -
1.2.2. Expériences complémentaires - 146 -
1.2.3. Suivi analytique - 147 -
2. Résultats / Discussions - 149 -
2.1. Dégradation du n-C15 par photocatalyse - 149 -
2.1.1. Analyse de la phase liquide - 149 -
2.1.2. Identification et suivi des photoproduits adsorbés - 150 -
2.1.3. Etude cinétique (DVG) - 153 -
2.2. Influence de stimuli extérieurs - 157 -
2.2.1. Présence de chlorure de sodium dissous - 157 -
2.2.2. Influence des US : sonocatalyse et sonophotocatalyse - 158 -
2.3. Etude d'un photoproduit primaire : la pentadécanone - 159 -
3. Mécanismes réactionnels et considérations cinétiques - 162 -
3.1. Dégradation du n-C15 par photocatalyse - 162 -
3.1.1. Mécanisme réactionnel - 162 -
3.1.2. Principe de l'état stationnaire - 163 -
3.1.3. Loi cinétique - 164 -
3.1.4. Impact du chlorure de sodium dissous - 167 -
3.2. Sonophotocatalyse - 168 -
3.2.1. Efficacité du traitement combiné et *effet synergie* - 168 -
3.2.2. Mécanisme réactionnel proposé - 169 -
Conclusions - 171 -

**CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES - 172 -**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES - 175 -**

**LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES - 192 -**

**ANNEXES - 195 -**

# LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|---|---|
| [HC] | Indice Hydrocarbure (concentration) |
| $[O_2]$ | Concentration en oxygène dissous |
| [VOC] | Indice COV (concentration) |
| $\{e^- h^+\}$ | Paire électron-trou |
| AFCAN | Association Française des Capitaines de Navires |
| AOP | *Advanced Oxidation Process* |
| ATD | *Automatic Thermal Desorption* |
| BP | *British Petroleum* |
| BTEX | Benzène - Toluène - Ethylbenzène - xylènes |
| CCD | *Charge Coupled Device* |
| CFC | Chlorofluorocarbone(s) |
| CI | Carbone Inorganique |
| COT | Carbone Organique Total |
| COV | Composé(s) Organique(s) Volatil(s) |
| $C_{prim, sec, ter, quat}$ | Atome de carbone primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire. |
| CT | Carbone Total |
| DAPR | *Diffused Aeration Photo-Reactor* |
| DCO | Demande Chimique en Oxygène |
| DGA | Direction Générale de l'armement |
| DVG | Dépôt par Voie Gazeuse |
| DVL | Dépôt par Voie Liquide |
| EDC | Eaux de Cales |
| EI+ | *Positive Electron Impact* |
| EPA | *Environment Protection Agency ( ?)* |
| ETBE | Ethyl ter-butyl éther |
| FID | *Flame Ionization Detector* |
| GC | *Gas Chromatography* |
| GESAMP | *Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environment Protection* |
| HAP | Hydrocarbure(s) Aromatique(s) Polycyclique(s) |
| HC | Hydrocarbure(s) |
| HPLC | *High Peformance Liquid Chromatography* |
| IBTS | *Integrated Bilge water Treatment System* |
| ICP-AES | *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* |
| IR | Infra Rouge |

| | |
|---|---|
| IRCELYON | Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon |
| ISO | *International Organization for Standardization* |
| IUPAC | *International Union of Pure and Applied Chemistry* |
| LED | Diode électroluminescente |
| L-H | Langmuir-Hinshelwood |
| MARPOL | *MARine POLution* |
| MEB | Microscopie Electronique à Balayage |
| MEPC | *Marine Environment Protection Commitee* |
| MS | *Mass Spectrometry* |
| MTBE | Méthyl ter-butyl éther |
| n-Ci | Alcane linéaire à i atomes de carbone |
| NIST | *National Institute of Standards and Technology* |
| OMI | Organisation Maritime Internationale |
| P.E.S. | Principe de l'Etat Stationnaire |
| PAB | Poly-Alkyl Benzène |
| PDMS | Polydimethylsiloxane |
| pHi | Point isoélectrique (voir aussi $pH_{ZPC}$) |
| Photocat. | Photocatalyse |
| $pH_{ZPC}$ | *Zero Point Charge* (voir aussi pHi) |
| ppm (ppmv) | Partie par million (volumique) |
| PTFE | Polytetrafluoroethylene |
| PVDF | Polyfluorure de vinylidène |
| RSD | *Relative Standard Deviation* |
| S (%) | Facteur synergie (%) |
| T | Température |
| $T_{éb.}$ | Température d'ébullition |
| TIC | *Total Ion Current* |
| $t_{n\%}$ | Temps nécessaire à l'abattement de n% de la charge initiale |
| UMR | Unité Mixte de Recherche |
| US | Ultrasons |
| UV (A, B ou C) | Ultraviolet |
| UV-Vis | Ultraviolet-Visible |
| WHO | *World Health Organization* |

# INTRODUCTION GENERALE

# 1. Contexte de l'étude

Les systèmes de propulsion des navires de la flotte marchande (95% du commerce mondial) ainsi que des flottes de pêche et militaires produisent des effluents aqueux chargés en hydrocarbures. Les eaux de cales représentent notamment une source anthropique de rejet d'huile dans la mer qu'il convient de traiter au vu de la réglementation internationale MARPOL. Celle-ci n'autorise en effet ce type de déversement que dans la limite d'une concentration maximale en hydrocarbures de 15 ppm. Par le passé, la Marine Nationale n'était pas tenue de respecter strictement la norme : il lui était simplement demandé de faire des efforts environnementaux pour ne pas trop désavouer les accords signés par la France au niveau international.

Ces dernières années voient en revanche les réglementations se durcir avec notamment la suppression des dérogations jusque là accordées aux navires d'Etat et la perspective d'un abaissement de la concentration maximale autorisée des effluents à 5 ppm. De plus, les systèmes actuels de traitement avant rejet, basés sur la séparation gravitaire de l'émulsion, ne permettent pas d'obtenir un effluent satisfaisant.

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée mettant en jeu un photocatalyseur solide (en général $TiO_2$) et un rayonnement ultraviolet. Cette technique complémentaire aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires a pour but la minéralisation complète des polluants organiques en $CO_2$ et autres composés minéraux tels que $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, *etc.* Ce type de traitement a déjà fait ses preuves dans la dégradation de nombreux composés dont les hydrocarbures des eaux de cales. Cependant, de nombreuses limites ont alors été relevées et certaines données restent manquantes quant à l'application de la photocatalyse à ce type de rejet dans le respect des différentes normes en vigueur.

L'association de la photocatalyse et de la sonolyse (sonophotocatalyse) a déjà montré son efficacité (effet de synergie) au cours de traitements de solutions aqueuses polluées, en permettant i) une meilleure dispersion du catalyseur dans la solution, ii) un taux accru d'espèces radicalaires et surtout iii) un transfert de masse accéléré du polluant de la phase aqueuse vers la surface du catalyseur.

## 2. Enjeux et verrous scientifiques et techniques

Les enjeux de ce projet sont de trois types. Tout d'abord, il existe un enjeu environnemental : il s'agit de proposer un procédé permettant de traiter les rejets anthropiques d'hydrocarbures dans les océans en respectant les normes actuelles voire en anticipant celles à venir. Par ailleurs, des enjeux scientifiques sont aussi présents. On peut citer : (i) l'étude de la dégradation par photocatalyse en phase aqueuse d'une émulsion plus ou moins stable, (ii) la détermination de lois cinétiques notamment dans le cas de molécules très hydrophobes, (iii) la compréhension de l'effet des ions chlorures et autres sels dissous issus des infiltrations d'eau de mer, (iv) le contournement du problème lié au manque d'oxygène dissous, (v) l'effet du couplage sonolyse/photocatalyse comme alternative pouvant répondre aux différentes limites du procédé photocatalytique ayant alors été relevées, *etc.*. Enfin, ce travail se fixe un enjeu technologique : il s'agit de mettre à disposition un certain nombre de résultats permettant alors de proposer un réacteur pilote qui répondrait à la fois aux contraintes d'efficacité énergétique, de compacité et de robustesse tout en traitant l'équivalent de 50 litres d'eaux de cales par jour.

Plusieurs verrous scientifiques devront être levés. On peut alors déjà citer :

- ✓ la maîtrise d'un échantillon plus ou moins stable et de composition très variable ;
- ✓ la détermination de la cinétique de dégradation par photocatalyse de mélanges complexes ;
- ✓ l'identification des composés les plus résistants au traitement photocatalytique et dont la dégradation ralentit globalement le procédé ;
- ✓ la mise au point des méthodes analytiques ;
- ✓ la compréhension de l'effet des sels dissous (NaCl, $HCO_3^-$, *etc.*) ;
- ✓ le problème d'une teneur réduite en oxygène dissous dans les eaux de cales, facteur limitant le traitement d'oxydation photocatalytique ;
- ✓ l'évaluation de l'efficacité et la compréhension du traitement sonophotocatalytique.

# 3. Présentation du travail réalisé

Deux parties principales composent ce travail, une étude bibliographique et une étude expérimentale, chacune se découpant alors en différents chapitres rapidement décrits ici.

## *3.1. Etude bibliographique*

Le premier chapitre permet de mieux comprendre la problématique des eaux de cales quant à leur importance en terme de volume rejeté chaque année en mer, leur composition ou encore leur impact environnemental et sanitaire sur le milieu marin. Ce chapitre décrit également les principales réglementations et normes en vigueur au niveau local et international et fait le point sur les traitements actuellement utilisés dans ce contexte, évoquant leurs principaux avantages et inconvénients.

Le second chapitre de cette partie bibliographique aborde les origines de la photocatalyse. De la naissance de cette technique à ses principales applications, nous en viendrons à décrire alors les principes et mécanismes dans le cas du traitement de l'eau. Nous ferons ensuite le point sur les perspectives qu'offre la photocatalyse pour le traitement des eaux de cales en faisant notamment le lien avec le premier chapitre quant à leur composition particulière. Enfin, dans le cadre de l'optimisation du traitement photocatalytique, nous reviendrons sur les principes de la sonophotocatalyse dont l'effet synergique, largement publié dans la littérature, permet d'en attendre certains avantages dans le cas du traitement d'échantillons complexes telles que les eaux de cales.

## *3.2. Etude expérimentale*

La caractérisation du photocatalyseur et du réacteur est présentée dans le premier des cinq chapitres de cette seconde partie. L'objectif ici est de montrer l'importance de ce type d'étude dans le but de travailler dans des conditions optimisées. La caractérisation du photoréacteur (photocatalyseur + réacteur) est souvent une étape oubliée dans la littérature. Le manque de compréhension des mécanismes de transfert de masse peut alors conduire à des erreurs d'interprétation notamment dans le traitement de données cinétiques.

Le deuxième chapitre est également un chapitre « caractérisation ». Les propriétés physico-chimiques (caractéristique de l'émulsion, pH, oxygène dissous) et les compositions inorganique (sels dissous) et organique (nature des composés présents, indice hydrocarbure)

des eaux de cales seront alors étudiées. Une première partie montrera au préalable toute l'importance de la mise au point de la préparation de l'échantillon, tant la variabilité est importante notamment en fonction du lieu de prélèvement.

La faisabilité du procédé photocatalytique appliqué au traitement d'eaux de cales reconstituées sera ensuite mise en évidence en évoquant parallèlement ses principales limites. La mise en évidence de l'effet d'un rayonnement UV en présence du photocatalyseur sur la vitesse de dégradation et l'influence de différents paramètres (sels dissous, $[O_2]$, ultrasons, *etc.*) constitueront alors l'essentiel de ce troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous proposerons une solution pour remédier à la faible teneur en oxygène dissous dans les eaux de cales. Ainsi, le traitement combiné photocatalyse + *air stripping* sera étudié. La mise au point d'un système analytique permettant de suivre à la fois l'évolution de la composition des phases aqueuse et gazeuse fera notamment l'originalité de ce chapitre. Toute l'importance de traiter en aval les composés émis dans le ciel du réacteur durant ce type de traitement sera mis en évidence.

Enfin, nous nous focaliserons dans le dernier chapitre sur un composé ayant été identifié comme étant un des composés les plus réfractaires au traitement photocatalytique. La dégradation du pentadécane déposé directement sur le photocatalyseur sera alors étudiée dans le but de disposer de données cinétiques pouvant être utilisées à terme dans le cas du dimensionnement d'un réacteur pilote.

# PARTIE A :

# ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

# CHAPITRE A-I

# Les eaux de cales : origines, réglementation et traitements actuels

# Introduction

Que ce soit par le biais des médias, des politiques, ou encore des associations de la société civile, il ne se passe rarement plus d'une année sans qu'il ne soit fait état d'une catastrophe écologique dans le milieu marin : Amoco Cadiz, Guerre du Golf, Erika, et plus récemment encore la catastrophe BP dans le Golfe du Mexique, les innombrables dégazages et déballastages sauvages, … De tous ces évènements émergent hydrocarbures et marées noires venant souiller plages et littoraux, en menaçant la santé des écosystèmes et bien sûr celle de l'homme. Cette pollution du milieu marin par les hydrocarbures est difficile à estimer, que ce soit en termes de volume ou encore d'impact environnemental.

Cependant, cette pollution par les hydrocarbures apparaît relativement contrôlable, au moins pour ce qui est de celle dont l'origine est le rejet en mer des eaux de cales. En effet, parce que le rejet de ces effluents issus de mélanges majoritairement d'huile, de gasoil et d'eau reste intentionnel, leur stockage et leur traitement à quai ne semblent pas un obstacle insurmontable lorsqu'il s'agit de préserver nos mers et océans. C'est par ailleurs ce que soulignent les réglementations actuelles qui limitent ces rejets aux effluents dont la teneur en huile n'excède pas 15 ppm (≈ 1 cuillère à soupe dans 1000 L d'eau). Au-delà de cette limite, le rejet en mer y est tout simplement interdit et le stockage jusqu'au traitement à quai obligatoire. A noter que les quelques dérogations, accordées notamment aux navires de guerre, ne sont aujourd'hui plus en vigueur ; chaque bâtiment appartenant à un pays signataire des conventions internationales (ex : ceux en France de la Marine Nationale), est donc tenu de respecter les engagements de celui-ci. Pour palier le problème du stockage à bord, impensable pour beaucoup de navires dont la production d'eaux de cales est trop importante, des méthodes physiques, biologiques et chimiques ont vu le jour. Ces méthodes, bien que prometteuses quant à leur efficacité et/ou leur coût, présentent toutefois certains inconvénients.

Ce chapitre s'intéresse dans un premier temps à donner une description des eaux de cales en précisant leur origine et leur composition chimique. L'importance de ces rejets (volume et impact sur l'environnement) sera alors évoquée puis les réglementations actuelles au niveau local et international seront abordées. Enfin, quelques précisions seront apportées quant aux méthodes actuellement utilisées pour répondre à ces réglementations dans le but de traiter ces effluents.

# 1. Les eaux de cales : généralités

## *1.1. Définition et origines*

Dans le langage de la marine internationale, une cale est le compartiment qui correspond à la partie la plus basse d'un navire. Dans la salle des machines, les cales sont alors remplies d'un liquide noir, opaque : les eaux de cales.

Les eaux de cales sont des mélanges d'eau douce, d'eau de mer, d'huile et de boues, qui sont donc susceptibles de contenir des solvants, des sels, des hydrocarbures, de l'urine, des détergents, et bien d'autres composés chimiques. Les eaux proviennent essentiellement des diverses fuites dans les canalisations mais aussi au niveau des pompes et des soupapes. Les eaux de lavage représentent également une part non négligeable de ces eaux. Les huiles quant à elles trouvent leur origine principalement dans les fuites au niveau des conduites de carburant, du moteur, des différentes opérations de vidanges, *etc.* A noter qu'une part importante des fluides qui se retrouvent dans les cales provient d'incidents difficiles à prévoir.



**Figure A-I-1 : images des cales d'un navire.**
**(www.brighthub.com/engineering/marine/articles/31280.aspx)**

L'accumulation de ces eaux contaminées d'hydrocarbures dans ces compartiments confère aux cales une utilité certaine mais représente également un risque pour la salle des machines. Il arrive en effet que le niveau des eaux de cales augmente considérablement, atteignant un point critique menant à des accidents ou plus simplement à des situations d'urgence. Ainsi, les cales sont régulièrement vidées par pompage et stockées dans des réservoirs dédiés avant d'être évacuées.

## *1.2. Composition des eaux de cales*

Le travail d'Antoine Lair (Lair, 2007) fournit des données intéressantes quant à la nature des eaux de cales. Ces effluents, qui après décantation se présentent sous 3 phases (organique – aqueuse – particulaire), sont constitués d'hydrocarbures et de sels. La présence de ces derniers est due principalement à l'infiltration d'eau de mer dans les cales. Le chlorure de sodium est alors le constituant salin majoritaire. A noter enfin que si l'on compare les propriétés physico-chimiques des eaux de cales avec celles de l'eau de mer, le pH y est sensiblement le même (entre 7,5 et 8). En revanche, la concentration en oxygène dissous y est beaucoup plus faible (voire nulle) : la présence de bactéries bacilliformes peut expliquer cette absence d'oxygène qu'elles ont pu utiliser pour leur croissance ; croissance durant laquelle elles ont pu réduire les sulfates (et autres composés organiques à base de soufre) en $H_2S$ dont l'odeur caractéristique caractérise également les eaux de cales.

Les hydrocarbures présents dans les eaux de cales le sont principalement sous la forme d'émulsions dont le diamètre est de l'ordre du micron (Karakulski *et al.,* 1998 ; Lair, 2007). Une distribution quasi gaussienne des alcanes linéaires est observable en chromatographie en phase gazeuse. La plage d'alcanes linéaires présents dans les eaux de cales s'étend de l'octane (C8) au pentacosane (C25). Parallèlement, une quantité importante de composés aromatiques dont les BTEX (benzène, toluène, xylènes et ethylbenzène) et certains dérivés du phénol, a été mise en évidence. Une étude récente (Netherlands national water board –water unit, 2008) a également répertorié la présence dans les eaux de cales néerlandaises de certains Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Parmi ceux-ci, le naphtalène, le phenanthrène, l'anthracène et le benzo[a]pyrène sont quelques uns des exemples cités dans ce rapport. Cette étude signale également la présence de chlorofluorocarbures (CFC) ainsi que de certains composés soufrés. Par ailleurs, alors que le gasoil utilisé par les navires contient environ 0,2% de soufre contre 1,5% pour les huiles lubrifiantes (graisses), la teneur en soufre des eaux de cales varie de 0,5% à 1%. Ce rapport en conclut donc que les eaux de cales semblent donc bien provenir d'un mélange de ces deux effluents.

En ce qui concerne les concentrations relevées dans les différentes études scientifiques publiées concernant les eaux de cales[†], une très grande disparité dans les données est observée en fonction du paramètre suivi (Demande Chimique en Oxygène, Carbone Organique Total et/ou Dissous, teneur en huile, *etc.*). Généralement, il est reporté que les DCO *soluble* et *totale* sont de l'ordre de 1500 $mg_{O_2}.L^{-1}$ (Karakulski *et al.*, 1998) et 3500 $mg_{O_2}.L^{-1}$ (Asselin *et al.,* 2008) respectivement ; que le COT s'élève à quelques centaines de $mg_C.L^{-1}$ (Lair, 2007 ; Asselin *et al.,* 2008), et que la teneur en huile (déterminée après extraction au solvant et, selon la définition, mesure par spectroscopie Infra Rouge ou chromatographie en phase gazeuse) est en générale assez proche de la valeur du COT (Gryta *et al.*, 2001, Asselin *et al.,* 2008) soit quelques centaines de ppm.

Enfin, on note également la présence de certains métaux dont l'arsenic, le cadmium, le chrome, le plomb, l'argent, le mercure, le zinc, *etc.* (Ghidossi *et al.*, 2009).

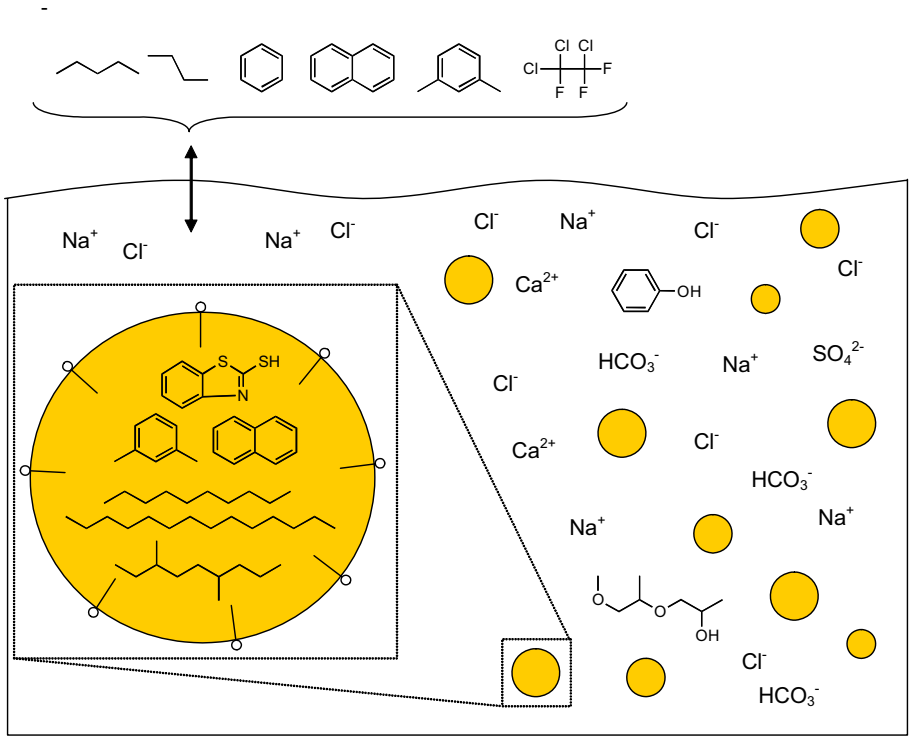



**Figure A-I-2 : représentation schématique de la composition des eaux de cales et de l'équilibre entre les phases gazeuse et liquide (Lair, 2007)**

[†] 43 citations pour *« bilge water »* et 100 pour *bilge water* (*web of knowledge,* août 2011).

# 2. Pollution des mers et océans par les hydrocarbures (HC)

## *2.1. Origine des HC en mer*

Il y a 30 ans, la pollution des mers et des océans par les hydrocarbures (HC) due aux navires représentait 37% des 3,8 millions de tonnes d'HC répandus annuellement dans les eaux internationales. Cependant, dans un dossier juridique de l'Association Française des Capitaines de Navires (AFCAN), Jean Daniel Troyat indique qu'un effort considérable a été réalisé par les armateurs :pour quasiment la même quantité d'hydrocarbures retrouvés dans les mers et océans, seuls 10% aujourd'hui proviendraient des seuls navires (AFCAN, 2006). Le reste trouverait son origine à 70% dans les eaux de ruissellement depuis les zones continentales (pollutions industrielle et domestique dites d'origine tellurique). La part de la pollution naturelle (fissures dans les fonds marins) et celle des activités d'extractions du pétrole off-shore représenteraient quant à elles le reste, à savoir chacune 10% des hydrocarbures retrouvés en mer.

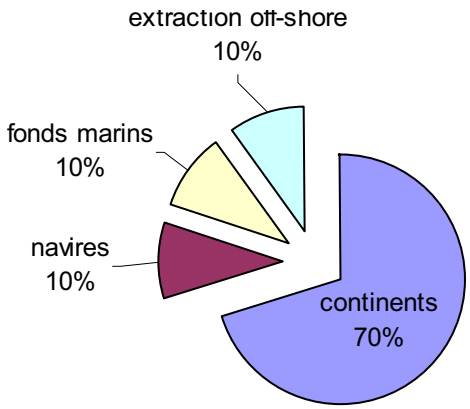



**Figure A-I-3 : origines des HC retrouvés dans le milieu marin (AFCAN, 2006)**

## *2.2. Part des eaux de cales (EDC) dans les rejets d'HC en mer*

D'après une étude publiée en 2007 par le groupe d'experts sur les aspects scientifiques de la protection de l'environnement maritime (GESAMP, 2007), la quantité des rejets opérationnels d'huile imputables aux navires – cargos y compris - est estimée à 210 000 tonnes par an. Parmi ceux-ci, on distingue entre autres les boues mazouteuses (89%), les huiles de ballast des cargos (10%) et… les huiles provenant des cales (1%). Les huiles de cales représenteraient ainsi environ 2 000 tonnes d'huiles épandues chaque année dans les mers et océans. Tomaszewska *et al.* soulignent même qu'un navire est susceptible de générer

un volume d'eaux de cales compris entre 0,5 et 50 $m^3$ par jour en fonction de sa taille (Tomaszewska *et al.,*2005).

Au total, les rejets des navires et cargos s'élèvent à 460 000 tonnes par an dont 45% de rejets opérationnels et 38% de rejets accidentels. Pour compléter le bilan de la pollution des mers et océans par les hydrocarbures d'origines maritimes (exclus les déversements d'origine tellurique – domestiques et industriels), il faut encore ajouter : (i) les installations off-shore (20 000 tonnes par an), (ii) les installations côtières (115 000 tonnes par an), (iii) les infiltrations naturelles (600 000 tonnes par an).

Les 2 000 tonnes d'huile de cales épandues chaque année représenteraient ainsi :

- ✓ 0,05% de la pollution des mers et océans par les HC (~ 4 x $10^6$ tonnes ; figure A-I-4),
- ✓ 0,2% de cette pollution, exclue celle d'origine tellurique (~ 1,1 x $10^6$ tonnes),
- ✓ 0,3% si l'on exclu les infiltrations naturelles (fissures dans les fonds marins).

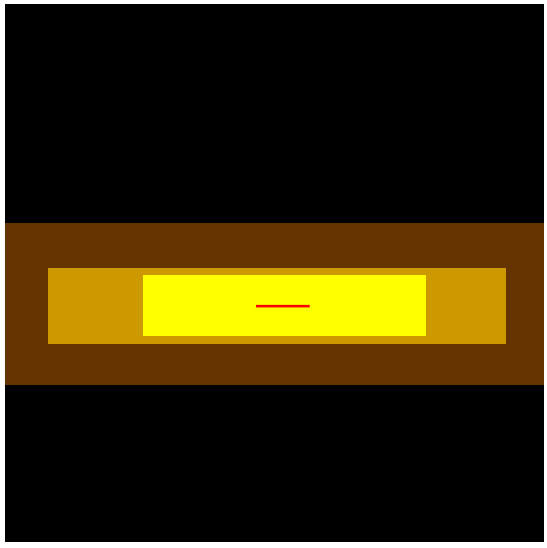


**Figure A-I-4 : part des eaux de cales dans l'origine des HC en mer (noir : total des HC en mer ; marron : origine maritime ; orange : navires et cargos ; jaune : rejets opérationnels ; rouge : eaux de cales)**

A titre comparatif, le naufrage de l'Erika en 1999 avait eu pour conséquence le rejet de 19 800 tonnes d'huile (233 565 tonnes pour l'Amoco Cadiz en 1978) soit l'équivalent de 10 ans de rejets d'eaux de cales.

Autre point de comparaison intéressant, les rejets d'origine militaire représentaient pendant la guerre du Golfe en 1991 entre 500 000 et 1 000 000 de tonnes d'huile déversées dans les eaux internationales soit l'équivalent de 500 années de rejets d'huile de cales. Sans

compter que près de 70 000 000 de tonnes de produits de combustion d'huile furent également émis dans l'atmosphère et que les retombées dans les mers et océans ne peuvent être ignorées (Fowler, 1993).

## *2.3. Impact environnemental et sanitaire*

La quantité importante d'huile déversée dans le milieu n'est bien sûr pas sans conséquence pour celui-ci. Les pollutions peuvent être physiques, chimiques ou biologiques. Les polluants sont des substances naturelles (matière organique, bactéries, algues, virus, *etc.*) ou de synthèse, dégradables ou non et parfois toxiques. Leur impact sur la faune aquatique par exemple peut avoir des conséquences sur le développement, la reproduction, les maladies, *etc.* La flore subit également les conséquences de cette pollution marine avec une baisse de la photosynthèse des algues et du phytoplancton. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les différents rejets sont pour la plupart toxiques et font partie des polluants classés prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (EPA, USA), notamment vis-à-vis de leurs propriétés cancérogène et/ou mutagène. Ces molécules sont un des nombreux exemples de composés que l'on retrouve dans le cas de la pollution par les hydrocarbures de l'environnement marin et pouvant se retrouver dans la chaîne alimentaire. Les BTEX constituent un autre exemple de composés ayant un impact particulièrement néfaste pour le milieu marin. Enfin, il a été relevé dans les eaux de cales la présence de métaux lourds, notamment de mercure et d'arsenic (Ghidossi *et al.*, 2009), sources d'empoisonnement et autres effets indésirables sur la santé. Aujourd'hui, il parait clair que l'impact des eaux de cales sur l'environnement et plus généralement sur la santé des écosystèmes (dont l'homme) doit être une préoccupation majeure. La société civile dans son ensemble est en effet concernée par cette question et il n'est pas surprenant que la presse en relate alors régulièrement l'importance du problème (Abu Sayed, 2011).

# 3. Cadre conventionnel et législatif

## *3.1. Un outil international contre la pollution marine : MARPOL*

### 3.1.1. Historique

Le problème lié à la pollution des mers par les hydrocarbures fut reconnu pour la première fois avant la première guerre mondiale. Au cours des années 1920 et 1930, divers pays prirent des mesures en vue de lutter contre les déversements d'hydrocarbures dans leurs eaux territoriales et de prévenir les actes de pollution en imposant des amendes pour les rejets non autorisés. Des mesures furent envisagées au niveau international, mais sans qu'un accord puisse être conclu avant que n'éclate la deuxième guerre mondiale.

En 1948, la conférence des Nations Unis à Genève adopte une convention qui fonde l'organisation maritime internationale (OMI). Cette convention entrera en vigueur en 1958 et l'OMI se réunira pour la première fois en 1959. Son objectif principal est alors de prévenir et de contrôler la pollution marine, notamment en instaurant des règles strictes quant aux rejets opérationnels des navires représentant, en terme de tonnage, une menace environnementale plus importante encore que les rejets accidentels. De nombreuses mesures furent dès lors prises dont la plus importante est sans conteste la Convention Internationale pour la Prévention de la Pollution par les Navires en 1973 qui sera complétée par le Protocole de 1978 : c'est la naissance de MARPOL 73/78 (MARine POLlution), dont est responsable le comité de protection de l'environnement marin (Marine Environment Protection Committee). Depuis, les législations et conventions internationales et européennes se succèdent dans le but de contrôler la pollution marine par les hydrocarbures des navires (Ferraro et Pavliha, 2010).

### 3.1.2. La convention MARPOL 73/78 : généralités

La convention MARPOL 73/78 est entrée en vigueur en octobre 1983. Au 31 décembre 2005, 136 pays avaient ratifié la convention soit 98% du tonnage mondial maritime. Cette convention sera amendée à plusieurs reprises, en particulier en mars 1992 où seront adoptées les modifications les plus importantes concernant la protection du milieu marin contre les pollutions aux hydrocarbures. Six annexes qui ciblent chacune une pollution bien particulière, constituent aujourd'hui l'essentiel de MARPOL :

- ✓ Annexe I : hydrocarbures
- ✓ Annexe II : substances liquides nocives (ex : produits chimiques)
- ✓ Annexe III : substances nuisibles transportées par mer en colis
- ✓ Annexe IV : eaux usées
- ✓ Annexe V : ordures
- ✓ Annexe VI : pollution de l'air (protocole de 1997)

Un état qui ratifie la convention MARPOL accepte de fait les annexes I et II (150 pays au 31 juillet 2011). L'annexe VI est la plus récente de toutes et est entrée en vigueur en mai 2005 (ratifiée par 65 pays au 31 juillet 2011). La dernière résolution votée par le MEPC date du 1er octobre 2010 : elle donne les principales directives quant aux enquêtes et certifications des systèmes anti-salissure sur les navires.

### 3.1.3. Les eaux de cales et MARPOL : l'Annexe I

Les rejets d'eaux de cales sont concernés par la convention MARPOL à travers son annexe I‡, révisée par la résolution MEPC 117(52) adoptée le 15 octobre 2004 et entrée en vigueur au 1er janvier 2007. Il y est indiqué dans le chapitre 3 relatif aux exigences requises en salle des machine que les rejets d'huile (hydrocarbures) en mer ne sont autorisés que dans le cas où le navire (équipé selon la règle 16) fait route et si la teneur en huile de l'effluent est inférieure à 15 ppm (Annexe 1). Les rejets restent toutefois prohibés quelle que soit la concentration en zone Antarctique.

A noter que l'Annexe I définit également certaines *zones spéciales* que tout capitaine de navire, responsable aux yeux de la législation, se doit de connaître : la mer Méditerranée (1983), la mer Baltique (1983), la mer Noire (1983), la mer Rouge (1983), la zone des « Golfes » (1983), le golfe d'Aden (1989), la zone Antarctique (1992), les eaux d'Europe du Nord Ouest (1999), la mer d'Oman (2007) et les eaux d'Afrique du Sud (2008). D'autres

‡ La dernière résolution en date du MEPC concernant l'Annexe I remonte au 26 mars 2010 (entrée en vigueur : 1 août 2011). Elle y inclut un nouveau chapitre 9 qui compile les exigences relatives à l'utilisation et au transport d'huile dans la zone Antarctique.

zones sont également répertoriées par MARPOL (la mer des Caraïbes, le golfe du Mexique, *etc.*) mais elles ne sont pas concernées par l'Annexe I.

Enfin, l'exception à la règle relative aux rejets d'huile en mer accordée aux « navires de guerre […] ou tout autre navire possédé ou exploité par un Etat […] à une fin non commerciale » telle que stipulée dans l'article 3 – application – paragraphe 3 de la précédente édition de l'Annexe I n'apparaît plus dans la version révisée de 2004. Ainsi, les Marines Nationales doivent désormais également contrôler leurs rejets provenant de la salle des machines dont la teneur en huile ne peut excéder 15 ppm.

## *3.2. Directives européennes et droit français*

### 3.2.1. Réglementation européenne

Au niveau européen, les principales directives et décisions-cadres sont :

✓ Directive du Parlement et du Conseil du 27 novembre 2000 (n°2000-59/CE) sur les installations de réceptions portuaires pour les déchets d'exploitation des navires et des résidus de cargaison qui oblige les Etats membres à doter leurs ports d'installations conformes aux prescriptions de l'OMI (Décret d'application : 22 septembre 2003).

✓ Décision-cadre du Conseil du 12 juillet 2005 (n°2005/667/JAI) visant à renforcer le cadre pénal pour la répression de la pollution causée par les navires. Les Etats membres doivent prendre des mesures nécessaires pour que les infractions donnent lieu à des sanctions effectives, proportionnées et dissuasives.

✓ Directive du Parlement européen et du Conseil du 7 septembre 2005 (n°2005/35/CE) relative à la pollution causée par les navires et à l'introduction de sanctions en cas d'infractions. Elle établit que les rejets illicites sont considérés comme des infractions.

### 3.2.2. Contexte réglementaire français

En ce qui concerne le droit français relatif aux rejets de polluants en mer par les navires, la loi du 3 mai 2001 (n°2001-380) dite « Loi Le Bris » et son décret d'application (n°2002-196) créent des tribunaux du littoral maritime spécialisés. Dernièrement, la loi du 9 mars 2004 dite « loi Perben II » (n°2004-204) vise à alourdir les peines pour les pollutions volontaires : jusqu'à 10 ans d'emprisonnement et une amende d'un million d'euros. La

confiscation du navire et des biens tant des personnes physiques que morales est également désormais possible dans les eaux territoriales.

Enfin, le Code de l'environnement est le texte de référence en France concernant le droit de l'environnement. Les articles L218-1 à L218-31 (livre 2 - Titre 1$^{er}$ - Chapitre 8 - section 1 ; toujours en vigueur au 7 octobre 2011) légifèrent ainsi sur la pollution par les rejets des navires et précisent en particulier les peines encourues en cas d'infraction constatée. Ils reprennent pour l'essentiel les dispositions de la loi du 3 mai 2001 relative à la répression des polluants et celles de la loi du 9 mars 2004 (dite « Perben II »). Cependant, d'après l'article L 218-21, « les navires de guerre et navires de guerre auxiliaires, ainsi qu'aux autres navires appartenant à un Etat ou exploités par un Etat et affectés exclusivement, au moment considéré, à un service public non commercial » ne sont pas concernés par les mesures répressives formulées à travers les articles L 218-11 à L 218-19.

On notera qu'en France en 2009, un Grenelle de la mer a réuni les 10 et 15 juillet 2009 l'Etat, les collectivités territoriales et les grands acteurs de l'économie maritime et de la société civile. Sept rapports ont alors été édités par les ComOps (Comités Opérationnels) dont celui remis le 11 mars 2010 par Jean-Marc Schindler, administrateur général des affaires maritimes, et dont les engagements 28 et 30 visent à réduire les rejets par les navires et à lutter efficacement contre les pollutions (Grenelle de la mer, 2010).

### 3.3. Contrôle et détermination de la teneur en HC

Le contrôle de la teneur maximale en huile que peut atteindre un effluent de la salle des machines (15 ppm) doit être assuré par un système qui commande la fermeture d'une électrovanne (sur le circuit de rejet à la mer) en cas de dépassement de la limite. Les détecteurs actuels fonctionnent généralement sur le principe de la diffusion de la lumière (MEPC.1/Circ.677, 2009). On trouve notamment à bord de nombreux turbidimètres. Cependant, non seulement il est nécessaire de veiller à la propreté des capteurs, mais la présence d'oxyde de fer (rouille) et autres particules solides dans le rejet peut également perturber la mesure. De plus, même calibrés, certains capteurs ne déclenchent pas la fermeture de l'électrovanne qui laisse alors passer des effluents beaucoup trop chargés. Un autre type de détecteur fonctionnant sur une mesure de la fluorescence est aujourd'hui utilisé. Elle permet de déterminer la concentration en composés fluorescents (aromatiques) puis, *via* une corrélation, de remonter à la concentration totale d'hydrocarbures (MEPC.1/Circ.677, 2009).

Dans le but de fournir une interprétation uniforme des règles 15 et 16 de l'Annexe I de la convention MARPOL, la résolution MEPC 107(49) adoptée le 18 juillet 2003 établit les spécifications et les directives afférentes aux équipements de prévention de la pollution concernant les cales des salles des machines des navires. Elle s'applique aux installations équipant les navires depuis le 1er janvier 2005 et amende ainsi de fait les précédentes résolutions A.393(X) et MEPC 60(33) qui restent applicables aux équipements de navires installés du 14 novembre 1978 au 30 avril 1994 et du 30 avril 1994 au 1er janvier 2005 respectivement. La résolution MEPC 107(49) précise également que « ppm » signifie « part (en volume) d'huile par millions de parts d'eau ». Elle se réfère enfin à la norme internationale ISO 9377-2 :2000 dans le but de définir un protocole précis quant à la détermination de la teneur en huile. Ce dernier consiste alors en une extraction par solvant de l'huile contenue dans l'effluent aqueux. L'analyse se fait ensuite par chromatographie en phase gazeuse. Les concentrations des composés élués entre le décane et le tétracontane sont alors sommées définissant ainsi l'indice hydrocarbure ou « teneur en huile » (Annexe 2).

# 4. Traitements actuels des eaux de cales

Avant de présenter les différentes techniques utilisées actuellement dans le cas du traitement des eaux de cales, quelques notions fondamentales sont rappelées ici et illustrées sur la figure A-I-5 afin de mieux comprendre les mécanismes ayant cours notamment durant les processus physiques.

Crémage / Sédimentation : phénomènes migratoires qui par la différence de densité entre la phase dispersée et la phase dispersante permet une séparation. Le crémage et la sédimentation représentent respectivement une migration de la phase dispersée vers le haut et vers le bas.

Floculation / Coalescence : phénomènes d'augmentation de la taille de gouttelettes qui se produisent respectivement de façon réversible et irréversible.

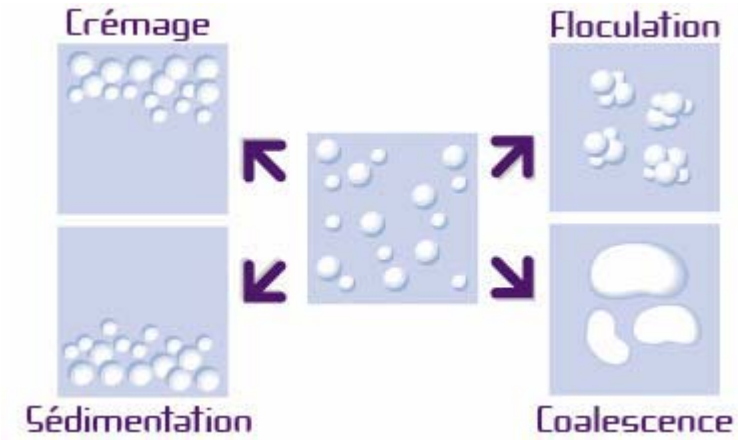



**Figure A-I-5 : représentation schématique des phénomènes de déstabilisation des émulsions**

## *4.1. Procédés physiques*

### 4.1.1. Gravité et décantation par coalescence

La méthode la plus utilisée actuellement pour le traitement à bords des eaux de cales est sans conteste celle faisant appel à la gravité pour séparer par coalescence et décantation (crémage) l'huile de l'eau. La figure A-I-6 est extraite de la circulaire 642 du MEPC adoptée le 12 novembre 2008 (MEPC.1/Circ.642, 2008). Elle décrit ce à quoi ressemble ou devrait ressembler un système intégré de traitement des eaux de cales (IBTS).

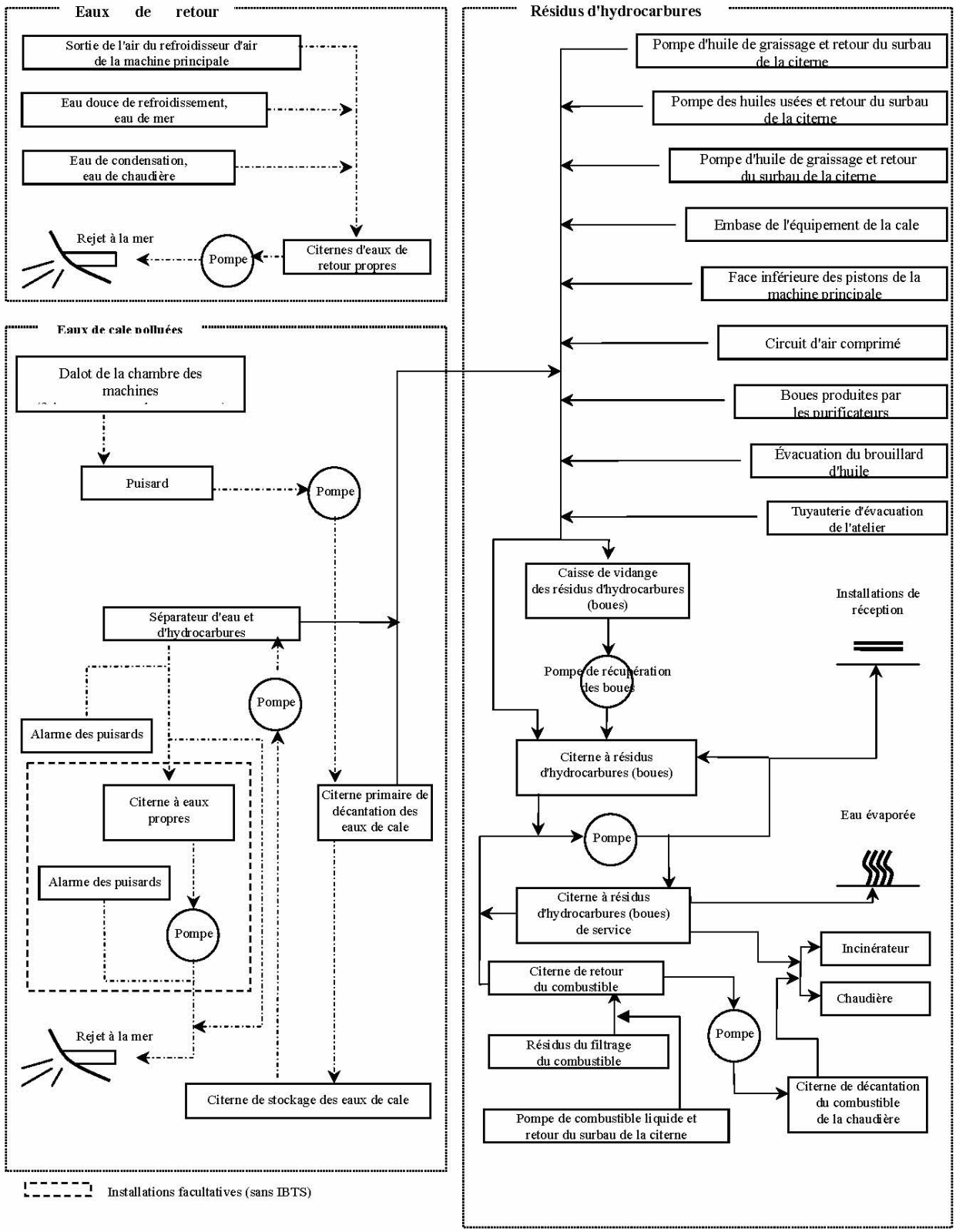



**Figure A-I-6 : système intégré de traitement des eaux de cales (IBTS) (MEPC.1/Circ.642, 2008)**

On remarque l'installation (obligatoire) d'un séparateur eau/hydrocarbures. L'effluent aqueux est ensuite envoyé (puis stocké et/ou rejeté à la mer) dans une citerne de décantation

alors que la phase huileuse est traitée avec les résidus hydrocarbures. Les problèmes des procédés de traitement reposant sur le principe de la décantation par gravité proviennent (i) de la présence dans les eaux de cales de détergents favorisant les émulsions (Karakulski *et al.,* 1998), (ii) du temps de contact entre les deux phases favorisant la décantation de la suspension huileuse mais également la dissolution des composés organiques qui ne peuvent alors plus être éliminés simplement par décantation (Lysyj *et al.,* 1979 ; Woytowich *et al.,* 1993). Caplan *et al.* précisent même que les gouttelettes d'huile émulsifiée dont le diamètre est inférieure à 20 µm ne peuvent pas être éliminées par ce type de traitement (Caplan *et al.*, 2000).

### 4.1.2. Techniques membranaires

Afin de rendre la séparation plus efficace, certains auteurs proposent la filtration sur membranes. La microfiltration laisse passer les molécules solubles mais retient les bactéries et toutes les particules de taille supérieure à celle des pores (0,1 à 10µm). La microfiltration s'avère être une pré-étape essentielle lorsque l'ultrafiltration (pores plus petits et pression plus élevée – ne retient que les ions et les molécules légères) est utilisée. En effet, la microfiltration permet d'éviter de bloquer les pores de la seconde membrane par les trop gros colloïdes primaires (Tremblay *et al.,* 2000, Peng *et al.*, 2005). Ce type de traitement combiné permet alors de produire un effluent dont la teneur en HC est drastiquement abaissée.

Un procédé membranaire (décantation + ultrafiltration) accrédité par l'OMI et installé aujourd'hui sur sept transbordeurs (ferrys), est décrit par Ghidossi *et al.* : ce procédé permet de réduire par six le volume de l'effluent à traiter à quai en rejetant en mer une eau faiblement chargée en HC (<1 ppm). Ce procédé est par ailleurs capable de traiter plus de 1500 L d'eau contaminée par heure (Ghidossi *et al.,* 2009). Un des problèmes à relever reste malgré tout, d'après Caplan *et al.*, l'encrassement des membranes qu'il est nécessaire de changer chaque année en plus d'une régénération risquée, polluante et coûteuse à réaliser régulièrement. Les auteurs précisent également que par ce type de procédé, une quantité importante d'eau se retrouve dans les hydrocarbures qui rend alors leur recyclage ou leur incinération plus difficile (Caplan *et al.*, 2000).

L'osmose inverse peut également être utilisée en combinaison d'un traitement par ultrafiltration (Karakulski *et al.*, 1995). L'osmose inverse force l'eau par pression osmotique à passer à travers une membrane hydrophobe. Cette technique est particulièrement efficace dans

le but de dessaler un effluent. La distillation membranaire enfin peut être utilisée avec l'ultrafiltration : ce type de traitement combiné permet par un processus similaire à une distillation classique d'abattre totalement la teneur en huile et jusqu'à 99,5% du carbone organique total (Gryta *et al.*, 2001).

## 4.2. Procédés biologiques

Puisque certaines bactéries ont été mises en évidence dans les eaux de cales, certains auteurs ont souhaité aborder un nouvel axe de recherche dans le traitement des hydrocarbures : la biodégradation. En effet, Nievas *et al.* ont isolé des huiles de cales certaines bactéries appartenant au genre *Pseudomonas*. Ces bactéries ont ensuite été utilisées dans un bioréacteur et ont montré qu'elles étaient capables de dégrader en 14 jours 70% des composés extraits à l'hexane et 90% des composés aromatiques (Nievas *et al.*, 2006). Plus récemment, une étude a montré que la présence de molécules cages telles que les cyclodextrines augmentait l'efficacité de la biodégradation. Par exemple, après 120h de traitement par des bactéries type *Pseudomonas* et dans un milieu dont la concentration en β-cyclodextrine était de l'ordre de 2,5mM, seul 15% de l'hexadécane étudié n'avait pas été dégradé contre 43% dans le procédé sans molécule cage (Sivaraman *et al.*, 2010). En 2000 déjà, un réacteur pilote de 2 $m^3$ avait été dimensionné et installé sur le navire Cape Lobos de la MARAD (agence américaine du ministère des transports américains). Le bioréacteur a alors traité pendant 70 jours 90 $m^3$ d'eaux de cales contaminées à une concentration initiale comprise entre 70 et 90 ppm. Avec l'élimination de plus de 99% de la charge initiale, le procédé permettait alors de descendre en dessous de la limite des 15 ppm imposée par MARPOL et ainsi de rejeter en mer. Ces résultats ont permis aux auteurs d'estimer à plus de 300 $m^3$ par mois la quantité d'effluent pouvant ainsi être traitée (Caplan *et al.*, 2000). Bien que prometteur, il faut toutefois relever à la fois la lenteur du procédé et le côté complexe des réactions biochimiques impliquées. Celles-ci nécessitent en effet pour fonctionner des conditions bien particulières et surtout stables tout au long du traitement.

## 4.3. Coagulation chimique et électrocoagulation

Il n'est pas possible de décanter naturellement les suspensions colloïdales (particules ayant une taille comprise entre 1mm et 10µm) soumises d'une part aux forces d'attraction de Van der Waals, d'autre part aux forces de répulsion électrostatiques entre particules. Pour déstabiliser la suspension colloïdale et ainsi favoriser la séparation des phases aqueuse et

huileuse, il convient de neutraliser cette charge par ajout d'ions de charge opposée jouant le rôle d'agents coagulants. La température du milieu, sa nature, la concentration en colloïdes, la présence d'inhibiteurs sont des paramètres importants. Les conditions de coagulation dépendent du pH alors ajusté par ajout de base ou d'acide : c'est la coagulation chimique. Cette méthode de traitement n'est pas viable sur un navire notamment puisqu'elle nécessite l'intervention de personnel qualifié.

L'électrocoagulation est alors un procédé alternatif qui en imposant un courant continu entre des électrodes « sacrifiées » va générer la formation de cations et d'hydroxydes provoquant la coagulation des colloïdes et la formation d'un floc qui pourra alors être éliminé par décantation. L'électrolyse a également une action sur les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Il est ainsi possible d'abattre la teneur en huile d'un échantillon d'eaux de cales de 96% en moins de 2h de traitement (99% pour la teneur en huile de composés lourds, *i.e.* élués après le décane) et la DCO totale de 78% (Asselin *et al.*, 2008). Drogui *et al.* ont publié en 2009 des résultats similaires avec une estimation du coût du traitement évalué alors entre 1,34 et 2,20 $ canadiens (Drogui *et al.*, 2009). Enfin, une étude cinétique publiée récemment a montré qu'avec des électrodes Pt/Ir à 32°C et sous un courant de 12,8 $mA.cm^{-2}$, la réaction d'électrocoagulation était d'ordre 1 par rapport à la DCO et que l'énergie d'activation était de l'ordre de 26 $kJ.mol^{-1}$ (Korbahti et Artut, 2010).

## *4.4. Oxydation par voie humide et photocatalyse*

Pour répondre aux inconvénients des procédés biologiques (lenteur des réactions impliquées, *etc.*) et physiques (inhérents à l'encrassement de la membrane, *etc.*), l'oxydation est apparue comme une solution permettant la dégradation rapide jusqu'à la minéralisation complète ($CO_2$ + $H_2O$) ou partielle (présence de composés organiques à faible poids moléculaire : acide acétique, *etc.*) de l'effluent. L'oxydation par voie humide utilise généralement des températures et des pressions comprises entre 150 et 350°C et 2 et 20 MPa respectivement. En 1999, une étude a expérimenté cette méthode sur des échantillons de type eaux de cales et a montré qu'à 350°C et sous 20 MPa, la teneur en huile/graisse était réduite à 99,9% et la DCO à 91% (Bernal *et al.*, 1999). Une étude cinétique a également permis aux auteurs de déterminer dans le cas de cette réaction suivant une cinétique d'ordre 1, à la fois l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Ceux-ci ont été évalués à 34,56 $kJ.mol^{-1}$ et 34,88 $s^{-1}$ respectivement. L'oxydation supercritique a également été étudiée. Ce procédé utilise, contrairement à l'oxydation par voie humide, des conditions de pression et de

température supérieures à celles définissant le point critique de l'eau ($T_c$ = 374°C et $P_c$ = 22,1 MPa). Ainsi, Misch *et al.*, ont utilisé cette technique d'oxydation en apportant de l'oxygène par électrolyse de l'eau (Misch *et al.*, 2000). Dans le cas entre autres du traitement des eaux de cales (24,1 MPa, 648 K, 0,2 $mS.cm^{-1}$), ils ont alors obtenu des résultats particulièrement intéressants : 80% de la charge (COT) abattue en un temps de résidence extrêmement faible (75s). L'inconvénient de telles techniques d'oxydation, bien qu'étant intéressantes d'un point de vue énergétique tant la réaction mise en jeu est exothermique, est qu'elles nécessitent une installation particulière et des conditions de pression et température élevées, soit un risque évident pour le personnel particulièrement dans le cas d'un traitement à bord.

Récemment, parmi les procédés d'oxydation avancée (AOP), la photocatalyse a ouvert des possibilités intéressantes. Déjà en 1998, Karakulski *et al.* ont combiné l'ultrafiltration à la photocatalyse, cette dernière étant alors utilisée en tant que traitement en aval afin de compléter l'élimination de la charge hydrocarbonée des eaux de cales (Karakulski *et al.*, 1998). Les auteurs ont ainsi généré un filtrat de faible teneur en huile (< 15 ppm et DCO abattue à plus de 92%). La dégradation photocatalytique permettait alors de compléter la réaction en éliminant la totalité de l'huile restante en seulement 2h avec un photocatalyseur type dioxyde de titane dopé au potassium. Dans son travail de thèse, Lair a quant à lui montré la faisabilité du procédé photocatalytique dans un réacteur fermé de 1L et en utilisant un photocatalyseur supporté de $TiO_2$ (Lair, 2007). Il a ainsi montré que le carbone organique total n'était que lentement diminué. En revanche, son étude consistant à suivre par fluorescence la dégradation des hydrocarbures (aromatiques) lui a permis d'optimiser le traitement : en 150h, l'auteur arrive finalement à réduire de 67 à 12 $mg_C.L^{-1}$ le carbone organique présent dans l'échantillon et à éliminer drastiquement tous les composés aromatiques. Son étude représente enfin une quantité d'informations importante puisque de nombreuses techniques analytiques ont été utilisées. Un inconvénient toutefois dans ce travail repose sur un manque de données cinétiques suffisantes dans le but de réduire la teneur en huile à la valeur limite de 15 ppm.

# Conclusions

Les eaux de cales qui font partie des rejets opérationnels des navires et cargos ne représentent certes qu'une infime partie de tous les hydrocarbures retrouvés en mer (0,05%). Cependant, leurs impacts sur les écosystèmes, de part leurs compositions, n'en sont pas pour autant négligeables ; et parce que les eaux de cales sont une pollution qu'il est aisé de contrôler, l'OMI *via* MARPOL a décidé de s'attaquer aux problèmes et de durcir régulièrement les réglementations en vigueur. Aujourd'hui, si les eaux de cales ne représentent donc que 0,05% des HC en mer, c'est notamment dû à l'efficacité de MARPOL et de ses nombreux amendements. Il est remarquable par ailleurs que les pollutions accidentelles (naufrage, …) sont depuis de moins en moins fréquentes : de 735 000 tonnes de rejets accidentels en 1983 (année de l'entrée en vigueur de MARPOL), on en dénombrait seulement 37 000 en 1999. Ainsi, il est important aujourd'hui que les différents navires se sentent concernés par cette problématique des hydrocarbures en mer et que les efforts soient davantage étendus pour que l'impact sur l'environnement en soit minimisé. D'autant plus que les HC rejetés *via* les eaux de cales sont parfois très nocifs, plus encore que certains hydrocarbures faisant partie des 70% d'origine tellurique. Il est donc primordial de traiter ces effluents et ainsi de limiter les rejets aux effluents ne contenant pas plus d'une certaine teneur en huile (15 ppm).

Malheureusement, les eaux de cales de par leur composition sont particulièrement difficiles à traiter et chaque méthode utilisée aujourd'hui dans ce but possède ses propres inconvénients. Les procédés les plus efficaces à l'heure actuelle semblent être les méthodes de filtration. Cependant la pollution de la phase organique par l'eau devient alors inévitable et son recyclage d'autant plus complexe. Ceci n'est qu'un inconvénient de ces méthodes qui en comportent bien d'autres. Parallèlement à celles-ci, les procédés d'oxydation avancée (AOP) se développent de plus en plus et il est d'ores et déjà possible de répondre à ce type de problématique au vu des connaissances dans ce domaine qui explosent. La photocatalyse semble ainsi être un outil intéressant qui pourrait être mis au service de la dépollution des cales des navires.

# CHAPITRE A-II

# La photocatalyse : application au traitement des eaux de cales

# Introduction

Au vu du précédent chapitre, le traitement des eaux de cales apparaît comme une nécessité. La photocatalyse dont les premiers travaux remontent au début du XX$^{ème}$ siècle, a alors été proposée comme une alternative aux méthodes utilisées jusqu'alors. Appartenant à la grande famille des Procédés d'Oxydation Avancée (AOP), la photocatalyse est une technique intéressante dans le sens où il est possible d'envisager une minéralisation totale de l'échantillon. Plusieurs études ont ainsi été publiées ces dernières années, décrivant les principes fondamentaux et les diverses applications de la photocatalyse.

Dans ce chapitre, il sera tout d'abord fait état de quelques généralités sur la photocatalyse. Une application particulière sera dans un deuxième temps davantage décrite, en tentant d'illustrer à travers un état de l'art, les principes et mécanismes du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène. Nous nous attacherons par la suite à appliquer ce type de traitement à la problématique des eaux de cales, en mettant à la fois en évidence la faisabilité du procédé et les contraintes auxquelles il faudra alors s'attendre. Enfin, après en avoir décrit brièvement les principes fondamentaux, il sera évoqué dans le cas du traitement des eaux de cales, les principales perspectives du recours à un traitement combiné : la sonophotocatalyse.

# 1. Photocatalyse : généralités

## *1.1. Définitions*

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites *photocatalytiques* induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur.

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée *band gap*. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite *électron-trou* qui sera à l'origine de réactions d'oxydo-réduction des composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont $OH^{\bullet}$ au fort pouvoir oxydant.

D'une façon analogue aux réactions catalytiques, la réaction ne peut être qualifiée de photocatalytique que dans le cas où le photocatalyseur n'est ni consommé ni modifié lors du processus. Cependant, Ohtani souligne en 2008 qu'il est dangereux de considérer le photocatalyseur comme un catalyseur. D'un point de vue thermodynamique, un catalyseur classique agit en diminuant l'énergie d'activation de la réaction ce qui n'est pas le cas du photocatalyseur (Ohtani, 2008).

## *1.2. Historique*

L'étude de la photocatalyse est une discipline scientifique dont les premières publications datent du $XX^{ème}$ siècle. La première d'entre elles comportant le terme de photocatalyse dans son titre remonterait même à 1911 dans un journal allemand (Bruner *et* Kozak, 1911). En France, Marc Landau publiera en 1913 à l'académie des sciences un rapport évoquant le pouvoir photocatalytique des sels d'uranium sur la dégradation de l'acide oxalique (Landau, 1913). La photocatalyse se serait ainsi développée en Europe avec notamment le travail de Hauffe et Doerffler sur l'oxydation du CO en présence d'oxyde de zinc publié en anglais dans le journal scientifique *Journal of Catalysis* (Doerffler et Hauffe, 1964a et 1964b). Les auteurs parlent alors de « photocatalyse hétérogène » pour la première fois dans une revue internationale. Cette notion de « photocatalyse hétérogène » sera par la

suite développée à partir des années 1970 à Lyon par l'équipe de Teichner *via* leur travaux sur l'oxydation partielle des paraffines (Formenti *et al.*, 1971) et à travers plusieurs publications dans les Bulletins de la Société Chimique de France. En 1972, la publication dans la revue *Nature* d'un travail sur la photolyse de l'eau sur une électrode semi-conductrice (Fujishima *et* Honda, 1972), publiée initialement au Japon en 1969, créera selon certains un véritable « séisme » marquant alors le début de l'essor de la discipline au niveau international (Bickley, 2009). Une référence lyonnaise sur le sujet remporte alors le prix des 10 articles les plus cités du journal *Catalysis Today* en 1999 (Herrmann, 1999). Depuis, les publications sur le sujet se multiplient et augmentent chaque année. Une extraction depuis la base de données bibliographiques *ISI Web Of Knowledge* du nombre de publications dont le titre contient la troncature *photocatal** permet d'apprécier à travers la figure A-II-1 cette multiplication des travaux dans ce domaine depuis les dix dernières années. Un simple produit en croix permet notamment pour l'année 2011 de donner une estimation d'environ 3 000 publications répondant à ce critère de recherche bibliographique. A noter enfin que près du double de références est obtenu chaque année si cette même troncature apparaît dans le sujet de la publication et non seulement dans son titre.

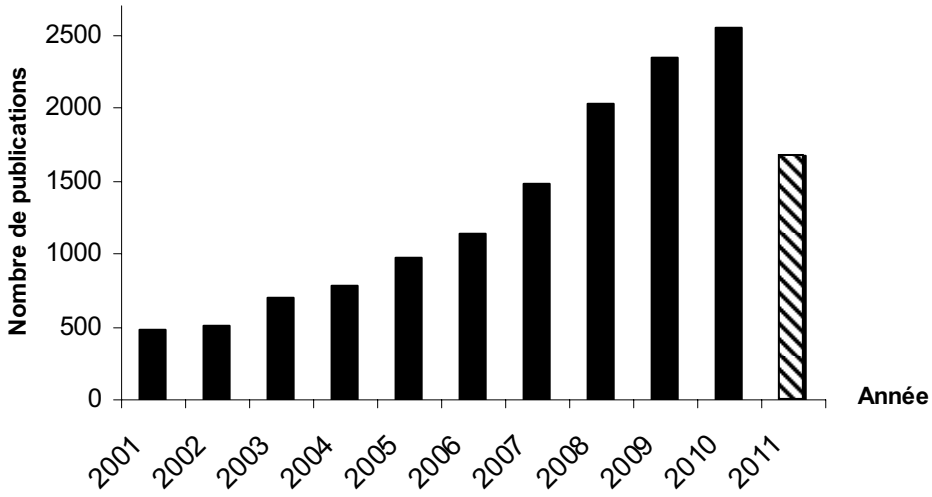



**Figure A-II-1 : évolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la troncature *photocatal**
(au 25 août 2011 - ISI Web of Knowledge)**

## *1.3. Applications de la photocatalyse*

Les applications de la photocatalyse sont nombreuses et l'objet de ce paragraphe n'est pas d'en faire une liste exhaustive mais simplement de donner une idée des nombreuses perspectives qu'offre ce procédé : production d'hydrogène, utilisation du rayonnement

solaire, chimie fine, décontamination, traitement de l'air et de l'eau, matériaux autonettoyants, *etc.* sont autant de pistes actuellement explorées par les chercheurs dans le domaine de la photocatalyse.

Depuis la publication des travaux de Fujishima et Honda en 1972 (Fujishima *et* Honda, 1972), plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène en utilisant un photocatalyseur bifonctionnel du type $Pt/TiO_2$ (Herrmann, 2006, Herrmann *et al.*, 2007). Un des enjeux actuels dans cette production d'hydrogène, est finalement d'utiliser le rayonnement solaire en utilisant un photocatalyseur capable d'absorber les photons émis dans le Visible (Mukherji *et al.*, 2011 ; Shimura *et* Yoshida, 2011).

L'utilisation du rayonnement solaire fait par ailleurs parti des grands axes de recherche en photocatalyse notamment dans les processus de potabilisation de l'eau et de décontamination (Malato *et al.*, 2009). En effet, le procédé qui a largement fait ses preuves dans l'élimination de la contamination bactérienne en irradiation artificielle (Matsunaga *et al.*, 1985 ; McCullagh *et al.*, 2007 ; Pigeot-Remy *et al.*, 2011), promet des perspectives particulièrement intéressantes en utilisant le soleil comme source naturelle et gratuite de rayonnement, notamment pour les pays dans lesquels 4500 à 5000 enfants meurent chaque jour du manque d'accès à l'eau potable (WHO, 2007).

La photocatalyse est également utilisée en chimie fine dans le but de synthétiser certaines molécules cibles en solution dans un solvant inerte. Les procédés d'oxydation sont les plus courants pour fonctionnaliser certains réactifs notamment les alcanes et leurs produits d'oxydation (Carp *et al.*, 2004 ; Herrmann *et al.*, 2007) Cependant, sous certaines conditions (absence d'oxygène, source de proton, *etc.*) mais tout de même dans une moindre mesure, il est également possible de réaliser des réactions de réduction : Mahdavi *et al.* ont ainsi mis en oeuvre la réduction de la nitrocoumarine en aminocoumarine par photocatalyse dans l'éthanol (Mahdavi *et al.*, 1993). Certains auteurs ont même proposé la réduction du $CO_2$ en contact avec la vapeur d'eau en hydrocarbures gazeux : Tan *et al.* ont mis en évidence qu'en utilisant des grains de $TiO_2$ et un rayonnement UV-C (254 nm) il était alors possible de produire du méthane à pression et température ambiantes (Tan *et al.*, 2006).

Enfin, on ne peut parler des applications de la photocatalyse sans évoquer le cas de la dégradation des polluants de l'air et de l'eau. Le traitement des effluents par oxydation

photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent (tableau A-II-1).

| Effluent | Pollution… | Applications |
|---|---|---|
| **Air** | **Urbaine** | **Matériaux autonettoyants : bétons photocatalytiques, vitres autonettoyantes, *etc.*** |
| **Air** | **Olfactive** | **Goût de bouchon dans le vin, odeurs dans les réfrigérateurs, porcheries, couverture flottante sur les bassins de décantation** |
| **Air** | **Domestique** | **Dégradation des COV émis en environnement confiné (air intérieur)** |
| **Eau** | **Industrielle** | **Dégradation des colorants, *etc.*** |
| **Eau** | **Agricole** | **Dégradation des pesticides, traitement des rejets agricoles (nettoyage des roues de tracteurs, *etc.*)** |
| **Eau** | **Chimique** | **Dégradation des composés chlorés issus des procédés actuels de décontamination de l'eau, hydrocarbures, phénol et dérivés, *etc.*** |

**Tableau A-II-1 : exemples des applications de la photocatalyse dans le traitement de l'air et de l'eau**

# 2. Traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène : principes et mécanismes

Parmi les diverses applications de la photocatalyse, le traitement de l'eau utilisant ce type de procédé a fait l'objet de nombreuses publications et brevets ces dernières années. En catalyse classique, on distingue la catalyse homogène de celle dite hétérogène en fonction de l'état du catalyseur par rapport aux réactifs (catalyse homogène : réactifs et catalyseurs dans le même état physique ; catalyse hétérogène : catalyseur dans un état différent des réactifs - exemple : catalyseur solide et réactifs liquides). Dans le cas du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène, les réactifs sont dissous dans la matrice aqueuse liquide et le photocatalyseur est un solide.

## *2.1. Les étapes clés en photocatalyse hétérogène*

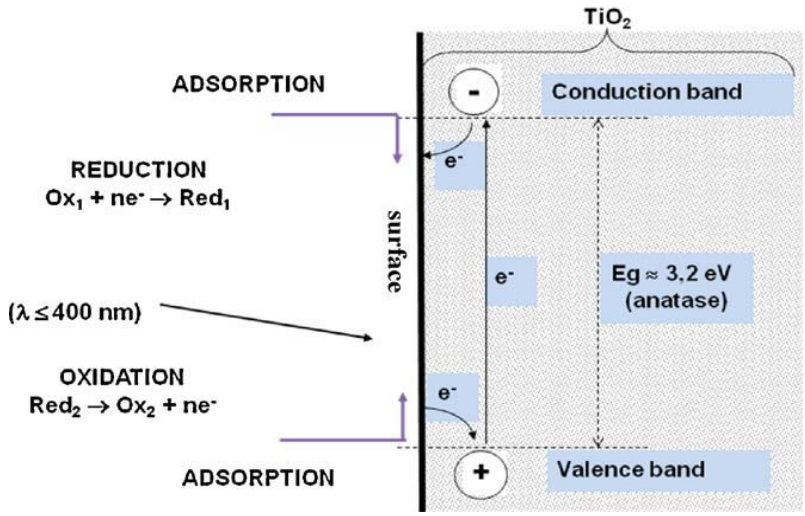



**Figure A-II-2 : principe de la photocatalyse dans le cas d'un semi-conducteur $TiO_2$ (Herrmann, 2010a et 2010b).**

De même qu'en catalyse hétérogène, la photocatalyse hétérogène peut être décrite à travers 5 étapes réactionnelles : (i) transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur – diffusion matérielle ; (ii) adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur ; (iii) réactions de surface ; (iv) désorption ; (v) transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide. La grande différence entre catalyse hétérogène et photocatalyse hétérogène réside dans l'étape (iii) qui au lieu d'être activée thermiquement nécessite l'absorption d'un photon. Cette activation photoinduite permet la formation au sein du semi-conducteur de paires électrons-trous (un électron $e^-$ de la bande de valence BV est promu dans la bande de conduction BC laissant alors un trou $h^+$ dans la BV),

lesquelles initieront des réactions d'oxydo-réduction en surface avec notamment la production d'espèces radicalaires (figure A-II-2).

## *2.2. Adsorption et mécanisme de Langmuir-Hinshelwood*

### 2.2.1. Phénomène d'adsorption

Après avoir diffusé jusqu'à la surface du réacteur et avant de pouvoir être oxydé, le polluant doit s'adsorber sur le semi-conducteur. La figure A-II-3 explicite la différence entre les termes a*d*sorption et a*b*sorption, le premier désignant un phénomène de surface alors que le dernier s'applique à tout transfert de matière ou d'énergie à l'intérieur même d'un autre volume de masse ou d'énergie.

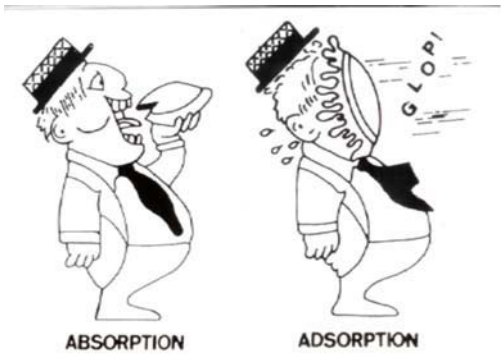



**Figure A-II-3 : dessin explicatif des termes *absorption* et *adsorption* (Miller, 1988)**

Il existe deux types d'adsorption :

✓ la physisorption, ou adsorption physique, est due à des forces électrostatiques ou de Van der Waals. Elle est non spécifique, réversible, généralement rapide et a une enthalpie de 8 à 10 kcal.mol$^{-1}$. Les composés s'adsorbent alors en constituant des couches, simples ou multiples.

✓ la chimisorption induit la formation de liaisons covalentes, avec une enthalpie de 20 à 100 kcal.mol$^{-1}$. Elle est essentiellement irréversible, avec formation d'une seule couche à la surface.

### 2.2.2. Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Bien que de nombreux modèles dans la littérature existent pour décrire les phénomènes d'adsorption, la vitesse de réaction en photocatalyse obéit souvent à une loi typique d'un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H). La vitesse (notée r) est alors dans

ce cas proportionnelle au recouvrement des réactifs. Par exemple, dans le cas d'une réaction bimoléculaire A+B→ C+[…] on a :

$$r = k\theta_A\theta_B \quad \textbf{(A-II-1),}$$

avec $\theta_j = \frac{K_j C_j}{1 + K_j C_j}$

$$\Leftrightarrow \quad r = k\frac{K_A C_A K_B C_B}{(1 + K_A C_A) + (1 + K_B C_B)} \quad \textbf{(A-II-2),}$$

où $\theta_j$ représente le recouvrement de l'espèce j (*i.e.* le rapport entre le nombre de molécules adsorbées à la surface et le nombre maximal de sites), $K_j$ sa constante d'adsorption dans le noir, $C_j$ sa concentration dans la phase liquide et k la constante de vitesse de réaction entre les espèces adsorbées A et B.

Cependant, le modèle de L-H n'est applicable que lorsque : (i) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ; (ii) un site n'adsorbe qu'une seule molécule ; (iii) la surface est recouverte par une seule monocouche ; (iv) la réaction d'adsorption est réversible ; (v) la surface est énergétiquement homogène ; (vi) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. De plus, une telle relation n'est obtenue que dans le cas où l'équilibre d'adsorption est atteint et maintenu durant tout le processus photocatalytique c'est-à-dire lorsque la vitesse d'adsorption est supérieure à la réaction de surface alors étape limitante du procédé.

Dans le cas où un réactif est en large excès sur la surface du photocatalyseur (par ex. l'eau et donc $OH^\bullet$ - cf. §2.4), alors son recouvrement peut être considéré comme constant et la vitesse de réaction surfacique s'exprime selon l'équation :

$$r = k'\frac{K_A C_A}{(1 + K_A C_A)}^{*} \quad \textbf{(A-II-4),}$$

qui peut encore s'écrire sous sa forme linéarisée :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k' K_A} \times \frac{1}{C_A} + \frac{1}{k'} \quad \textbf{(A-II-5).}$$

---

[*] $k' = k\theta_B$

### 2.2.3. Mécanisme de L-H en photocatalyse : discussion

De nombreuses études rapportent des cas de réactions photocatalytiques typiques d'un mécanisme de L-H dès qu'une relation linéaire existe entre l'inverse de la vitesse mesurée et l'inverse de la concentration initiale. Cependant, plusieurs remarques doivent être faites avant de tirer des conclusions trop hâtives quant au mécanisme réactionnel mis en jeu et aux valeurs alors tirées de la loi de vitesse correspondante. Tout d'abord, puisque la constante K représente une capacité d'adsorption, celle-ci doit être strictement la même en présence d'UV ou dans le noir sans quoi un mécanisme réactionnel de L-H ne peut être conclu. Ensuite, la concentration C définie dans la loi de vitesse est la concentration de l'espèce adsorbée restante en solution (déduction faite de la part adsorbée en surface) et non celle initiale avant adsorption : la mesure de la concentration initiale doit être prise avant l'irradiation (Ohtani, 2008). Enfin, la linéarisation de cette loi de vitesse type L-H est particulièrement affectée par les faibles concentrations pour lesquelles il existe par ailleurs une erreur expérimentale plus élevée. Les valeurs de k et K alors déterminées doivent être prises avec précaution.

De plus, Emeline *et al.* rappellent que dans les années 60, un mécanisme complètement différent était proposé quant à l'interprétation des données cinétiques lors de réactions photochimiques dont font partie les réactions photocatalytiques (Emeline *et al.*, 2005). Alors qu'en catalyse hétérogène, les constantes k et K dans le modèle de L-H ont un sens bien défini et dépendent uniquement de la température, les auteurs montrent qu'il est possible d'obtenir une même loi de vitesse, à savoir r=abC/(1+bC), dans laquelle les paramètres a et b prennent une toute autre signification : ceux-ci sont définis alors de fait par le flux photonique, la durée de vie des sites actifs de surface et leur concentration, la constante de vitesse de réaction entre un site actif et le réactif et celle d'adsorption de cette même espèce. Enfin, Ollis précise en 2005 qu'au vu des dépendances de k et K avec l'intensité lumineuse dans différentes études photocatalytiques, une analyse mécanistique, intégrant le principe de l'état stationnaire appliqué aux intermédiaires réactionnels, est une approche plus cohérente que celle assumant les hypothèses du modèle de L-H (Ollis, 2005).

## *2.3. Activation du semi-conducteur*

Afin d'initier les réactions d'oxydo-réduction à sa surface, le photocatalyseur doit absorber une énergie suffisante pour créer une paire électron-trou $\{e^- h^+\}$. Pour ce faire, le semi-conducteur absorbe un photon dont l'énergie est supérieure ou égale à la différence

d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction (*gap*). Une fois créée, cette paire $\{e^- h^+\}$ peut se recombiner en quelques nanosecondes (Chong *et al.,* 2010) suite à l'attraction électrostatique que subissent les deux charges, et ainsi donner un coup d'arrêt au processus. Afin de limiter ce phénomène non désiré, le semi-conducteur doit notamment présenter une constante diélectrique $\varepsilon_r$ élevée, favorisant de fait la séparation entre ces charges. C'est le cas notamment du $TiO_2$ ($\varepsilon_r$ = 184 vs. 3,7 pour ZnO), semi-conducteur ainsi le plus utilisé en photocatalyse à l'heure actuelle malgré une valeur du *gap* ($E_g \approx 3,2$ eV pour la phase cristalline anatase*) ne permettant d'utiliser que 5% du rayonnement solaire comme source énergétique (figure A-II-4). Ainsi, pour activer le $TiO_2$, l'utilisation de sources artificielles est à l'heure actuelle privilégiée: les lampes à arcs (ex : lampes HPK), les lampes incandescentes, fluorescentes, à diode électroluminescentes (LED), et enfin les lasers sont les différents types de sources de radiations que l'on peut trouver aujourd'hui.

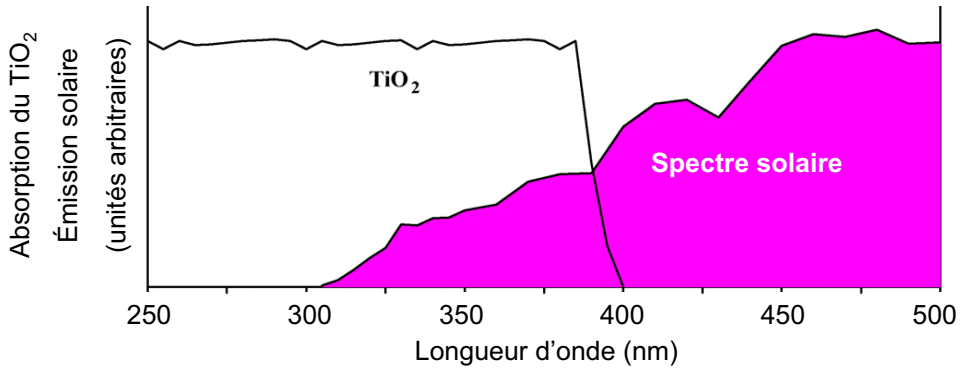



**Figure A-II-4 : comparaison des spectres d'absorption du $TiO_2$ et d'émission solaire (Malato et al., 2009)**

## 2.4. Réactions d'oxydo-réduction

### 2.4.1. Formation des espèces radicalaires dans l'eau

Après activation du photocatalyseur, les espèces adsorbées en surface subissent donc des réactions d'oxydo-réduction avec production de divers radicaux. Parmi ceux-ci, le radical hydroxyle $OH^\bullet$, dont le potentiel d'oxydation à pH 7 est environ de 2,7 V/ENH (Schwarz *et* Dodson, 1984 ; Wood, 1988), est l'espèce la plus oxydante après le fluor (E° = 3,03 V/ENH), plus encore que l'oxygène atomique (2,42 V/ENH) ou encore le chlore (1,36 V/ENH). Le

* soit une énergie nécessaire correspondant à l'absorption de photons UV de longueurs d'onde λ inférieures à 390 nm.

radical $OH^{\bullet}$ se forme *via* une oxydation de l'eau, ou de l'ion hydroxyde issu de son autoprotolyse, par les trous photogénérés $h^+$ :

$$h^+ + H_2O \longrightarrow OH^{\bullet} + H^+ \quad \textbf{(A-II-6),}$$

$$h^+ + OH^- \longrightarrow OH^{\bullet} \quad \textbf{(A-II-7).}$$

Le radical anion superoxyde et, en présence d'acide, le radical hydroperoxyle sont également des espèces radicalaires produites dans l'eau en présence de dioxygène dissous *via* une réaction de réduction par les électrons photogénérés $e^-$ :

$$e^- + O_2 \longrightarrow O_2^{\bullet -}$$

$$O_2^{\bullet -} \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} HO_2^{\bullet} \quad \textbf{(A-II-8).}$$

La réaction de réduction de l'oxygène est indispensable afin d'éviter au possible la recombinaison des paires $\{e^- \; h^+\}$ qui se produirait inévitablement sans la présence d'un piégeur d'électrons. Par ailleurs, cette réaction serait l'étape lente du processus photocatalytique et imposerait dès lors sa vitesse au procédé global (Friedmann *et al.*, 2010).

### 2.4.2. Minéralisation des composés organiques

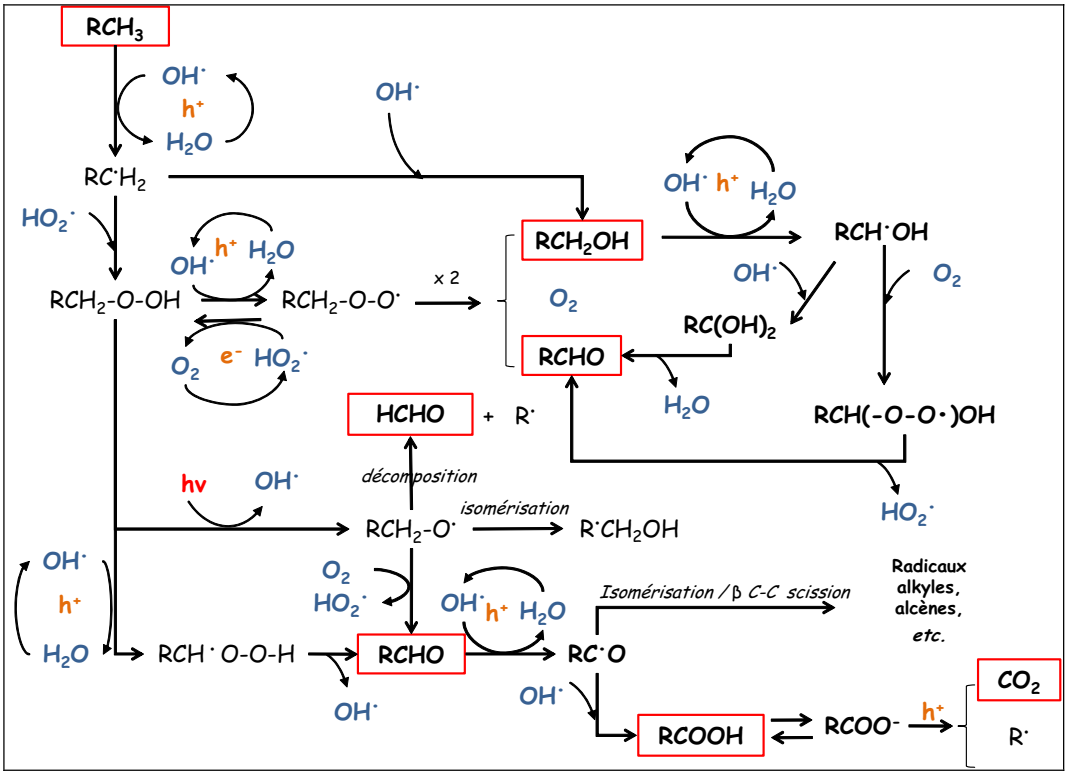



**Figure A-II-5 : minéralisation par oxydation photocatalytique des composés organiques (Kraeutler et Bard, 1978 ; Dagaut *et al.*, 1988 ; Shimizu *et al.*, 1990 ; Foote *et al.*, 1995 ; Alvarez-Idaboy *et al.*, 2001 ; Taylor, 2002 ; Vincent *et al.*, 2007).**

La figure A-II-5 propose un schéma réactionnel possible (non exhaustif) permettant d'expliquer la minéralisation des composés organiques, et en particulier des hydrocarbures. A noter que ces différentes réactions se produisent ici principalement en surface. La première étape d'oxydation est une attaque de l'espèce organique par le radical hydroxyle qui *via* une abstraction d'hydrogène conduit à la formation d'un alcool (ici un alcool primaire) et/ou d'un peroxyde. Par réactions radicalaires successives et selon un mécanisme en cascade, l'oxydation photocatalytique produira par la suite les dérivés carbonylés correspondants (aldéhyde et cétones) puis l'acide carboxylique homologue. Ce dernier, en équilibre avec sa base conjuguée, perdra par la réaction de photo-Kolbe un atome de carbone en générant du $CO_2$ (décarboxylation) et le radical alkyle $R^{\bullet}$ (Kraeutler et Bard, 1978). Le radical alkyle conduira entre autres à la formation d'un composé organique homologue à l'espèce initiale $RCH_3$ mais dont le squelette carboné sera diminué d'une unité (ex : un alcane $C_{(n-1)}H_{2(n-1)+2}$ formé à partir de l'alcane $C_nH_{2n+2}$).

La figure A-II-5 n'est qu'un schéma simplifié des réactions pouvant se produire en surface à partir de tous les radicaux photogénérés. En réalité, beaucoup de schémas réactionnels sont possibles et certaines réactions peuvent conduire à la production de $H_2$, à des réactions d'isomérisations, à une dimérisation des hydrocarbures ($2R^{\bullet} \rightarrow R\text{-}R$), à des méthylations (ajout d'un $CH_3^{\bullet}$ ; Serpone *et al.*, 2005), *etc.* De plus, en fonction de la molécule de départ, il existe deux possibilités pour initier son oxydation. En effet, celle-ci peut soit être attaquée par le radical hydroxyle $OH^{\bullet}$ comme sur la figure A-II-5, soit directement être oxydée par un trou photogénéré $h^+$ selon la réaction :

$$RH + h^+ \longrightarrow RH^{+\bullet} \qquad \textbf{(A-II-9).}$$

Cependant, Ohtani précise dans une récente publication qu'il existe finalement peu de différence entre la nature d'un trou et celle du radical hydroxyle. En effet, pour l'auteur, il s'agit dans les deux cas d'une lacune électronique et les deux phénomènes d'oxydation (direct ou par attaque de $OH^{\bullet}$) sont finalement de même nature puisque la surface d'un oxyde métallique est couverte d'eau adsorbée (Ohtani, 2010). Quoi qu'il en soit, chaque molécule finira par être oxydée et, globalement, le procédé d'oxydation dans l'eau par photocatalyse hétérogène peut s'écrire :

$$\text{Composés organiques} \xrightarrow[H_2O \,/\, O_2]{TiO_2 \,/\, h\nu \geq E_g} CO_2,\ H_2O, \text{ sels minéraux}$$

Dans l'équation globale formulée ci-dessus, il convient de préciser qu'effectivement, dans le cas où l'espèce organique comporte un atome de soufre de chlore ou encore d'azote, des sels minéraux sont formés. Les ions ainsi générés après minéralisation seront alors respectivement $SO_4^{2-}$, $Cl^-$ et $NH_4^+$ / $NO_3^-$ / $NO_2^-$. Mais là encore, les nombreuses réactions possibles conduisent parfois à des produits non attendus : en 2001 par exemple, Sokmen *et al.* ont mis en évidence la formation de l'espèce $S_8$ lors de la dégradation par photocatalyse du 2-méthylthiophène (Sokmen *et al.*, 2001). Dans la même idée, la minéralisation des dérivés comportant un cycle triazinique est difficile et conduit à la formation d'une espèce stable : l'acide cyanurique (Vulliet *et al.*, 2002).

## 2.5. Paramètres fondamentaux en photocatalyse hétérogène

En photocatalyse hétérogène, la vitesse initiale de réaction est gouvernée principalement par 5 facteurs, lesquels sont présentés sur la figure A-II-6 (Herrmann, 1999) :

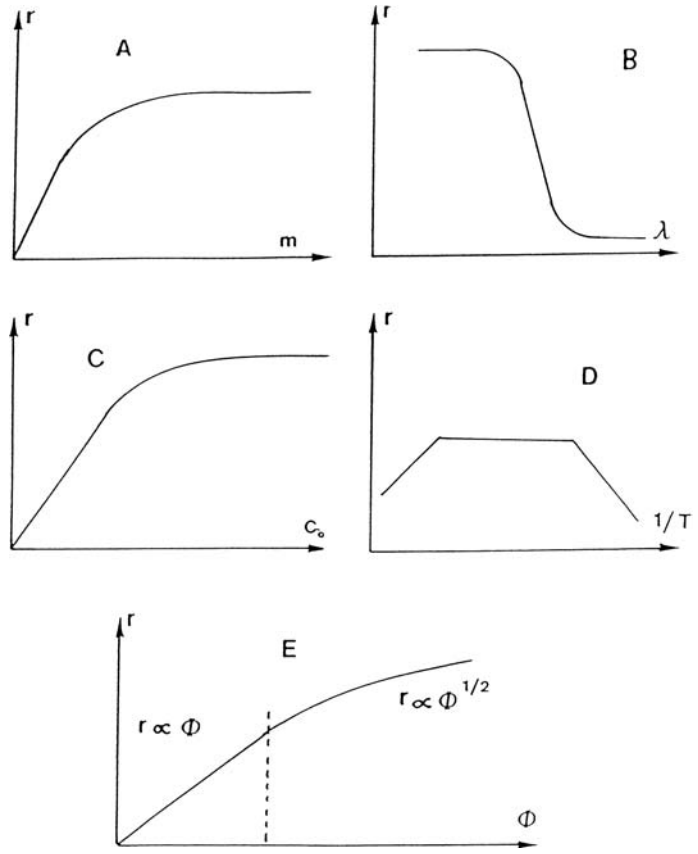



**Figure A-II-6 : influence des 5 paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (A :masse de photocatalyseur ; B : longueur d'onde ; C : concentration initiale du réactif ; D : température ; E : flux photonique)**

### 2.5.1. La masse de photocatalyseur (A)

En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse de catalyseur. Cependant en photocatalyse, cette linéarité n'est valable jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse : c'est la masse optimale. Celle-ci est fonction de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales. En effet, jusqu'à une certaine quantité de photocatalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières.

### 2.5.2. La longueur d'onde (B)

La vitesse initiale de réaction est évidemment dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. En effet, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le *gap* est requise, soit $\lambda<400$ nm environ dans le cas du $TiO_2$. Cette valeur de longueur d'onde limite est observable sur le graphique B où l'on constate une chute brutale de la vitesse initiale de réaction au-delà de laquelle elle finit par s'annuler. Il convient de vérifier enfin que les réactifs n'absorbent pas une partie du rayonnement sans quoi la réaction ne sera pas uniquement photocatalytique.

### 2.5.3. La concentration initiale en réactif (C)

En général, la vitesse initiale de la réaction suit un modèle de type L-H (cf §2.2). En réalité, de nombreux mécanismes cinétiques sont proposés dans la littérature mais la plupart s'accordent sur le fait que la vitesse est proportionnelle à la concentration initiale jusqu'à une certaine valeur (cinétique d'ordre 1) puis en devient indépendante et constante (cinétique d'ordre 0).

Il convient néanmoins d'être prudent quant à l'interprétation des données cinétiques déterminées en faisant évoluer la concentration initiale. En effet, Ohtani souligne que certains articles concluent à la fois à des mécanismes type L-H et des cinétiques de premier ordre en utilisant la concentration de l'espèce en solution (Ohtani, 2008). Le problème alors est que dans le cas d'une réaction en phase hétérogène, l'ordre cinétique ne peut être déterminé qu'à partir de la concentration de l'espèce en surface et non de celle en solution. Lorsque la concentration en solution est faible, l'isotherme de Langmuir montre qu'il existe une relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration en solution ; d'où une relation linéaire

entre la vitesse initiale et la concentration de l'espèce en solution. La constante de vitesse de premier ordre doit alors être prise avec précaution.

De même, toujours d'après Ohtani (Ohtani, 2008), il est possible de donner une autre explication aux pseudo premiers ordres observés dans la littérature en mesurant la concentration de l'espèce en solution et non celle en surface : la réaction peut être limitée par la diffusion. En effet, dans ce cas, la concentration en surface est toujours proche de zéro puisque l'espèce qui arrive « difficilement » à la surface réagit alors immédiatement. Or il est bien connu que la vitesse de diffusion est effectivement proportionnelle à la concentration en solution, ce qui tend à expliquer les différentes observations expérimentales.

En conclusion, il convient donc d'être très prudent avec l'interprétation des données cinétiques mesurées expérimentalement.

### 2.5.4. La température (D)

En photocatalyse hétérogène, l'énergie d'activation réelle est proche de zéro dans une gamme de température comprise entre 20°C et 80°C. En effet, le processus est activé non thermiquement mais par l'énergie lumineuse ce qui permet alors notamment de travailler à température ambiante. En revanche, il existe une énergie d'activation apparente aux basses températures (-40°C<T<0°C) pour lesquelles la vitesse initiale diminue lorsque la température diminue (*i.e.* quand 1/T augmente). L'étape limitante est alors la désorption des produits réactionnels qui empêche l'adsorption du réactif initial. De même, lorsque la température augmente (et pour une température supérieure à 80°C), la vitesse diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables à l'adsorption exothermique du réactif qui devient alors l'étape limitante.

Il est à noter également qu'au-delà d'une certaine température, la recombinaison des paires $\{e^- h^+\}$ est promue (Gaya *et* Abdullah, 2008) ce qui diminue d'autant plus la vitesse de réaction photocatalytique. De plus, lors d'une augmentation de la température, la concentration en oxygène dissous diminue. Ceci a pour conséquence de favoriser à nouveau la recombinaison des paires $\{e^- h^+\}$ mais également de diminuer la production d'espèces radicalaires permettant l'oxydation ce qui explique alors une diminution de la vitesse réactionnelle initiale.

### 2.5.5. Le flux photonique (E)

La vitesse initiale est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme que le processus photocatalytique est purement photoinduit. En revanche, au-delà d'une certaine valeur (25 $mW.cm^{-2}$), la vitesse évolue selon une loi d'ordre compris entre 0 et 1, et en général évolue en fonction de la racine carrée du flux $\Phi^{0,5}$. En effet, au-delà de cette valeur, les paires $\{e^- h^+\}$ photogénérées sont tellement nombreuses (densité très élevée) que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissant de fait l'efficacité du processus.

# 3. La photocatalyse appliquée au traitement des EDC

Les eaux de cales, en tant qu'échantillons réels, possèdent de nombreuses propriétés physiques et chimiques qui peuvent alors être un frein au procédé de dégradation par photocatalyse. Ce paragraphe fait ainsi le point sur la faisabilité et les limites de la photocatalyse dans le cas du traitement des eaux de cales.

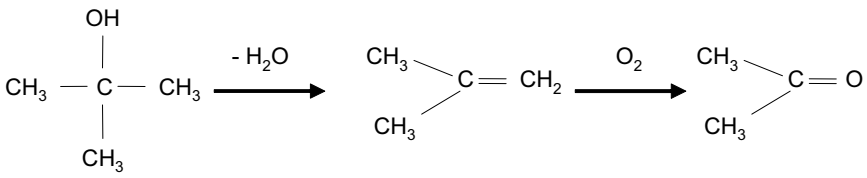
## *3.1. Oxydation des composés organiques*

L'objectif de l'utilisation de la photocatalyse dans le cas du traitement des eaux de cales est, suivant les spécifications MARPOL, de réduire la teneur en huile c'est à dire la teneur en composés organiques présents dans l'échantillon. Le chapitre précédent reporte la présence de quelques composés retrouvés dans les eaux de cales. Ceux-ci sont très divers et vont des alcanes linéaires aux composés comportant un hétéroatome en passant par des réactifs aromatiques, *etc.*

### 3.1.1. Les alcanes linéaires et ramifiés

De nombreuses études publient des résultats intéressants concernant la dégradation des alcanes par photocatalyse, que ce soit d'un point de vue cinétique ou mécanistique. Cependant, et notamment de par leur faible solubilité dans l'eau, la dégradation de ces composés a souvent été étudiée en phase gazeuse. Ainsi, l'équipe de Teichner publie un article en 1974 montrant que la dégradation par photocatalyse d'alcanes linéaires et ramifiés (de l'éthane à l'octane) conduit à la formation de cétones, aldéhydes et finalement de $CO_2$ et d'eau (Djeghri *et al.*, 1974). Le dioxyde de carbone semble être le produit majoritaire dans le cas de la dégradation des alcanes linéaires. Les auteurs concluent également que la réactivité des types de carbone (primaire, secondaire, *etc.*) suit la séquence $C_{ter}>C_{quat}>C_{sec}>C_{prim}$ et que dans la chaîne hydrocarbonée, l'atome de carbone préférentiellement attaqué est celui de plus haute densité électronique et de plus faible encombrement stérique. Enfin, les auteurs n'ont pas pu identifier la formation d'alcools bien que ceux-ci apparaissent finalement dans le mécanisme qu'ils proposent. L'oxydation d'alcools en aldéhydes/cétones par abstraction du H en alpha du groupe hydroxyle, semble en effet être la seule explication quant à l'observation expérimentale de ces derniers. Les alcools tertiaires en revanche, conduisant également à la formation de cétones mais dépourvus d'atome d'hydrogène en alpha du OH, s'oxydent alors

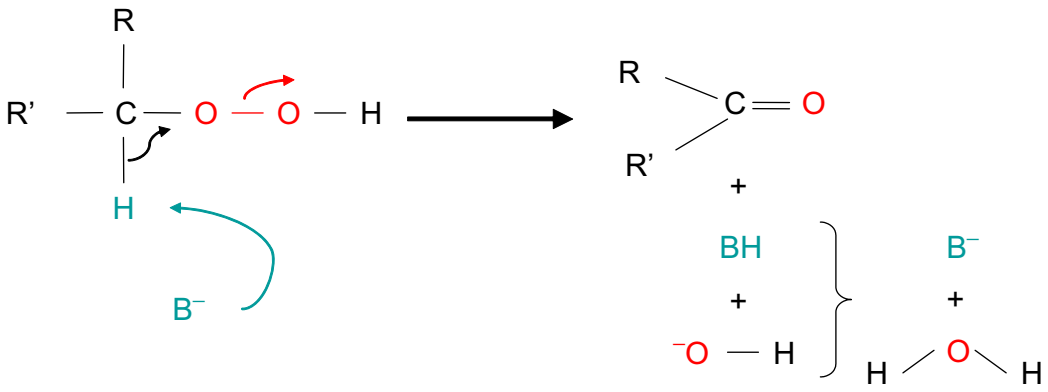
par une étape intermédiaire de déshydratation, processus justement favorable dans le cas des $C_{ter}$ :




En 2009, une étude de la dégradation des n-alcanes et iso-alcanes (C5-C7) également en phase gazeuse a montré que les seuls produits détectés dans chaque cas étaient alors le $CO_2$ et l'eau (Boulamanti *et* Philippopoulos, 2009). Ils obtiennent en revanche des conclusions similaires quant à la réactivité en fonction du type de carbone ($C_{ter}$>$C_{quat}$>$C_{sec}$>$C_{prim}$). Enfin, les auteurs semblent observer, dans le cas des alcanes linéaires, une augmentation de la vitesse lorsque le nombre de carbone présent dans la chaîne augmente. Ce résultat est en accord avec ce qu'avaient pu observer Djeghri *et al.* en 1974. Cependant, ces derniers avaient remarqué, dans leurs conditions expérimentales, une conversion de l'hexane (1,85%) bien supérieure à celles de l'heptane et de l'octane - respectivement 1,15% et 1,25% (Djeghri *et al.*, 1974). De plus, une étude en phase aqueuse montre que : (i) la constante d'adsorption K, sur le $TiO_2$ supporté, diminue fortement en fonction de la longueur de chaîne ; (ii) la constante de vitesse de l'éthane ($k_{C2}$ = 0,260 $ppm_C.min^{-1}$) est supérieure à celle du méthane ($k_{C1}$ = 0,224 $ppm_C.min^{-1}$) mais $k_{C2}$ et $k_{C1}$ sont toutes deux supérieures à la constante de vitesse de l'heptane ($k_{C7}$ = 0,168 $ppm_C.min^{-1}$) ; (iii) $k_{C7} \approx k_{C10} \approx k_{C12}$ (Bellobono *et al.*, 2005). S'il est difficile de conclure quant à l'influence de la longueur de chaîne sur la vitesse de dégradation des alcanes linéaires, il semblerait néanmoins que celle-ci ait un impact non négligeable que pourraient alors expliquer les différences de solubilité, d'hydrophobicité et d'encombrement stérique des composés.

Parmi les études réalisées en phase aqueuse, Minero *et al.* ont mis en évidence qu'à l'interface air/eau, le dodécane était dégradé par photocatalyse solaire ($TiO_2$ P25) avec un temps de demi-vie compris entre 50 min ($C_i$ = 2,9 x $10^{-4}$ M) et 3h ($C_i$ = 2,9 x $10^{-3}$ M). Les auteurs révèlent la présence d'acide formique et de formaldéhyde. La dodécanone a également été détectée mais seulement à l'état de traces (Minero *et al.,* 1997). En citant les travaux antérieurs de Pelizzetti *et al.* (Pelizzetti *et al.*, 1990), les auteurs rappellent que le dodécanol et l'acide dodécanoïque sont dégradés très rapidement comparé au dodécane dont la diminution évolue à la même vitesse que la formation de $CO_2$. Ainsi, ces photoproduits ne peuvent être présents qu'à très faible concentration et sont donc difficilement détectables. Sturini *et al.*

étudient également en 2002 la dégradation du dodécane qui suit une cinétique d'ordre 1 ($k_{ap}$ = 4 x $10^{-5}$ $s^{-1}$ pour $C_0$ < 50 ppm). A des concentrations supérieures à 50 ppm en revanche, un ordre zéro est observé (Sturini *et al.*, 2002). Contrairement à Minero *et al.,* il est mis en évidence ici la formation des différents acides carboxyliques, du dodécanoïque au formique et notamment l'acide acétique alors photoproduit majoritaire. Le mécanisme proposé par les auteurs est une abstraction d'hydrogène par le radical $OH^{\bullet}$ suivie d'une oxydation par $O_2$ formant alors le radical $RO_2^{\bullet}$. Ce dernier peut ensuite à son tour arracher, de façon moins efficace mais plus sélective, un atome d'hydrogène pour former un hydroperoxyde organique R-O-OH dont l'énergie de la liaison O-O est de l'ordre de 180 $kJ.mol^{-1}$ (Bach *et al.*, 1996) soit environ deux fois moins qu'une liaison C-C. Cette dernière propriété confère aux hydroperoxydes une réactivité particulière qui peut conduire par exemple à une scission catalysée par les bases en un composé carbonylé et de l'eau selon le réarrangement de Kornblum-DeLaMare :




La formation de la cétone conduit ensuite par oxydation à celle d'acides carboxyliques que Sturini *et al.* parviennent à détecter (Sturini *et al.*, 2002).

### 3.1.2. Les composés aromatiques (BTEX, HAP, *etc.*)

Parmi les composés aromatiques présents dans les eaux de cales, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont relativement bien été étudiés dans le cas d'un traitement par photocatalyse. Woo *et al.* soulignent qu'une des difficultés ici est la faible solubilité de ces composés et qu'une des solutions est alors une étude en présence d'un co-solvant. Les auteurs ont ainsi mesuré l'impact de l'acétone sur la dégradation photocatalytique en phase aqueuse de plusieurs HAP (naphtalène, acénaphthylène, phénanthrène, anthracène et benzo[a]anthracène) et ont relevé une accumulation de composés intermédiaires (Woo *et al.*, 2009). Lair *et al.*, dans leur étude sur la dégradation du

naphtalène, ont pu déterminer l'énergie d'activation (22 $kJ.mol^{-1}$) et proposer un mécanisme réactionnel complet *via* la mise en évidence de la formation de nombreux intermédiaires (Lair *et al.*, 2007).

La dégradation des BTEX (benzène – toluène – éthylbenzène et xylènes) et des polyalkyl-benzène (PAB) a également été étudiée par photocatalyse. Comme dans le cas des HAP, le processus permet la dégradation de ces composés, notamment car l'oxydation photocatalytique permet l'ouverture des cycles. L'acide malique est alors un photoproduit caractéristique issu de la dégradation du benzène. A noter que la dégradation des composés aromatiques par photocatalyse en défaut d'oxygène peut conduire à la formation de dimères notamment de biphényles. Quoi qu'il en soit, l'oxydation photocatalytique est particulièrement affectée par les groupements substitués aux atomes d'hydrogène du cycle aromatique. Les groupements électro-donneurs (ex : $CH_3$) augmentent la vitesse de dégradation alors que les groupements électro-accepteurs la diminuent (Dulay *et al.*, 1991)

Enfin, il est important de rappeler ici que, contrairement aux HAP, les composés aromatiques type BTEX ne rentrent pas dans le cadre de la réglementation MARPOL (cf chapitre précédent).

### 3.1.3. Les composés comportant un hétéroatome (N, S, O)

De même que les BTEX, les composés comportant un hétéroatome ne sont pas inquiétés par la réglementation MARPOL. En revanche, il est intéressant de souligner que ces composés sont relativement bien dégradés par photocatalyse avec des vitesses parfois 100 fois supérieures, dans le cas des composés oxygénés, à celles des alcanes linéaires (Pelizzetti *et al.*, 1990). Dans le même ordre d'idée, Sturini *et al.* ont mesuré pour la dégradation photocatalytique du dodécylsulfide et de la dodécylamine des constantes de pseudo premier ordre de $4 \times 10^{-4}$ $s^{-1}$ et de $130 \times 10^{-4} s^{-1}$ respectivement (Sturini *et al.*, 2002). Ces constantes sont alors 10 et 325 fois supérieures à celle mesurée pour le dodécane. Merabet *et al.* sont même parvenus, en ayant recours à un plan d'expérience pour optimiser leurs paramètres expérimentaux, à obtenir en seulement 120 minutes, 100% de dégradation de l'indole, une molécule azotée retrouvée dans les effluents des élevages en batteries de poulets (Merabet *et al.*, 2009).

D'un point de vue mécanistique, l'oxydation des composés soufrés peut se faire *via* une rupture de la liaison C-S lorsque celle-ci est faible (dibenzylthioéthers) ou conduire aux

sulfoxydes et sulfones correspondants *via* notamment le radical sulfure (Matsuzawa *et al.*, 2002 ; Carp *et al.*, 2004). Cependant, la minéralisation des composés soufrés mène à la formation de sulfates qui se déposent sur le $TiO_2$ et s'adsorbent fortement, inhibant à terme la réaction (Vulliet *et al.*, 2002). Concernant les alcools, l'abstraction par $OH^{\bullet}$ de l'hydrogène en alpha du groupe hydroxyle est la première étape du mécanisme : l'énergie de la liaison C-H n'est alors que de 92 $kcal.mol^{-1}$ (ex : méthanol) *vs.* 102 $kcal.mol^{-1}$ dans le cas par exemple du méthane (Denisov, 1980). Le radical alors formé peut générer, en présence d'$O_2$, un hydroperoxyle qui conduit à la formation de l'aldéhyde ou bien, en réagissant avec une molécule d'alcool, directement de l'acide carboxylique (Guillard *et al.*, 2002).

### 3.1.4. Oxydation des mélanges d'huile dans l'eau

Les mélanges d'huile dans l'eau sont des effluents pour le moins particulier puisque les composés organiques sont susceptibles d'être présents à la fois sous forme dissoute et émulsifiée. En général, les surfactants, issus des détergents utilisés lors du nettoyage des cales, favorisent la mise en solution de ces composés organiques dont l'oxydation devient alors un enjeu. Les surfactants sont des réactifs qu'il est possible de dégrader par photocatalyse (Zhang *et al.*, 2004). De même, la dégradation d'effluents comme les eaux de cales a déjà été étudiée : si la minéralisation de l'échantillon brute est longue, il est possible après filtration sur membrane et après en 2h d'irradiation d'un photocatalyseur dopé K-$TiO_2$ de détruire complètement le contenu huileux (Karakulski *et al.*, 1998 ; Lair, 2007). La dégradation par photocatalyse d'une huile brute provenant de la région Basilicate (Italie) et mélangée dans l'eau, a permis d'abattre en 100h plus de 98% de la teneur en alcanes linéaires (D'auria *et al.*, 2009). Il serait même possible d'obtenir une minéralisation de 90% d'un échantillon « huile-eau de mer » ($C_i$ 9 à 45 $mg_C.L^{-1}$) après 7 jours d'irradiation (Ziolli *et* Jardim, 2002).

## *3.2. Influence du milieu réactionnel*

### 3.2.1. pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader.

Un photocatalyseur est caractérisé par son point isoélectrique (*zero point charge* en anglais), le pHi (ou $pH_{ZPC}$), pour lequel on a : (i) une charge de surface globalement positive si pH < pHi ; (ii) une charge globalement négative si pH > pHi ; (iii) une charge globalement neutre si pH ≈ pHi (4,5 < pH < 7). La surface du $TiO_2$ aura ainsi une affinité avec les espèces chargées qui dépendra fortement du pH de la solution, celles chargées positivement s'adsorbant préférentiellement à pH > pHi et celles chargées négativement à pH < pHi. En revanche, la dégradation des espèces neutres qui n'ont pas d'interaction électrostatique avec le photocatalyseur est peu sensible aux variations de pH (Piscopo *et al.*, 2001). De plus, en affectant la charge de surface des particules, le pH joue également sur la taille des agrégats du photocatalyseur : Malato souligne que le diamètre peut alors varier de 0,3 à 4 µm en fonction de la distance au point isoélectrique (Malato *et al.*, 2009). Plus on se rapproche de pHi, plus on diminue les phénomènes de répulsions électrostatiques entre les particules, et plus elles s'agrègent, favorisant alors leur sédimentation. Cette propriété peut par ailleurs être utilisée pour la récupération du photocatalyseur après traitement. Bien entendu, le fait de modifier la taille des particules du photocatalyseur affecte également le procédé photocatalytique puisque (i) la surface disponible pour l'adsorption des composés diminue et (ii) l'agrégation des particules augmente les phénomènes d'effet d'écran.

Une augmentation du pH favorise également la quantité de radicaux hydroxyles *via* l'oxydation par les trous des ions hydroxydes supplémentaires. En revanche, elle diminue la formation de l'espèce $HO_2^{\bullet}$ dont le pKa du couple $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ est de 4,8. Or cette espèce est responsable de la formation d'eau oxygénée $H_2O_2$ qui est également une source de radicaux hydroxyles lorsqu'elle réagit avec les électrons photogénérés.

Enfin, le pH est un paramètre important qui contrôle également la nature des espèces en solutions. A pH élevé par exemple, les acides seront préférentiellement sous la forme de leur base conjuguée favorisant alors la réaction de photo-Kolbe. En revanche, certains métaux peuvent précipiter sous la forme d'hydroxydes sur lesquels peuvent alors s'adsorber les polluants en réduisant de fait la vitesse de dégradation photocatalytique.

Dans les eaux de cales, le milieu est globalement tamponné et le pH correspond à celui de l'eau de mer à savoir 7 < pH < 8. Cependant, la génération d'espèces acides durant le processus photocatalytique est susceptible d'en modifier la valeur au cours du traitement et donc l'efficacité de celui-ci.

### 3.2.2. Oxygène dissous

La concentration en oxygène dissous joue un rôle essentiel dans le procédé photocatalytique : l'oxygène (i) réagit avec les électrons photogénérés évitant ainsi leur recombinaison (particulièrement à forte intensité) - c'est l'étape lente du processus photocatalytique (Gerischer *et* Heller, 1991 ; Friedmann *et al.*, 2010) ; (ii) participe directement à l'oxydation et en particulier à la minéralisation des composés organiques par la génération d'espèces radicalaires. Il est important de relever que l'oxygène ne perturbe pas l'adsorption des composés à oxyder puisque ceux-ci réagissent sur des sites différents (Malato *et al.*, 2009). Enfin, le processus peut être globalement efficace en début de traitement puis manquer d'oxygène sur la fin, d'où un avantage pour les procédés durant lesquels celui-ci est apporté continuellement (Subramanian *et* Kannan, 2008). Habibi *et al.* rapportent que pour palier ce problème, l'apport continu d'oxygène pur n'est pas indispensable et économiquement inintéressant : l'air semble effectivement suffisant puisque l'étape déterminante est simplement le transfert de matière vers la surface du photocatalyseur (Habibi *et al.*, 2005). Compte tenu du fait que les eaux de cales sont initialement quasiment dépourvues d'oxygène dissous (Lair, 2007), il conviendra alors certainement de proposer une solution adéquate : aération préliminaire ou aération en continue.

### 3.2.3. Composition inorganique (sels, métaux, *etc.*)

D'après les travaux de Lair, les eaux de cales sont riches en espèces inorganiques : ions minéraux et cations métalliques viennent ainsi complexifier quelque peu l'effluent à traiter (Lair, 2007).

Il existe globalement un consensus sur le fait que les ions $Cu^{2+}$, $Cl^-$ et, dans une certaine mesure, $PO_4^{3-}$ ont un effet négatif sur la vitesse de minéralisation d'un composé. Au contraire, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ et $Zn^{2+}$ ont des effets négligeables puisqu'ils sont déjà dans leur état d'oxydation maximum (Chong *et al.*, 2010). Certains auteurs mettent en évidence que les sulfates ont également un effet négatif sur la vitesse de minéralisation (Abdullah *et al.*, 1990) de même que les ions hydrogénocarbonates $HCO_3^-$ ou encore nitrates $NO_3^-$. Cependant, l'influence de tel ou tel ion sur le procédé semble beaucoup dépendre du pH et de la nature du réactif à oxyder puisqu'un des premiers effets de ces espèces inorganiques est de perturber l'adsorption des composés sur la surface du photocatalyseur. Un autre effet de la présence d'espèces inorganiques est que celles-ci réagissent avec les trous et/ou les radicaux

hydroxyles. Cependant, Lair n'a trouvé aucune corrélation entre les constantes de vitesse de réaction mesurées et le pouvoir inhibiteur des différents ions (Lair, 2007). Certains auteurs continuent quoi qu'il en soit d'expliquer l'effet de tel ou tel ion sur le processus en se reportant à ces réactions avec $OH^{\bullet}$, notamment dans le cas de $Cl^-$ (Kim *et al.*, 2010).

En revanche, un paramètre à prendre en compte lors d'une étude de l'influence des ions est l'effet de la force ionique sur la suspension de $TiO_2$. En effet, comme tout colloïde, la suspension de $TiO_2$ est stabilisée par des forces de répulsion électrostatique mutuelle des nanoparticules, quantifiable par le potentiel zêta. Or, une augmentation de la force ionique a pour effet de diminuer ce potentiel et de faciliter l'agglomération des particules grâce aux forces de Van der Waals, entraînant une diminution de la surface disponible du catalyseur et *in fine* une diminution de l'efficacité du procédé.

Enfin, il reste un point à préciser quant à l'influence des cations métalliques $Fe^{2+}$ et $Cu^{2+}$. Le premier est susceptible de (i) catalyser les réactions de Fenton et photo-Fenton ; (ii) réagir avec les trous $h^+$ pour former les ions ferriques $Fe^{3+}$. En solution, les ions Fer (III) peuvent être complexés et participer à des réactions photochimiques (Rafqah *et al.*, 2006) et/où réagir avec les électrons photogénérés pour éviter les recombinaisons des paires $\{e^- h^+\}$. La consommation des ions $Cu^{2+}$ peut également rentrer dans le bilan de matière des paires $\{e^- h^+\}$ et ainsi réduire leur recombinaison. Au final, l'efficacité du procédé semble s'améliorer. Cependant, à partir d'une certaine concentration, on note une diminution de la vitesse de réaction (Okamoto *et al.*, 1985). Cette diminution de la vitesse peut s'expliquer par le fait qu'un dépôt de cuivre $Cu^0$ se forme à la surface du photocatalyseur (Brezova *et al.*, 1995).

# 4. Dégradation par sonophotocatalyse : perspectives d'un traitement combiné

Au vue de la littérature, la dégradation par photocatalyse des eaux de cales apparaît comme un traitement faisable. Cependant, ce procédé n'en reste pas moins limité par certains éléments inhérents à la composition de ces effluents complexes. Une faible concentration en oxygène dissous peut ralentir globalement le procédé voire rendre inefficace l'oxydation à plus ou moins long terme (conversion). De plus, le milieu salin et tamponné, pouvant comporter même quelques cations métalliques, peut s'avérer être une matrice hostile au photocatalyseur qui peut alors se retrouver empoisonné ($Cu^0$, $SO_4^{2-}$, *etc.*) ou encore inactivé par des réactions non désirées entre les radicaux photogénérés et certaines espèces ioniques en solution ($CO_3^{2-}$, $Cl^-$, *etc.*)

L'utilisation combinée des ultrasons et de la lumière UV en présence d'un photocatalyseur (sonophotocatalyse) a alors été proposée comme une solution pouvant répondre aux diverses limites relevées dans le cas du traitement photocatalytique et ainsi en augmenter l'efficacité.

## *4.1. Définitions*

La sonophotocatalyse, de façon analogue à la photocatalyse, appartient à la famille des procédés d'oxydation avancée (AOP). Parmi ceux-ci, on rencontre notamment dans le cadre du traitement de l'eau :

✓ la photolyse : utilisation d'un rayonnement UV sans la présence d'un catalyseur solide ; l'oxydation est en général incomplète et génère en solution de nombreux intermédiaires réactionnels parfois plus toxiques que les réactifs initiaux ;

✓ la photocatalyse : utilisation d'un rayonnement UV en présence d'un photocatalyseur (cf. sections précédentes) ;

✓ la sonolyse : principe du procédé semblable à celui de la photolyse à ceci près que l'irradiation se fait *via* l'utilisation d'ultrasons (mêmes inconvénients) ; si les deux types de rayonnements sont utilisés, on parle alors de sonophotolyse ;

✓ la sonocatalyse : utilisation des ultrasons en présence d'un catalyseur solide ; le catalyseur peut-être un photocatalyseur (le $TiO_2$ type rutile a montré des effets catalytiques plus intéressants dans ce cas que le $TiO_2$ type anatase) mais aucun rayonnement UV n'est ajouté ici ;

✓ la sonophotocatalyse : utilisation combinée d'ultrasons et de rayonnement UV en présence d'un photocatalyseur solide.

En fonction du type de rayonnement utilisé, ces procédés sont alors qualifiés de sonochimiques (ultrasons - US), photochimiques (ultraviolets - UV) ou encore sonophotochimique (US + UV).

## *4.2. Procédés sonochimique et sonophotochimique : principes*

L'effet des ondes ultrasonores (en général 20-1000 kHz) a pour la première fois été observé en 1894. Lorsque des chercheurs ont appliqué ce type de radiations en milieux aqueux, ils ont relevé que la chaleur dégagée lors de l'implosion des microbulles formées lors d'une irradiation US conduisait, *via* la génération d'espèces radicalaires, à une décomposition de l'eau selon la réaction globale suivante (Mead *et al.*, 1976 ; Harada, 2001) :

$$H_2O \xrightarrow{US} H^{\bullet} + OH^{\bullet} \xrightarrow{[...]} \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}H_2O_2 \qquad \textbf{(A-II-10).}$$

Cette décomposition de l'eau est possible puisqu'il existe des conditions extrêmes au sein des microbulles lors de leur implosion : la température peut alors atteindre 5000 K et la pression s'élever à plusieurs centaines d'atmosphères (*hot spot*). Ce phénomène qui se produit à la fin du processus de cavitation acoustique - formation, croissance et enfin implosion des microbulles (Mason, 1997) - permet ainsi la formation de nombreux radicaux qui en présence

d'espèces organiques favorisent des réactions secondaires et notamment leur oxydation. Trois régions existent alors au sein de l'échantillon irradié par US (figure A-II-7) :

✓ à l'intérieur de la bulle (phase gazeuse), les composés volatils et/ou hydrophobes sont dégradés par pyrolyse (cf. conditions de température et de pression) ; les $OH^{\bullet}$ générés prennent également part au processus de dégradation de ces molécules ;

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

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

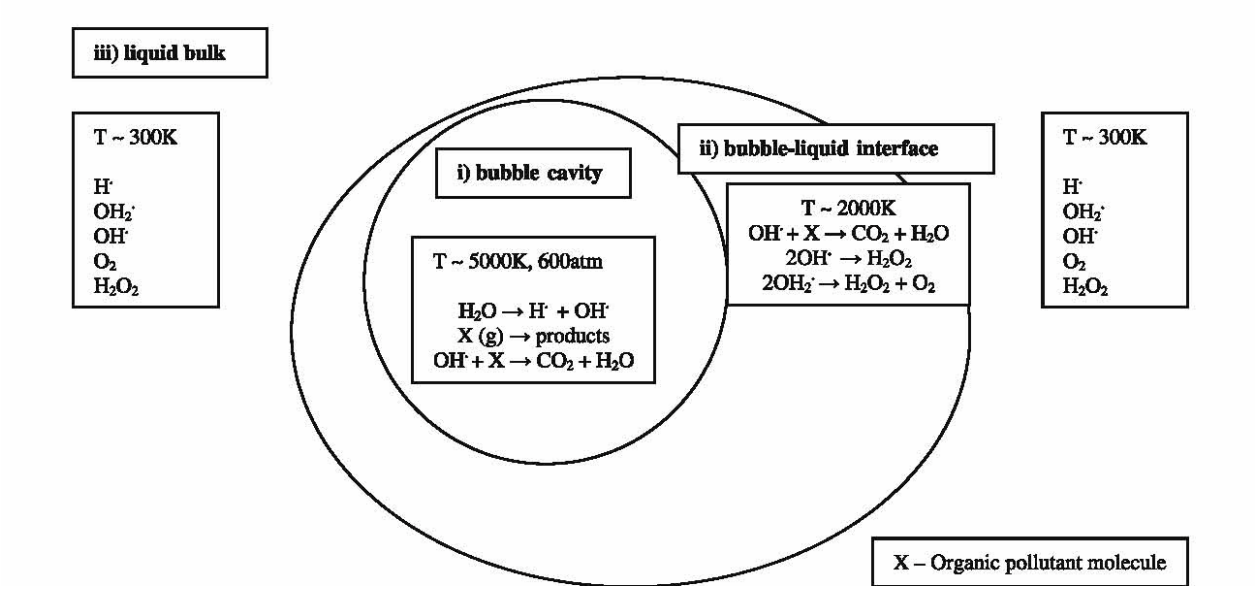



**Figure A-II-7 : réactions impliquées et espèces radicalaires formées durant un processus sonochimique (Adewuyi, 2001 ; Joseph *et al.*, 2009).**

La combinaison de la sonochimie avec la photocatalyse permet en général une augmentation de la vitesse de dégradation des composés en répondant aux lacunes de chacunes des deux méthodes prises séparément : la sonolyse a une faible vitesse de minéralisation et vise davantage les composés hydrophobes ; le processus photocatalytique (particulièrement efficace dans le traitement des composés hydrophiles) peut quant à lui être ralenti voire bloqué, notamment par la formation d'espèces fortement adsorbées sur le photocatalyseur. Globalement, l'efficacité du traitement combiné semble être accrue par rapport aux deux procédés individuels principalement pour deux raisons, par ailleurs plus ou moins liées : (i) la présence du photocatalyseur solide augmente le phénomène sonochimique de cavitation acoustique ; (ii) les US permettent une augmentation de la concentration en

espèces radicalaires (et/ou de leur source : $H_2O_2$ par exemple) qui serait plus faible dans le cas de la photocatalyse seule.

Il convient enfin de préciser plusieurs autres phénomènes qui se produisent lors de l'utilisation des US dans l'eau. Tout d'abord, lorsque des composés liquides mais non solubles sont présents, l'implosion des microbulles va créer des perturbations et un mélange des phases, favorisant la formation de fines émulsions par effet mécanique (Mason, 1997). Le second effet induit par l'utilisation des US en présence d'un solide, et en particulier d'un photocatalyseur, est le phénomène de propulsion de liquide (*liquid jet*) qui lors de l'implosion des microbulles à la surface du solide entraîne un mouvement de fluide à une vitesse de l'ordre de 100 $m.s^{-1}$ contre cette surface (Mason, 1997). De la simple désorption de composés adsorbés (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007) à l'érosion du matériau photocatalytique (et/ou du réacteur - Virot *et al.*, 2010), les conséquences de ce violent *liquid jet* peuvent être aussi bien positives que négatives. Parallèlement, en perturbant les couches limites interfaciales (Mason, 1997), le phénomène de cavitation acoustique permet une meilleure diffusion de la matière (et de la chaleur) qui peut être mis à profit lors de la dégradation photocatalytique. Enfin, les ultrasons, en combinaison avec les UV, peuvent avoir un effet bénéfique sur le pré-traitement du photocatalyseur (Nakajima *et al.*, 2004).

## *4.3. Synergie et influence de certains paramètres*

### 4.3.1. Effet synergique

Afin d'évaluer s'il existe une interaction bénéfique entre les deux méthodes, certains auteurs ont proposé une formule mesurant l'effet synergique (ou au contraire l'effet antagoniste) du traitement combiné :

$$S = \frac{DOC_{US+photocatalyse}}{DOC_{US} + DOC_{photocatalyse}} \qquad \textbf{(A-II-11),}$$

où DOC est l'abattement de la concentration en carbone organique dissous dans le cas du traitement appliqué indiqué en indice (Torres *et al.*, 2008). Si S est supérieur à 1 alors il existe une synergie entre les deux procédés. Dans le cas contraire, l'effet est alors antagoniste. Cependant d'autres formules sont proposées dans la littérature. Selli propose ainsi (Selli, 2002) :

$$S = \frac{k_{US/UV/TiO_2} - (k_{US/TiO_2} + k_{UV/TiO_2})}{k_{US/UV/TiO_2}} \quad \textbf{(A-II-12),}$$

où k représente la constante de vitesse de dégradation (1$^{er}$ ordre) avec, en indice, le traitement appliqué. Ici, l'effet est synergique si S est positif et antagoniste s'il est négatif. L'avantage avec cette formule est que les auteurs peuvent alors évaluer l'apport des ultrasons à l'efficacité du procédé photocatalytique en considérant non pas la sonolyse mais la sonocatalyse. Cependant, les auteurs considèrent un ordre 1 de réaction (cf. paragraphe 2.5.3 du présent chapitre) et prennent comme référence (cf. dénominateur) le traitement sonophotocatalytique.

### 4.3.2. Influences de certains paramètres sur l'effet synergique

Peu d'études sur l'influence de la fréquence ultrasonore sur le traitement sonophotocatalytique ont à ce jour été publiées. Malgré tout, Théron *et al.* ont pu observer un effet synergique lors de l'étude de la dégradation de la trifluoroacétophénone à 30 kHz alors que ce ne fut pas le cas à 515 kHz (Théron *et al.*, 1999).

La concentration en $TiO_2$ peut également avoir un effet sur le traitement sonophotocatalytique. Lorsque celle-ci augmente, on note parallèlement une augmentation de la vitesse de dégradation des polluants. Cependant, même à très faible concentration (0,01 $g.L^{-1}$), le traitement combiné est toujours plus efficace que les procédés individuels et certains auteurs relèvent même un effet synergique meilleur dans ce cas-ci (Torres *et al.*, 2008).

Enfin, la présence de gaz dissous dans le milieu aqueux conduit à une meilleure dégradation en sonochimie puisque le gaz agit en tant que site de nucléation. La conductivité thermique du gaz ainsi que sa solubilité sont deux des facteurs ayant ainsi une influence sur un tel procédé. En ce qui concerne l'effet synergique du traitement combiné, certains auteurs (Berberidou *et al.*, 2007) relèvent que S est supérieure lorsque de l'argon est utilisé plutôt que de l'air (18% *vs.* 10%) alors qu'il est négatif lorsqu'il s'agit d'oxygène pur (-40%).

# Conclusions

Dans ce chapitre bibliographique, il a été mis en évidence que la photocatalyse est une technique que l'on peut appliquer dans le cadre du traitement des eaux de cales. En effet, ce procédé permet l'oxydation des principaux constituants organiques de ce type d'échantillon jusqu'à leur minéralisation. Cependant, le temps de traitement peut être plus ou moins long en fonction notamment du paramètre dont on souhaite diminuer la concentration (DCO, COT, teneur en huile, indice hydrocarbure, …). Ce temps de traitement est également fortement dépendant de la nature des composés organiques présents, la photocatalyse étant davantage efficace dans le cas des composés hydrophiles. Or d'après les spécifications MARPOL, ce sont précisément les composés hydrophobes qui sont visés d'où l'enjeu de la mise au point d'un traitement photocatalytique adapté à ce type d'échantillon. De plus, quelques limites supplémentaires ont déjà été relevées notamment au regard de la nature de la matrice aqueuse : faible concentration en oxygène dissous, présence de nombreux anions et cations, … La diffusion continue d'oxygène pendant le traitement photocatalytique, une étape préliminaire de déminéralisation de l'effluent, *etc.* sont alors des solutions qui pourraient être apportées. Le recours à un traitement combiné mettant en jeu à la fois un rayonnement UV et ultrasonore en présence du photocatalyseur (sonophotocatalyse), apparaît également comme une optimisation possible du procédé photocatalytique dans le cas du traitement des eaux de cales.

# PARTIE B :

# ETUDE EXPERIMENTALE

# CHAPITRE B-I

# Caractérisation du photoréacteur

# Introduction

Une première étape clé dans l'étude et la compréhension des mécanismes de dégradation photocatalytique est la conception et la caractérisation du photoréacteur. Ainsi, en fonction du choix du photocatalyseur, de la source lumineuse et enfin de la géométrie du réacteur, différentes orientations peuvent être privilégiées dans le but d'optimiser le traitement. Les résultats seront alors fortement dépendants des choix préalablement définis et des compromis entre les performances visées et celles réellement envisageables seront à faire.

Le choix du photocatalyseur est certainement un des éléments essentiels dans la conception du photoréacteur. Le dioxyde de titane ($TiO_2$) est le semi-conducteur le plus cité dans la littérature, son efficacité n'étant plus à démontrer. En revanche, pour des raisons afférentes au but recherché, l'idée d'utiliser le $TiO_2$ en suspension a été exclue tant il aurait été difficile de le récupérer après réaction. L'option $TiO_2$ supporté a donc été préférée.

Le deuxième élément déterminant dans la conception et la caractérisation du photoréacteur est le choix de la source lumineuse. Fortement dépendant du choix du photocatalyseur, celui-ci s'est porté sur une lampe UV à haute pression de vapeur de mercure (HPK). Bien qu'à l'heure actuelle de nombreuses autres solutions existent, la lampe HPK reste encore aujourd'hui une option intéressante quant à la puissance qu'elle peut délivrer et son large spectre d'émission.

Enfin, le dernier point à considérer, et certainement le plus souvent omis, concerne la géométrie du réacteur. De la géométrie choisie vont dépendre l'homogénéité du milieu réactionnel (agitation mécanique) ainsi que tous les phénomènes de transfert : transfert de matière (externe, interne) vers et/ou depuis le photocatalyseur et transfert de photons de la lampe vers le semi-conducteur. Notre choix s'est finalement porté sur un réacteur fermé (batch) avec une émission des UV depuis le centre du milieu réactionnel.

Il sera abordé dans ce chapitre la description et la caractérisation du photoréacteur utilisé à travers ces trois points : le photocatalyseur, la source lumineuse et la géométrie du réacteur. Les informations alors collectées seront d'une aide précieuse notamment dans l'interprétation et l'extrapolation des résultats de dégradation en vue de la conception d'un futur réacteur pilote.

# 1. Photocatalyseur

Le photocatalyseur choisi dans le cadre de ce travail est le semi-conducteur le plus utilisé dans la littérature, à savoir le dioxyde de titane $TiO_2$. Plus précisément, il s'agit du $TiO_2$ commercialisé par la société Ahlstrom sous le nom de papier non tissé 1048 dont le grammage est de 75 $g.m^{-2}$.

Le papier 1048 est un support fibreux (cellulose + polypropylène) sur lequel est déposé directement le $TiO_2$ suivant un procédé propre à la firme papetière Ahlstrom appelé « size press ». Le $TiO_2$ préféré pour cette opération est le PC500 (anatase > 99%) de la marque Millennium Inorganic Chemicals S.A dont la taille relativement faible des cristallites permet un dépôt plus homogène des particules. La figure B-I-1 montre un cliché de microscopie à balayage électronique (MEB) sur lequel peuvent être observées les particules de $TiO_2$ PC500 dont le diamètre des grains est de l'ordre de 5 à 10 nm. Ces particules de PC500 ont un point isoélectrique, c'est-à-dire un pHi pour lequel la charge de surface est neutre, de 6,2 et offre une surface spécifique (BET) de 335 $m^2.g^{-1}$(Gumy *et al.*, 2006). Enfin, la largeur de la bande interdite dans le cas de la phase anatase du $TiO_2$ PC 500 est de 3,2 eV ce qui signifie qu'un rayonnement de longueur d'onde inférieure à 390 nm est nécessaire pour promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ainsi initier le processus photocatalytique.

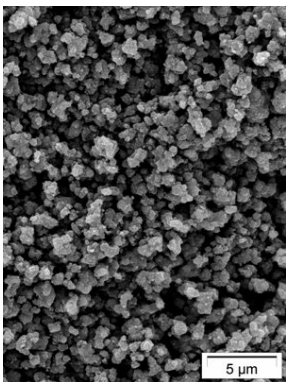



**Figure B-I-1 : image MEB d'une poudre de $TiO_2$ PC500**

Afin d'assurer l'adhésion des particules de $TiO_2$ sur le support 1048 (Barka *et al.*, 2008), un liant inorganique à base de silice colloïdale (brevet européen EP1069950B1), résistant à la photocatalyse et transparent aux UV, a été utilisé. Ce liant recouvre les fibres ce qui permet en théorie d'éviter la destruction photocatalytique du support. Enfin, et dans le but d'améliorer les propriétés d'adsorption du photocatalyseur, une zéolithe UOP (2000 $m^2.g^{-1}$),

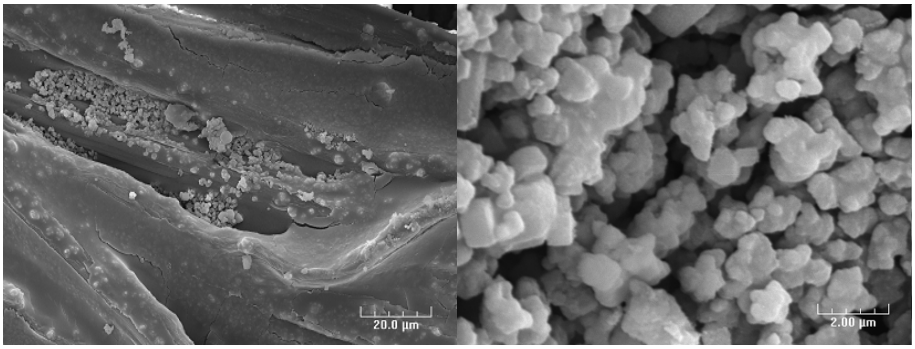
hydrophobe et à base de silicates d'alumine, y a également été ajoutée. Le tableau B-I-1 résume les différentes caractéristiques du photocatalyseur utilisé dans ce travail.

| *PC 500* | |
|---|---|
| Forme cristalline | anatase (>99%) |
| Surface spécifique | 335 $m^2.g^{-1}$ |
| Taille moyenne des cristallites | 5 à 10 nm |
| Largeur de la bande interdite | 3,2 eV ($\lambda$<390 nm) |
| pHi | 6,2 |
| Rayon moyen des pores* | 6,1 nm |
| *Papier Ahlstrom réf. 1048* | |
| Grammage | 75 $g.m^{-2}$ |
| Epaisseur | 254 µm |
| PC500 | 18 $g.m^{-2}$ |
| $SiO_2$ | 20 $g.m^{-2}$ |
| Zéolithe UOP (2000 $m^2.g^{-1}$) | 2 $g.m^{-2}$ |

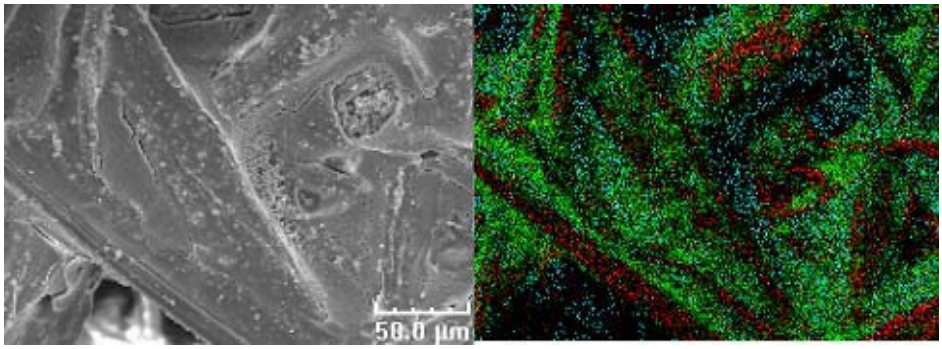
**Tableau B-I-1 : principales caractéristiques du $TiO_2$ PC500 et du papier photocatalytique 1048.**

Le support photocatalytique 1048 a également fait l'objet d'observations au microscope électronique à balayage. Ainsi, il peut être observé sur la figure B-I-2a/ que chaque fibre est recouverte du liant de silice et que sur ces fibres les particules de $TiO_2$ sont dispersées de façon relativement homogène. La figure B-I-2b/ montre en revanche que les particules de $TiO_2$ sont finalement présentes sous la forme d'agrégats dont la taille peut aller jusqu'à plusieurs microns. Enfin, on remarquera sur la figure B-I-2c/ et notamment sur la cartographie de droite que dans certaines zones, des agrégats de $TiO_2$ ne sont pas liés. En effet, il apparaît sur cette cartographie que des particules de $TiO_2$ (points bleu) restent isolées du liant de silice duquel dépend leur adhésion sur la fibre : sous une action mécanique celles-ci peuvent finalement être facilement éliminées du support.

* Enriquez, 2002.




**a/** **b/**




**c/**

**Figure B-I-2 : images MEB du support photocatalytique 1048 (c/ : image du support zoomée 500 fois (gauche) + cartographie (droite) : rouge : fibre ; vert : liant de silice ; bleu : $TiO_2$)**

## 2. La source lumineuse

La lampe UV Philips HPK 125 W est un brûleur en quartz à vapeur de mercure à très haute pression et dont les caractéristiques sont reprises dans le tableau B-I-2. Son spectre d'émission est compris entre 200 et 800 nm avec un maximum dans le domaine UV-A à 365 nm et des intensités importantes à 254 nm, 313 nm et dans le visible. La mise en régime de la lampe lors de la mise sous tension nécessite un délai de 2 à 4 minutes pour assurer la stabilité de l'émission qui croît de manière exponentielle durant les deux premières minutes. A noter qu'un système de refroidissement autour de lampe est nécessaire : une double enveloppe en Pyrex avec circulation d'eau permet de filtrer (i) les longueurs d'ondes inférieures à 290 nm; (ii) les longueurs d'ondes émises dans l'infrarouge. Les longueurs d'onde émises dans l'infrarouge (IR) étant filtrées, cette circulation d'eau autour de la source lumineuse permet alors en parallèle de maintenir le milieu réactionnel à une température constante. Il est à noter par ailleurs que ces longueurs d'onde IR ne sont pas utilisées lors du processus photocatalytique.

| | |
|---|---|
| Puissance | 125 W |
| Tension | 125 V |
| Intensité | 1,15 A |
| Alimentation | Ballast |
| Longueur | 101 mm |
| Largeur | 20 mm |
| Diamètre | 20 mm |
| Arc | 32 mm |
| Flux lumineux initial | 4750 lm |
| Luminance | 640 $cd.cm^{-2}$ |
| Culot | BA15D |
| Durée de vie moyenne | 1000 h |

**Tableau B-I-2 : caractéristiques de la lampe UV HPK 125 W (données constructeur).**

Le spectre d'émission de la lampe HPK placée dans son support en Pyrex sous circulation d'eau a été analysé par un spectrophotomètre entre 226 et 796 nm. Le spectromètre utilisé est une caméra CCD spectroscopique Andor IDus équipée d'une fibre optique disposée à 80 cm de la source lumineuse. Sur la figure B-I-3, le spectre d'émission obtenu est superposé au spectre d'absorption du $TiO_2$ afin de mettre en évidence les longueurs d'ondes

émises par la lampe qui sont absorbées par le $TiO_2$. Il est en revanche rappelé que seules les longueurs d'ondes comprises entre 300 nm et 390 seront finalement utiles puisqu'en deçà le Pyrex jouera le rôle de filtre, et qu'au delà l'énergie des photons ne sera pas suffisante pour initier le processus photocatalytique.

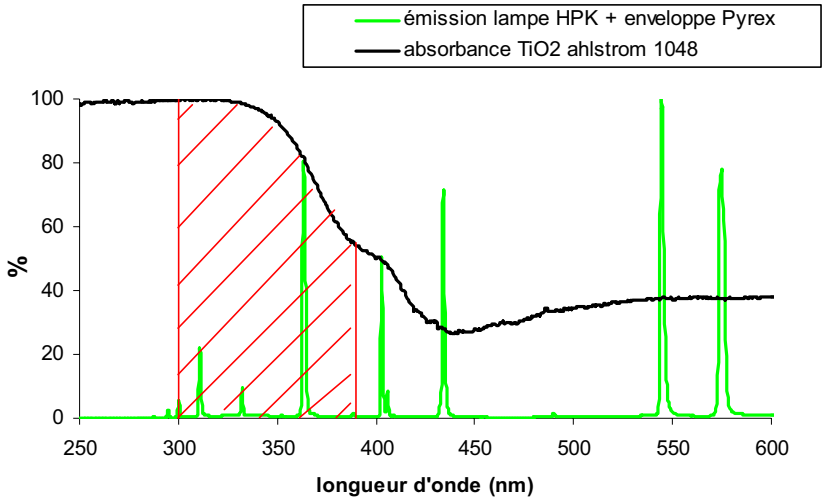



**Figure B-I-3 : comparaison des spectres normalisés d'absorbance du support photocatalytique et d'émission de la lampe HPK.**

Sur la figure B-I-3, les raies principalement émises et absorbées par le support photocatalytique, non filtrées par le Pyrex et utiles au procédé, sont les raies à 312 nm et 365 nm. Des mesures de la puissance lumineuse reçue par la paroi de la double enveloppe en Pyrex à ces longueurs d'onde ont été réalisées à l'aide d'un radiomètre VLX-3W et des cellules CX-312 et CX-365 respectivement. Il est apparu que se focaliser sur la raie émise à 365 nm pour une description du champ lumineux semblait être une approximation raisonnable. La puissance reçue par la cellule CX-365 a dès lors été reportée sur la figure B-I-4 en fonction (i) de la hauteur depuis le bas de la lampe, (ii) de l'angle autour de celle-ci. On remarque que la distribution des photons émis à 365 nm n'est pas homogène (cf. zone beaucoup moins intense qui correspond à l'arc de la lampe) mais une estimation de la moyenne donne 13 $mW.cm^{-2}$ au plus près de la lampe (soit $3.10^{16}$ $photons.s^{-1}.cm^{-2}$). A noter enfin que 90% du flux de photons semble absorbé par le photocatalyseur d'après les mêmes mesures obtenues avec le support inséré entre la cellule CX-365 et la lampe (double enveloppe en Pyrex).

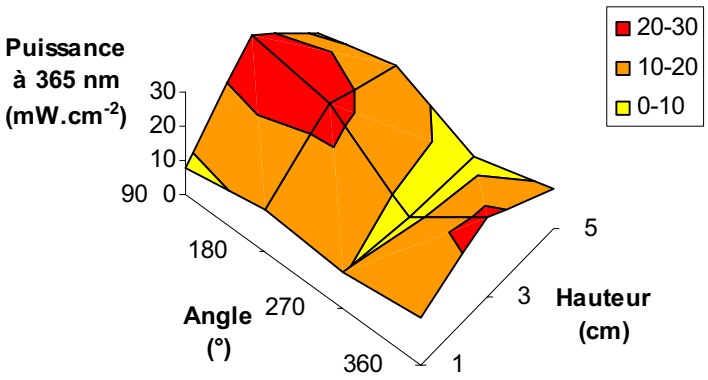



**Figure B-I-4 : distribution spatiale de la puissance émise par la lampe HPK.**

# 3. Géométrie du photoréacteur

Les irradiations ont été menées dans un réacteur d'une capacité de 1L, fermé (batch), à agitation mécanique (200 rpm) et géométrie annulaire (la lampe étant logée verticalement au centre du réacteur). Deux configurations pour le positionnement du photocatalyseur ont été proposées et comparées. Les transferts de matière et de photons ont ensuite été étudiés *via* des calculs de diffusion dans le but de déterminer le régime de fonctionnement du réacteur.

## *3.1. Détermination de la configuration optimale*

### 3.1.1. Description des configurations comparées

Deux types de configurations (figure B-I-5) ont donc été étudiés et comparés :

- ✓ La configuration Z2 : le photocatalyseur est disposé sur un support en verre à 21 mm de la lampe. Elle permet d'exposer aux UV une surface maximale de l'ordre de 200 $cm^2$ soit environ 0,4 g de $TiO_2$ par litre de solution. Cette configuration a déjà montré des résultats intéressants en photocatalyse (Lair, 2007).

- ✓ La configuration Z0 : le photocatalyseur est fixé directement sur la double enveloppe en Pyrex autour de la lampe. Cette configuration permet de limiter les pertes de photons par absorption à travers le milieu réactionnel dont les propriétés optiques sont susceptibles de changer au cours du traitement. Elle permet en outre d'optimiser la surface de façon à ce que celle-ci soit irradiée la plus uniformément possible (≈ 100 $cm^2$ soit 0,2 g $_{TiO_2}.L^{-1}$).

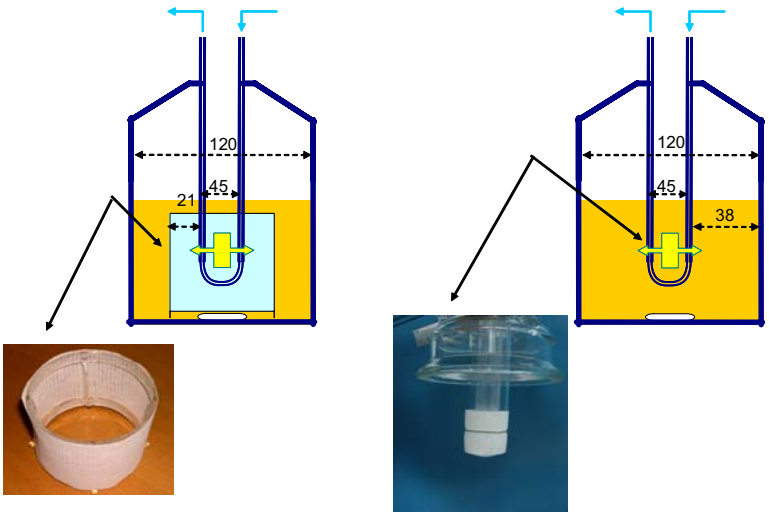



**Figure B-I-5 : comparaison des 2 types de configurations utilisées (gauche : configuration Z2 ; droite : configuration Z0)**

### 3.1.2. Etude de la dégradation d'une molécule modèle : le phénol

La détermination de la configuration optimale a été réalisée en comparant les vitesses de dégradation d'une solution aqueuse d'un composé modèle : le phénol (30 $mg.L^{-1}$). L'évolution de la concentration en phénol a été suivie par chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur UV (HPLC-UV Varian 9010). Les conditions d'analyses sont reportées dans le tableau B-I-3. A noter enfin que chaque échantillon de 1 mL était avant injection filtré sur une membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE ; porosité = 0,45 µm), celle-ci ayant montré une perte de matière par rétention minime (< 2%) par rapport aux autres membranes testées en nylon et en PVDF (polyfluorure de vinylidène).

| *HPLC-UV Varian 9010* | |
|---|---|
| Colonne | Hypersil DBS C18<br>(125 mm x 4 mm ; granulométrie = 5 µm) |
| Phase mobile | $H_2O$ / MeOH (75 : 25) |
| Débit de la phase mobile | 1 $mL.min^{-1}$ |
| pH initial | ~ 6 |
| Volume injecté | 20 µL |
| Longueur d'onde de détection | 254 nm |

**Tableau B-I-3 : méthode analytique utilisée lors de l'étude de la dégradation du phénol.**

Après 7h d'agitation dans l'obscurité et pour chacune des deux configurations, aucune diminution de la concentration n'a été observée. Un temps d'équilibre de seulement 30 min a alors été choisi avant toute mise en route de l'irradiation UV. Une dégradation menée également sans présence de $TiO_2$ a confirmé que la photolyse du phénol n'était pas significative. En revanche, on constate sur la figure B-I-6 que les deux dégradations photocatalytiques présentent des courbes similaires.

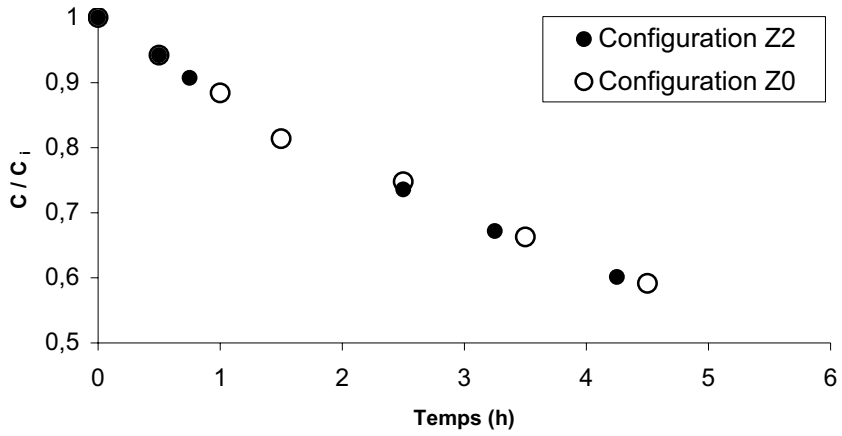



**Figure B-I-6 : comparaison des configurations Z2 et Z0 dans le cas de la dégradation photocatalytique du phénol**

Quelque soit la configuration utilisée, une vitesse initiale et égale à 3 $mg.L^{-1}.h^{-1}$ a été mesurée. Cependant, une fois ramenée à la quantité de photocatalyseur étudiée, la vitesse initiale dans le cas de la configuration Z0 atteint 15 $mg.h^{-1}.g^{-1}$ (vs. 7 $mg.h^{-1}.g^{-1}$) ce qui suggère que celle-ci serait à privilégier. De plus, la dégradation du phénol ayant eu lieu dans un milieu aqueux transparent, il est très probable que cette optimisation sera d'autant plus évidente dans le cas des eaux de cales qui peuvent absorber dans le domaine UV-Vis (Lair, 2007) et donc diminuer le flux de photons reçu par le support dans la configuration Z2. A noter qu'un rapide calcul permet d'estimer le rendement quantique de la réaction. Celui-ci se définit ainsi :

$$\rho(\%) = 100 \times \frac{\overline{r_i}}{\phi} \qquad \textbf{(B-I-1),}$$

où Φ est le nombre de photons (365 nm) émis par seconde et par gramme de $TiO_2$ et $\overline{r_i}$ la vitesse initiale de réaction en nombre de molécules dégradées par seconde et par gramme de $TiO_2$.

Dans notre cas, le rendement quantique est de l'ordre de 0,2% ce qui signifie que seulement deux molécules de phénol sont détruites pour 1000 photons émis à 365 nm. La réaction ne semble donc pas ici limitée par l'apport de photons. Cependant l'hypothèse de nombreuses recombinaisons des paires électrons-trous entrant en compétition avec la réaction chimique n'est pas à écarter, ceci donnant lieu à un autre type de limitations. Afin de favoriser la compétition dans le sens de la dégradation du phénol, plusieurs pistes peuvent être explorées notamment celles améliorant l'adsorption du phénol ou évitant la recombinaison en piégeant les électrons photogénérés.

## *3.2. Détermination du régime de fonctionnement du photoréacteur*

### 3.2.1. Généralités : le facteur de résistance diffusionnelle externe

Il existe, lors d'une réaction catalytique, différents processus physiques qui peuvent venir perturber la mesure de la vitesse de la réaction chimique. En effet, des phénomènes de diffusion sont nécessaires au transport du réactif vers le site actif du photocatalyseur, et ce type de processus peut alors dans certains cas être l'étape limitante du procédé : on parle alors de réacteur fonctionnant en régime diffusionnel, ou encore de réactions limitées par la diffusion.

Dans un fluide homogène et dans le cas où la diffusion ne se fait que dans une seule direction, il est possible à partir de la loi de Fick, de représenter le débit de matière $N_D$ traversant une couche de fluide stagnant autour d'une particule de catalyseur par une loi simple du type :

$$N_D = k_D \times (C_e - C_s) \qquad \textbf{(B-I-2),}$$

où $k_D$ est la conductance de transfert externe ($m.s^{-1}$) et $C_e$ et $C_s$ les concentrations en molécule.$m^{-3}$ au sein du réacteur et à la surface du catalyseur respectivement.

Afin de déterminer le régime de fonctionnement du réacteur, il est nécessaire de connaître la conductance de transfert $k_D$ qui peut-être estimée en utilisant des corrélations disponibles dans la littérature. En guise d'approximation, la corrélation proposée par Schweich, dans le cas du transfert de chaleur à la paroi d'une cuve agitée (Schweich., 2001), a été transposée dans notre cas au transfert de matière. Ainsi :

$$Sh = \frac{k_D \times d}{D_{AB}} = 0{,}6 \times \mathrm{Re}^{2/3} \times Sc^{1/2} \qquad \textbf{(B-I-3),}$$

avec par définition :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho \times r_a \times L_m^2}{\mu} \qquad \text{et} \qquad Sc = \frac{\mu}{\rho \times D_{AB}}$$

où Sh, Re et Sc sont les nombres adimensionnels respectivement de Sherwood, Reynolds et Schmidt ; d la distance entre la paroi du réacteur et le catalyseur ; $L_m$ la longueur

du mobile d'agitation ; $r_a$ la vitesse d'agitation ; $\mu$ la viscosité du fluide (on considère que la viscosité est la même quelle que soit la distance au photocatalyseur) et $\rho$ sa masse volumique ; $D_{AB}$ la diffusivité matérielle du réactif A dans le milieu B ($m^2.s^{-1}$).

Pour un liquide, la diffusivité $D_{AB}$ d'un soluté A dans un grand excès de solvant B peut être estimée par la relation de Stokes -Einstein :

$$D_{AB} = \frac{k_B \times T}{3 \times \pi \times \mu_B \times d_A} \qquad \textbf{(B-I-4),}$$

où $k_B$ est la constante de Boltzmann, T la température, $\mu_B$ la viscosité dynamique du solvant et $d_A$ le diamètre de l'espèce A.

Une fois la conductance de transfert estimée, il est possible de calculer le facteur de résistance diffusionnelle externe $f_e$ et ainsi déterminer le régime de fonctionnement du réacteur. Pour ce faire, il suffit d'effectuer un bilan de matière exprimant le fait que la quantité de matière transformée par unité de temps est égale au débit de réactif transféré par diffusion externe à travers la surface S(entrée : indice *e* ; sortie : indice *s*) :

$$\bar{r} = k_D \times S \times (C_e - C_s) = \frac{k_D \times S \times (m_e - m_s)}{V} = \frac{k_D \times (m_e - m_s)}{d} \qquad \textbf{(B-I-5),}$$

où $\bar{r}$ est la vitesse apparente (ou mesurée) en $mg.s^{-1}$.

En définissant $f_e$ tel que :

$$f_e = \frac{(m_e - m_s)}{m_e} \qquad \textbf{(B-I-6),}$$

on a alors :

$$f_e = \frac{\bar{r} \times d}{k_D \times m_e} \qquad \textbf{(B-I-7).}$$

### 3.2.2. Calcul du facteur de résistance diffusionnelle externe

Le tableau B-I-4 résume les différentes valeurs calculées lors de la détermination du régime de fonctionnement du photoréacteur en configuration optimisée (Z0). On constate que le facteur de résistance diffusionnelle externe est proche de zéro (<<1) ce qui signifie que les concentrations à la paroi du réacteur et à la surface du photocatalyseur sont quasiment égales. Autrement dit, il n'y a pas de limitation diffusionnelle (externe) et la vitesse apparente devient

égale à la vitesse intrinsèque : le photoréacteur fonctionne en régime chimique. Il convient néanmoins de préciser que l'on peut être limité par de la diffusion interne, c'est-à-dire au sein des pores du catalyseur même. Le rayon moyen des pores du $TiO_2$ PC500 en poudre est de 6,1 nm (Enriquez, 2002). Dans notre cas, les particules sont déposées sous forme d'agglomérats de tailles très hétérogènes et il est alors difficile d'en calculer le module de Thiele $\Phi_s$ dont dépend uniquement le régime (interne) de fonctionnement. Nous considèrerons alors en première approximation que ces pores ne sont pas accessibles : la réaction n'a lieu qu'en surface et le processus de diffusion matérielle au sein des pores du photocatalyseur n'est donc pas une étape limitante du procédé. Il sera alors suffisant pour une première approche de se limiter au calcul du facteur de résistance diffusionnelle externe.

| Paramètre | Symbole (unité) | Valeur |
|---|---|---|
| Vitesse d'agitation | $r_a$ ($s^{-1}$) | 3 |
| Longueur du mobile d'agitation | $L_m$ (m) | $6 \times 10^{-2}$ |
| Viscosité du fluide | $\mu_B$ ($kg.m^{-1}.s^{-1}$) | $1 \times 10^{-3}$ |
| Masse volumique | $\rho$ ($kg.\ m^{-3}$) | 1000 |
| Nombre de Reynolds | Re | $1 \times 10^{-4}$ |
| Diamètre des particules de phénol* | $d_A$ (m) | $6{,}2 \times 10^{-10}$ |
| Température | T (K) | 293 |
| Constante de Boltzmann | $k_B$ ($J.K^{-1}$) | $1{,}38 \times 10^{-23}$ |
| Diffusivité du phénol dans l'eau | $D_{AB}$ ($m^2.s^{-1}$) | $7 \times 10^{-10}$ |
| Nombre de Schmidt | Sc | $1 \times 10^{-3}$ |
| Distance paroi-photocatalyseur | d (m) | $4 \times 10^{-2}$ |
| Nombre de Sherwood | Sh | $1 \times 10^{-4}$ |
| Conductance de transfert externe | $k_D$ ($m.s^{-1}$) | $2 \times 10^{-4}$ |
| Masse au niveau de la paroi du réacteur | $m_e$ (mg) | 28 |
| Vitesse apparente | $\bar{r}$ ($mg.s^{-1}$) | $8 \times 10^{-4}$ |
| Facteur de résistance diffusionnelle externe | $f_e$ | 0,01 |

**Tableau B-I-4 : résumé des différents calculs de diffusion.**

* Przepiorski, J., 2006.

# Conclusions

A travers ce chapitre, une caractérisation complète du photoréacteur a été menée : le photocatalyseur, la source lumineuse et enfin la géométrie du réacteur ont ainsi été décrits successivement.

Dans un premier temps, le $TiO_2$ supporté sur le papier Ahlstrom 1048 a été caractérisé notamment par microscopie électronique à balayage. Les images ont montré que le semi-conducteur y était déposé de façon relativement homogène suivant les fibres mais sous la forme d'agrégats de tailles très diverses. Il est apparu que certaines zones présentaient des particules non liées et qu'un prétraitement du photocatalyseur afin de se débarrasser des particules les plus mobiles était alors nécessaire avant toute étude de dégradation.

Dans un second temps, la source UV a été étudiée afin de décrire le champ lumineux. L'utilisation d'une lampe HPK au faible rendement énergétique (forte consommation et émissions de raies non utiles au procédé photocatalytique) a cependant permis de proposer un spectre radiatif intéressant puisqu'émettant de façon particulièrement intense à 365 nm. Cette longueur d'onde a par ailleurs fait l'objet d'une étude spécifique quant à la répartition spatiale de la puissance émise et malgré une évidente hétérogénéité, une moyenne a été calculée.

Enfin, la géométrie du réacteur a été caractérisée et deux types de configurations concernant la disposition du photocatalyseur ont été comparés. Ainsi, une configuration Z0, pour laquelle le photocatalyseur est disposé au plus près de la source UV dans un réacteur annulaire fermé (1L), a été préférée suite à l'étude de la dégradation d'un composé modèle (le phénol). Des calculs de dynamique des fluides ont montré que ce type de réacteur fonctionnait en régime chimique : aucune limitation diffusionnelle externe n'y a été relevée. En revanche, malgré un apport de photons suffisant, il convient de rappeler qu'au vu du faible rendement quantique (0,2%), de trop nombreuses réactions de recombinaison des paires électrons-trous peuvent alors limiter le procédé qui devra alors se doter de parades en vue d'une optimisation supplémentaire (ex :. piégeage des électrons photogénérés, ...).

# CHAPITRE B-II

# Préparation et caractérisation des échantillons d'eaux de cales (EDC)

# Introduction

Tous les échantillons d'eaux de cales, sur lesquels cette étude s'est portée, nous ont été fournis par la DGA (Direction Générale de l'Armement), celle-ci en assurant les prélèvements depuis les zones de collecte à Toulon. Une fois réceptionnés au laboratoire, les échantillons ont fait l'objet d'une étude sur leur préparation/conditionnement afin de travailler dans des conditions reproductibles. En effet, de par leur origine et même en fonction du point exact de prélèvement réalisé par la DGA, ces échantillons –mélanges d'huiles et d'eaux – présentent d'un point de vue qualitatif et/ou quantitatif, une composition pouvant être très variable (cf. Chapitre B-I). Il est alors primordial, pour mener une étude réaliste et la plus reproductible possible, de s'affranchir de cette variabilité en maîtrisant au mieux la composition initiale.

Ce chapitre préliminaire est de ce fait essentiel afin de définir les conditions expérimentales dans lesquelles la dégradation par photocatalyse sera plus tard étudiée. Dans les deux premières parties, il sera décrit précisément l'étape de préparation mise au point dans ce travail ainsi que les différents outils utilisés dans le but de caractériser les échantillons synthétisés. En particulier, la méthode de détermination de l'indice hydrocarbure [HC], définie dans la norme ISO 9377-2 : 2000 en vue de l'application MARPOL et plus spécifiquement de la résolution MEPC 107(49), sera alors détaillée précisément. Dans la dernière partie, les différents résultats de la caractérisation des eaux de cales (caractérisation physico-chimique, composition inorganique et enfin composition organique) seront présentés.

# 1. Les échantillons d'eaux de cales

## *1.1. Origine des prélèvements*

Les échantillons d'eaux de cales sont issus de prélèvements effectués à quai (Toulon) où sont collectées les eaux de cales de différents navires de la Marine Nationale dont un que nous avons pu visiter : le Bâtiment de Projection et de Commandement *Tonnerre*.

Les effluents des cales des navires arrivant à quai sont vidés dans un décanteur pour en assurer une séparation physique des phases huileuse et aqueuse. Dans le décanteur, le niveau de phase organique est maintenu constant (~ 1m de phase organique dans un décanteur de 20 m de haut) en soutirant régulièrement la phase aqueuse qui est ensuite stockée dans une piscine à l'air libre avant traitement par floculation ou par d'autres procédés physico-chimiques. Les échantillons provenaient de hauteurs différentes du décanteur et parfois carrément de la piscine finale. Les propriétés variant alors considérablement, il a été nécessaire de reconstituer les échantillons de façon à travailler chaque fois dans des conditions les plus proches possibles.

## *1.2. Préparation des échantillons*

Les échantillons d'eaux de cales ont la particularité de présenter théoriquement trois phases après décantation : une phase surnageante purement organique, une phase aqueuse intermédiaire et enfin un dépôt de particules noires (figure B-II-1).

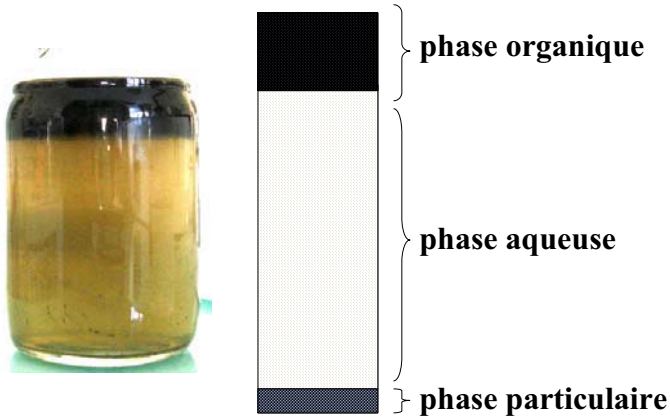



**Figure B-II-1 : Répartition des différentes phases obtenues après décantation d'un échantillon réel d'eaux de cales.**

En fonction du point où est effectué le prélèvement par la DGA, l'échantillon peut aussi bien être de l'huile de cales, purement organique, qu'une eau de cales ayant longuement

décanté et diluée par l'eau de pluie (eau de cales décantée/diluée). Dans tous les cas, la composition organique de l'échantillon d'eaux de cales ne sera pas affectée qualitativement mais seulement quantitativement. Cependant, ces types d'effluents ne représentent pas réellement ceux qu'il conviendra de dégrader par la suite et posent un problème quant à la reproductibilité des échantillons à traiter au laboratoire.

Des échantillons de *type réel* et de *type synthétique* ont alors été préparés par mélange de phases majoritairement organique (phase A) et majoritairement aqueuse (phase B) comme décrit dans la tableau B-II-1. La quantité de composés organiques de l'huile alors dissous dans l'eau sont ainsi fonction du rapport volumique initial et du temps de contact entre les deux phases (temps d'agitation et de décantation). A noter que dans le tableau B-II-1, les temps de décantation indiqués ne conduisent qu'à une décantation partielle de l'échantillon. Ce dernier permet ensuite d'obtenir après séparation des deux phases, une phase aqueuse alors enrichie en composés organiques. Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les compositions inorganique et organique des différents échantillons sont alors maîtrisées et ajustées au laboratoire en fonction du paramètre que l'on souhaite étudier (pH, salinité, concentration en oxygène dissous, concentration en composés organiques, *etc.*).

| | EDC 01 | EDC 02 |
|---|---|---|
| nature de la phase A (provenance) | huile de cales (DGA) | huile de cales (DGA) |
| nature de la phase B (provenance) | eau ultra pure (18MΩ) (laboratoire) | eau de cales décantée / diluée (DGA) |
| Capacité du mélangeur | 2 L | 10 L |
| Taille du mobile d'agitation | 6 cm | 6 cm |
| A % Vol | 5 à 40% | 40% |
| vitesse d'agitation | 500 à 750 tours.min$^{-1}$ | 500 tours.min$^{-1}$ |
| temps d'agitation | 15 min à 2h | 1h |
| temps de décantation | 30 min à 1h | 30 min |

**Tableau B-II-1 : préparation des échantillons d'eaux de cales.**

# 2. Caractérisation de l'échantillon : méthodes

Afin de caractériser les échantillons d'eaux de cales, plusieurs techniques analytiques ont été utilisées. Les propriétés physico-chimiques de l'émulsion, le pH, la concentration en oxygène dissous ($[O_2]$) et enfin les compositions inorganique (sels dissous) et organique ont ainsi été déterminés.

## *2.1. Caractérisation physico-chimique*

### 2.1.1. Caractérisation de l'émulsion

Les échantillons d'eaux de cales étant des mélanges d' « huile » et d' « eau » de type *émulsion H/E* (huile dans eau), il est essentiel de caractériser au préalable l'échantillon à travers la détermination de la taille des gouttelettes. Plusieurs techniques permettent de remonter à cette information dont la diffraction laser qui s'intéresse à la dépendance angulaire de l'intensité diffusée. En effet, les particules (considérées sphériques, non poreuses voire non opaques) passant devant un faisceau laser vont diffracter la lumière selon un angle différent en fonction de leur taille. Typiquement, la longueur d'onde incidente utilisée est de 633 nm (laser hélium-néon). Ici, cette méthode analytique est couplée à une source de lumière bleue pour une sensibilité accrue aux faibles diamètres de particules. Le principe de la diffraction laser est décrit par les approximations de Fraunhofer et/ou la théorie de Mie en fonction des tailles considérées. L'appareil Malvern Mastersizer® 2000 mesure la diffraction aux petits angles et permet de donner une distribution granulométrique de l'échantillon sous agitation en quelques minutes seulement et ce pour des diamètres de particules allant de 20 nm à 2000 µm. Le Malvern Zetasizer® nano ZS (mesurant la diffusion à 90°) a également été utilisé afin de mesurer avec davantage de précisions les tailles des plus petites particules (gamme de taille mesurable : de 0,6 nm à 10 nm). Les caractéristiques suivantes ont été déterminés :

✓ le diamètre médian d (0,5) ;

✓ le diamètre de Sauter D [3, 2] : diamètre d'une goutte dont le rapport volume / surface est le même que celui calculé sur toutes les gouttes de l'échantillon ;

✓ le diamètre de De Brouckere D [4, 3] : diamètre de la goutte dont le volume est la moyenne de ceux de toutes les gouttes de l'échantillon.

A noter que ne connaissant pas *a priori* les propriétés optiques des gouttelettes (indice de réfraction et absorbance), la mesure ne donnera qu'une valeur relative, notamment si les diamètres relevés sont inférieurs à la longueur d'onde incidente (théorie de Mie). Dans le cas contraire, elle donnera malgré tout une assez bonne estimation d'après la théorie de Fraunhofer.

Enfin, des expériences type *Bottle test* ont permis de mesurer la stabilité physique des émulsions. Le principe consiste à laisser reposer/décanter l'échantillon pendant un certain temps en mesurant, sans séparer les deux phases, les différentes hauteurs de démixtion et/ou l'indice hydrocarbure de la phase aqueuse sous-tirée.

### 2.1.2. pH et concentration en oxygène dissous

Le pH et la concentration en oxygène dissous [$O_2$] au sein des eaux de cales ont été déterminés. La concentration en oxygène dissous [$O_2$] a été mesurée sous une agitation suffisante à l'aide d'un capteur DurOx 325 relié à un oxymètre Oxi315i (WTW). Cet appareillage permet de déterminer [$O_2$] en fonction de la température, elle-même mesurée en parallèle et de laquelle la concentration en oxygène dissous est fortement dépendante. Les résultats sont exprimés en $mg.L^{-1}$, milliPascal ou %. Le pH a été mesuré à l'aide d'une électrode Ag/AgCl pHC3001 reliée au pH-mètre millivoltmètre PHM 210 (MeterLab$^{TM}$, Radiometer Analytical).

## *2.2. Composition en sels dissous*

L'analyse de la composition inorganique (sels dissous) a été réalisée par chromatographie ionique (figure B-II-2). Un dosage acido-basique des carbonates a également été réalisé pour compléter cette étude.

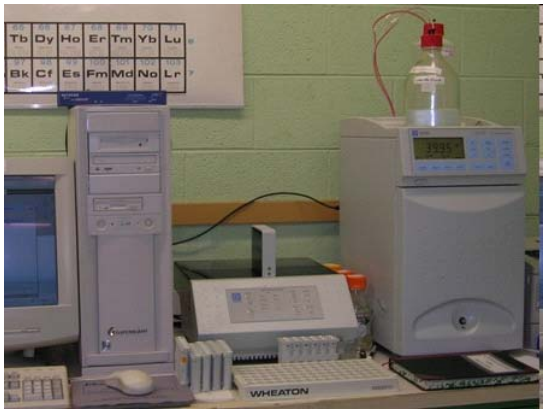



**Figure B-II-2 : chromatographie ionique Dionex DX-120.**

La chromatographie ionique est une technique qui permet de séparer les ions contenus dans les échantillons en fonction de leur charge électrostatique et de leur taille. Dans notre cas, l'appareil est équipé d'un détecteur conductimétrique. En utilisant un éluant basique (eau + $CO_3^{2-}$/$HCO_3^-$), les anions type chlorure ($Cl^-$), sulfate ($SO_4^{2-}$), nitrate ($NO_3^-$), nitrite ($NO_2^-$), fluorure ($F^-$), acétate ($CH_3COO^-$), bromure ($Br^-$) et phosphate ($PO_4^{3-}$) sont séparés sur une colonne IonPac AS14 ; les cations type sodium ($Na^+$), ammonium ($NH_4^+$), potassium ($K^+$), magnésium ($Mg^{2+}$), calcium ($Ca^{2+}$) et lithium ($Li^+$) sont quant à eux séparés sur une colonne IonPac CS12A avec un éluant acide (eau + $H_2SO_4$). Les conditions d'analyse sont résumées dans le tableau B-II-2. A noter qu'un suppresseur ionique de conductivité est utilisé afin de minimiser le bruit de fond en éliminant tous les ions qui ne proviennent pas de la solution à analyser mais de l'éluant. Ce système se compose à la fois d'électrodes qui vont oxyder et réduire l'eau (production de $OH^-$ et $H^+$) et de membranes sélectives échangeuses d'ions. Ainsi, les ions sulfates de l'éluant par exemple, lors de l'analyse des cations, seront remplacés par des contre-ions hydroxydes qui pourront réagir avec les protons de l'éluant. Il ne restera alors dans la matrice que les cations de la solution à analyser ainsi que les ions hydroxydes en excès.

| Appareil | Dionex DX-120 | |
|---|---|---|
| Injection (µL) | 25 | |
| Débit ($mL.min^{-1}$) | 1,1 | |
| Analytes | **Cations** | **Anions** |
| Colonne | IonPac CS12A 4x250 mm | IonPac AS14 4x250 mm |
| Phase mobile | eau + $H_2SO_4$ (11mM) | eau + $Na_2CO_3$ (8mM) + $NaHCO_3$ (1mM) |

**Tableau B-II-2: conditions analytiques utilisées lors de la détermination de la composition ionique des eaux de cales.**

Enfin, la concentration en ions hydrogénocarbonate a été déterminée par dosage pH-métrique avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1M titrée à partir d'une solution de $K_2CO_3$. Concernant ce paramètre, les résultats sont exprimés classiquement en grammes de $HCO_3^-$ par litre de solution.

## *2.3. Composition organique et indice hydrocarbure [HC]*

### 2.3.1. Aperçu de la norme ISO 9377-2 :2000

Suite à la convention MARPOL ratifiée par la communauté internationale et limitant les rejets d'hydrocarbures en mer aux effluents n'en comportant pas plus de 15 ppmv, l'Organisation Maritime Internationale (OMI) s'est dotée d'un comité, le MEPC, seul habilité à prendre des résolutions concernant la protection de l'environnement marin. La résolution MEPC 107 (49) préconise ainsi dans sa 4$^{ème}$ partie intitulée *méthode pour la détermination du contenu en huile*, le recours à la norme ISO 9377-2 : 2000 (Annexe 2) dans laquelle est détaillé le mode opératoire à utiliser dans le but de déterminer l'indice hydrocarbure [HC] :

✓ purification de l'échantillon sur une colonne de Florisil®[*] ;

✓ acidification à l'aide d'un acide minéral (jusqu'à pH = 2) ;

✓ ajout de $MgSO_4$, $7H_2O$ (80 g pour 900 mL) pour éviter les émulsions ;

✓ extraction à l'aide d'un solvant strictement hydrocarboné tel que 36°C < $T_{ébullition}$ < 69°C (50 mL pour 250 mL) ;

✓ analyse par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) ;

✓ quantification (ppmv équivalent huile minérale) en sommant les concentrations des composés élués entre le décane ($C_{10}H_{22}$) et le tétracontane ($C_{40}H_{82}$).

### 2.3.2. Mode opératoire appliqué à l'analyse des eaux de cales

Dans ce travail, l'indice hydrocarbure [HC] a été mesuré selon un protocole très similaire à celui décrit dans la norme internationale. Quelques modifications ont cependant été

[*] Florisil® : silicate de magnésium anhydre permettant d'éliminer les composés polaires.

apportées sur certains points afin d'optimiser l'analyse dans le cas des eaux de cales que l'on souhaite dégrader plus tard par photocatalyse. Cependant, certaines précisions méritent d'être apportées ici :

✓ extraction liquide-liquide (ampoule à décanter) : pentane ($T_{éb}$ = 36°C) et hexane ($T_{éb}$ = 69°C) ont principalement été testés en réalisant 3 passages de solvant (50 mL en 3 fois pour 100 mL) ;

✓ concentration par évaporation de solvant (évaporateur rotatif sous vide et à température contrôlée) ;

✓ quantification ($mg.L^{-1}$ et/ou ppmv équivalent undécane) en sommant les concentrations des composés élués entre le décane et le tétracontane. La quantification en équivalent « undécane » plutôt que « huile minérale » permet en parallèle une quantification composé par composé plus significative.

A noter que le traitement des eaux de cales par photocatalyse étant susceptible de générer des photoproduits polaires, il a été décidé de n'inclure aucune étape de purification au Florisil®. Une légère surestimation de l'indice hydrocarbure réel est alors attendue.



**Figure B-II-3 : Appareil de GC-MS Clarus 500 (PerkinElmer).**

Concernant l'analyse, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) a été préférée à une détection à ionisation de flamme (FID) pour des raisons afférentes à l'identification des composés et des impuretés liées notamment au solvant

d'extraction ou encore au phénomène de *bleeding*[*] de la colonne. De plus, ce choix analytique offre finalement l'avantage de permettre une caractérisation complète de l'échantillon avec la possibilité de connaître la nature des composés élués. Deux colonnes chromatographiques montées sur un appareil PerkinElmer Clarus 500 (figure B-II-3) ont été utilisées suivant les conditions d'analyse reportées dans le tableau B-II-3. A noter qu'avant analyse, et dans le but de s'affranchir des erreurs de reproductibilité au moment de l'injection, un étalon interne (1-bromododécane, Fluka 97%) a été introduit dans l'extrait final à une concentration de l'ordre de 20 $\mu g.mL^{-1}$.

Enfin, des tests de rendement d'extraction/concentration ont également été réalisés en ajoutant à un échantillon (quantification *in situ* du rendement) un composé initialement absent : le 1,3-dibromopropane. Celui-ci est très soluble dans l'eau (1,68 $g.L^{-1}$ ; Gross *et al.*, 1933) et sera donc difficilement extrait avec l'hexane. De plus, d'après sa température d'ébullition ($T_{éb}$ = 167°C ; Gross *et al.*, 1933), ce composé est très sensible à l'étape d'évaporation. Les pertes sont alors maximales pour ce composé et le rendement d'extraction/concentration de ce composé peut servir ainsi de référence pessimiste au procédé global. L'indice de Kovats du 1, 3-dibromopropane mesuré dans des conditions analytiques similaires à celles utilisées dans ce travail ($I_K$ = 912 ; Peters, A. *et al.*, 1994), indique qu'aucun composé à prendre en compte dans le calcul de [HC] n'est élué avant lui.

| Colonne | | Elite 5MS<br>(60m x 0,25mm x 1µm) | HP 5MS<br>(30m x 0,25mm x 0,25µm) |
|---|---|---|---|
| injection | volume (ratio de split)<br>température | 1 µL (10:1)<br>250°C | 0,5 µL (5:1)<br>250°C |
| séparation (GC) | programmation de la température<br><br>gaz vecteur He | 50°C (3min)<br>puis 5°C.min$^{-1}$<br>jusqu'à 260°C (90min)<br>1,7 mL.min$^{-1}$ | 70°C (2min)<br>puis 10°C.min$^{-1}$<br>jusqu'à 300°C (10min)<br>1,7 mL.min$^{-1}$ |
| détection (MS) | Energie des électrons<br>Température de la source | 70 eV<br>200°C | 70 eV<br>200°C |

**Tableau B-II-3 : conditions analytiques pour la détermination de l'indice hydrocarbure**

[*] L'augmentation de la température durant la séparation peut, notamment en présence d'eau résiduelle, générer un décrochage de la phase stationnaire de la colonne alors éluée aléatoirement et interférant dans la mesure de [HC].

# 3. Résultats / Discussion

## *3.1. Propriétés physico-chimiques*

### 3.1.1. Caractérisation de l'émulsion

#### *Evaluation de la stabilité : bottle test*

Les expériences type *bottle test* ont mis en évidence toute l'importance du temps de décantation lors de la préparation de l'échantillon et ont permis de déterminer un temps minimal de décantation avant de séparer les phases A et B suite à leur mélange.

La figure B-II-4 montre que le phénomène de décantation est très rapide après mélange des phases A (huile de cales) et B (eau ultra pure) de l'échantillon EDC01. L'indice hydrocarbure mesuré diminue fortement durant les premières 30 minutes où [HC] est alors divisé par 5. L'indice hydrocarbure tend ensuite à se stabiliser entre 100 et 200 $mg.L^{-1}$ (130 ppmv < [HC] < 260 ppmv). Cette décantation rapide s'explique notamment par le fait que tant que les phases ne sont pas mises hors contact l'une de l'autre, il y a transfert des composés organiques de la phase aqueuse vers la phase huileuse. Cette démixtion sera par ailleurs affectée par la salinité, le pH et la température. En conclusion de ce premier test, il a été décidé qu'un temps minimum de 30 minutes pour la décantation serait imposé durant chaque préparation d'échantillons, suivi d'une séparation immédiate des phases A et B.

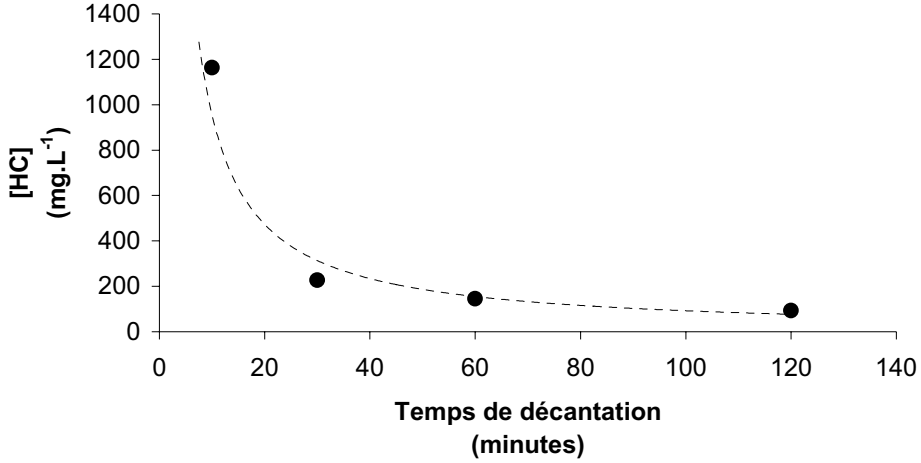



**Figure B-II-4 : suivi de [HC] de l'échantillon EDC01 durant la phase de décantation.**

Une fois les phases A et B séparées et la phase aqueuse alors enrichie en composés organiques récupérée, il est nécessaire de connaître la stabilité de cet échantillon sur le long terme afin de savoir si un éventuel stockage est envisageable. Des mesures type *bottle test* ont alors également été réalisées mais sur l'échantillon EDC02, attendu que le phénomène de décantation secondaire dans ce cas sera plus marqué dû à la présence de sels favorisant le relargage. On remarque alors sur la figure B-II-5 que l'indice hydrocarbure peut varier de 22 $mg.L^{-1}$ (~ 29 ppmv) le premier jour à moins de 2 $mg.L^{-1}$ (~ 3 ppmv) au bout de 5 mois avec une chute importante durant les 10 premiers jours. Suite à cette observation, toute idée de stockage a tout simplement été exclue[*], imposant ainsi une préparation nouvelle pour chaque échantillon avant un quelconque emploi.

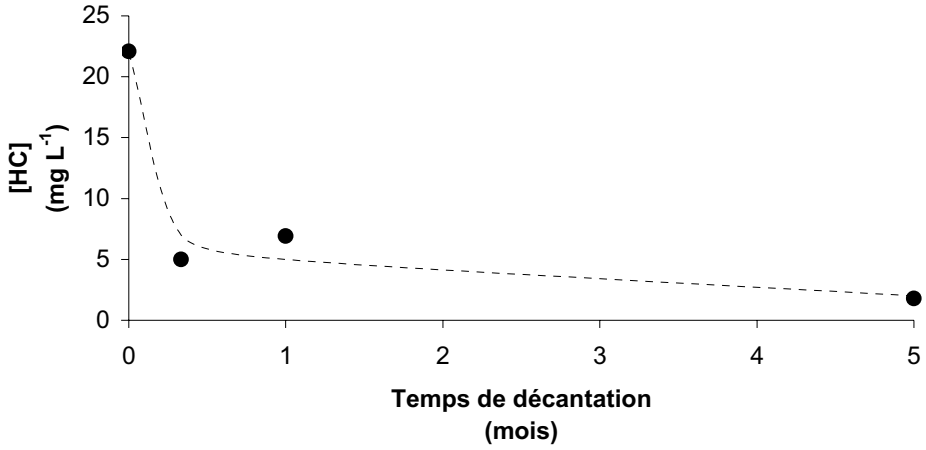



**Figure B-II-5 : suivi de [HC] de l'échantillon EDC02 durant sa période de stockage après séparation des phases A et B**

Ces expérimentations type *bottle test* auront permis de mesurer toute l'importance du contrôle de ce temps de décantation lors de la préparation de l'échantillon afin de travailler dans des conditions à la fois réalistes (les décanteurs embarqués ne permettent pas actuellement de descendre en dessous de 15 ppmv) et reproductibles : des différences de quelques minutes peuvent faire varier l'indice hydrocarbure jusqu'à plusieurs dizaines d'unités.

[*] d'autant plus qu'une évolution de la composition suivie en parallèle a été constatée (figure B-II-8)

### *Taille des particules*

La distribution en taille des particules a été étudiée pour l'échantillon EDC01. Les résultats, indiquent une valeur de 9,1 µm et 5,8 µm pour le D [4, 3] et le D [3, 2] respectivement. La distribution reportée sur la figure B-II-6 montre que 50% des particules possèdent un diamètre inférieur à 8,3 µm* et 90% inférieur à 16,3 µm. Le léger épaulement autour de 2 µm révèle la présence d'une deuxième population de plus petite taille mais dont l'accès au diamètre est rendu difficile tant les particules plus grosses perturbent la mesure.

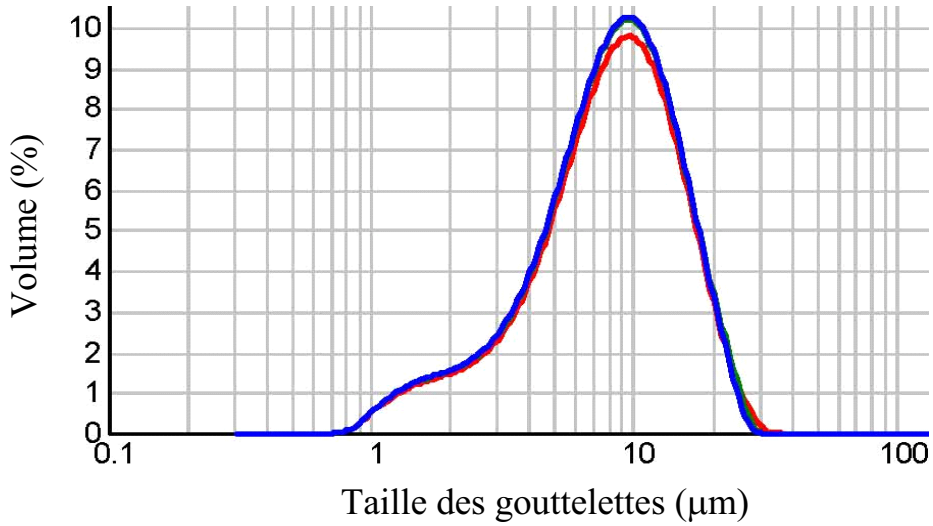



**Figure B-II-6 : distribution de la taille des gouttelettes (EDC01) (courbes bleue, rouge et verte : 1er, 2ème et 3ème essais respectivement).**

Ces différents résultats, bien qu'entachés d'une erreur certaine†, sont de l'ordre de ceux reportés dans la littérature après analyse microscopique où l'on relève des diamètres compris entre 0,2 µm et 50 µm (Lair, 2007 ; Karakulski *et al.*, 1998). En revanche, dans ces deux études, la plupart des gouttelettes présentent des diamètres inférieurs à 2 µm avec une distribution centrée à 0,8 µm dans les travaux de Lair (Lair, 2007). Ces différences s'expliquent notamment par le temps de décantation appliqué avant la mesure. En effet, après une décantation « grossière », Karakulski *et al.* ont mesuré des diamètres centrés plutôt au

* d (0,5) = 8,3 µm.

† du fait de la non connaissance des propriétés optiques des particules, l'erreur relative peut alors atteindre jusqu'à 30%.

dessus de 30 µm alors qu'une décantation plus poussée permet de recentrer la distribution autour de 2 µm (Karakuslki *et al.*, 1998). Les différences relevées s'expliquent également par le fait que dans les études publiées dans la littérature, les diamètres mesurés correspondent aux D [1, 0] pour lesquels le nombre de particules doit être connu. Par ailleurs, la préparation de l'échantillon représente une des limites difficilement contournables des techniques utilisées dans ces études. Enfin, il faut également ajouter que sur une image microscopique, la mesure est plus sensible aux plus petites particules qui sont alors plus nombreuses sans pour autant occuper un volume significatif. Dans le cadre de ce travail, l'information donnée *via* le calcul du D [4, 3] est particulièrement intéressante : celui-ci est en effet directement relié à l'occupation volumique de la phase huileuse dans son dispersant (l'eau). A noter que c'est précisément suite à une préoccupation « volumique » qu'ont été édictées les réglementations MARPOL.

Pour compléter cette étude de caractérisation de l'émulsion, les distributions en masse[*] (Malvern Mastersizer) et en nombre (Malvern Zetasizer NanoZS) ont été comparées. Si en masse, la distribution est centrée autour de 9 µm (figure B-II-6), le D [4, 3] mesuré avec le Zetasizer est compris entre 5 et 7 µm (résultats non montrés ici). Lorsque, par exemple, de très petites gouttelettes sont présentes en surnombre, elles ont tendance à fortement impacter la distribution en nombre et très peu celle en volume : les écarts entre les deux types de distribution sont alors d'autant plus importants que l'échantillon est hétérogène. Aux erreurs de mesure près, les valeurs relevées ici sont finalement peu différentes. Ceci nous incite alors à conclure que l'échantillon est plutôt homogène quant aux diamètres des gouttelettes présentes.

### 3.1.2. Autres propriétés physico-chimique : pH et [$O_2$]

D'après la faible concentration en oxygène dissous [$O_2$] que l'on peut relever dans le tableau B-II-4 (inférieure à 0,8 mg.$L^{-1}$), la matrice peut être assimilée à un milieu anoxique. Le soufre sera alors davantage présent sous une forme réduite ($H_2S$). A la même température, l'échantillon EDC01 présente une concentration [$O_2$] comprise entre 5 mg.$L^{-1}$ et 7 mg.$L^{-1}$.

[*] A la distribution en masse est directement liée la distribution en volume.

Cette différence notable entre les deux échantillons suggère que pour ce dernier, le procédé photocatalytique pour lequel l'oxygène est nécessaire devrait être d'autant plus efficace.

| | EDC 01 | EDC 02 |
|---|---|---|
| nature de la phase A (provenance) nature de la phase B (provenance) | huile de cales (DGA) eau ultra pure (18MΩ) (laboratoire) | huile de cales (DGA) eaux de cales décantées / diluées (DGA) |
| pH | 6,2 à 7,0 | 7,8 |
| $[O_2]$ ($mg.L^{-1}$) | 5,0 à 7,0 | 0,8 |

**Tableau B-II-4 : mesures du pH et de $[O_2]$ des eaux de cales à 25°C.**

Concernant les mesures de pH, la valeur relevée dans le cas de l'échantillon EDC01 est relativement variable. En effet, le pH de l'eau ultra pure est fortement affecté par la dissolution du dioxyde de carbone ambiant et varie ainsi de 6,2 à 7,0. En revanche, la valeur du pH mesuré dans le cas de l'échantillon EDC02 s'élève à 7,8. Celle-ci est ainsi très proche du pH mesuré dans l'eau de mer tamponnée par les ions hydrogénocarbonates. Cette dernière remarque nous incite à nous pencher à présent sur la composition en sels dissous des différents échantillons d'eaux de cales.

## *3.2. Composition en sels dissous*

La composition en sels dissous des échantillons EDC01 et EDC02 est reportée dans le tableau B-II-5. On relève effectivement dans le cas de EDC02 la présence d'ions hydrogénocarbonates (2 $g.L^{-1}$ soit 35 $mmol.L^{-1}$). Au vu de leur concentration dans l'échantillon, le milieu apparaît alors comme un milieu tampon dans lequel les variations de pH seront relativement amorties.

Parallèlement, l'échantillon EDC02 est un milieu fortement salin avec des concentrations en ions $Na^+$ et $Cl^-$ comparables à celles rencontrées classiquement dans de l'eau de mer (Turekian, 1968). D'autres ions sont également présents mais dans une moindre mesure. Les ions $SO_4^{2-}$ sont par exemple sept fois moins concentrés que dans l'eau de mer (0,4 $g.L^{-1}$ *vs.* 2,8 $g.L^{-1}$).

A noter qu'aucun ion n'a été retrouvé en solution par chromatographie ionique dans EDC01 du fait de la résistivité de l'eau ultra-pure supérieure à 18MΩ.

| | EDC 01 | EDC 02 |
|---|---|---|
| nature de la phase A (provenance)<br>nature de la phase B (provenance) | huile de cales (DGA)<br>eau ultra pure (18MΩ) (laboratoire) | huile de cales (DGA)<br>eaux de cales décantées / diluées (DGA) |
| $Na^+$ | / | 10 |
| $K^+$ | / | 0,3 |
| $Ca^{2+}$ | / | 0,2 |
| $Mg^{2+}$ | / | 0,9 |
| $Cl^-$ | / | 21 |
| $SO_4^{2-}$ | / | 0,4 |
| $NO_3$- | / | < SD |
| $NO_2^-$ | / | < SD |
| $HCO_3^-$ | non mesuré | 2 |

**Tableau B-II-5 : composition des eaux de cales en sels dissous (<SD : concentration inférieure au seuil de détection analytique ; valeurs en $g.L^{-1}$).**

## *3.3. Composition organique*

### 3.3.1. Analyse GC/MS et [HC]

La figure B-II-7 présente les résultats des analyses GC/MS des échantillons EDC01 et EDC02. Les chromatogrammes obtenus sont sensiblement les mêmes. En se focalisant sur l'analyse de l'échantillon EDC02 (figure B-II-7b), on observe une coupe classique rencontrée dans l'analyse des gasoils, à savoir une fraction d'hydrocarbures composée majoritairement d'alcanes (notamment linéaires). La distribution des alcanes sur la figure B-II-7b est centrée sur le n-pentadécane (C15) et le pentacosane (C25) est le dernier n-alcane élué.

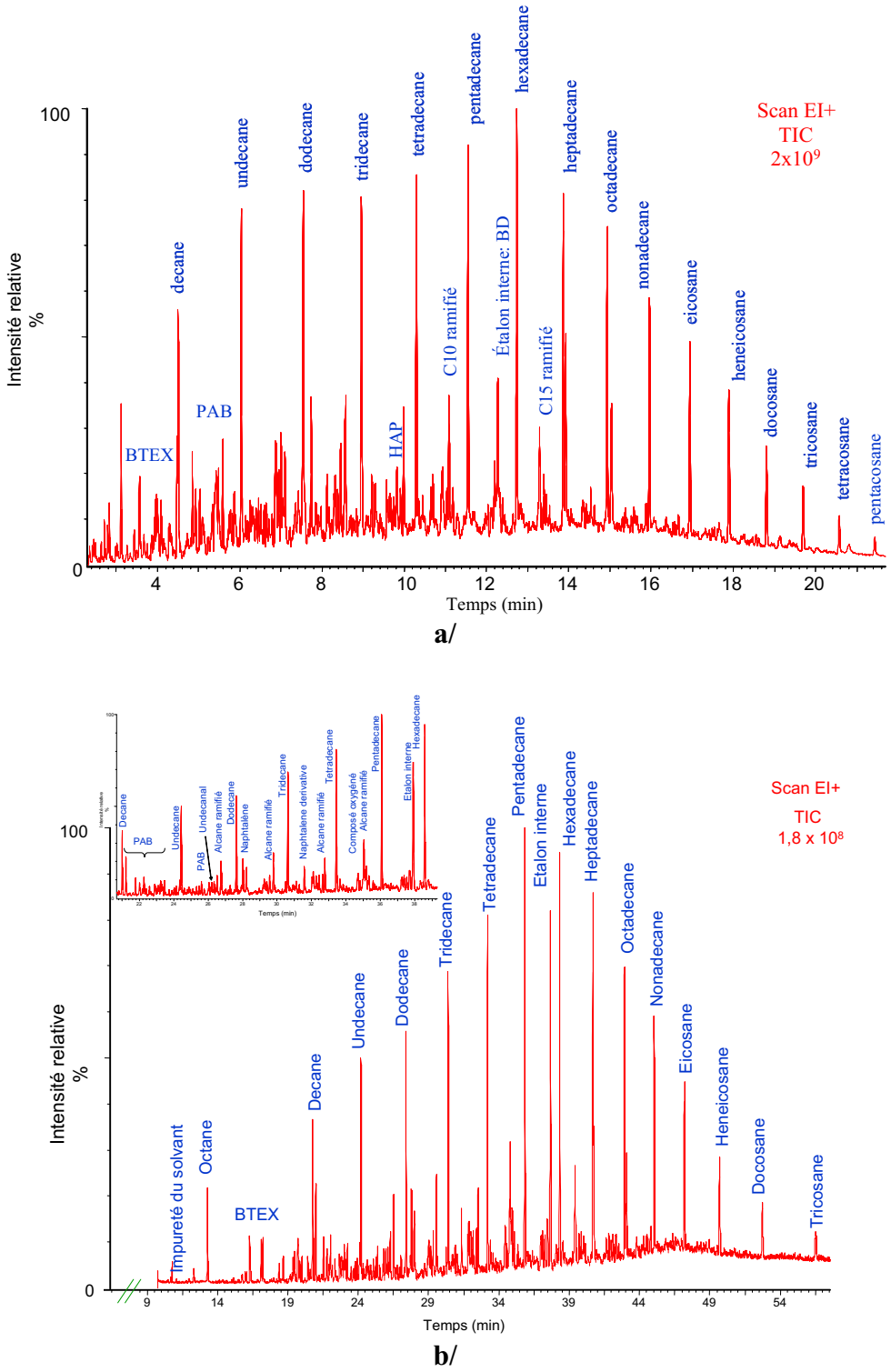



**Figure B-II-7 : analyse GC-MS des échantillons EDC01 (a/) et EDC02 (b/)**

Plus d'une centaine de composés a ainsi été identifiée. Les alcanes linéaires représentent 30 à 40% de [HC]. Cette part des alcanes atteint même 50% si on ajoute également les alcanes ramifiés. Les composés aromatiques, notamment les Poly-Alkyl-

Benzènes (PAB tels que méthyl-éthyl-benzène, triméthyl-benzènes, *etc.*) et les dérivés d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (notamment des dérivés du naphtalène) comptent quant à eux pour 10% de [HC]. A noter que si les BTEXs (benzène, toluène, ethylbenzène et o, m & p-xylènes) sont présents dans les échantillons, leur concentration n'est pas à prendre en compte dans le calcul du [HC] puisqu'ils sont élués avant le décane. Enfin, certains composés comportant un hétéro-atome ont été extraits et détectés : les composés oxygénés représentent entre 10% et 15% de [HC] alors que les composés soufrés comptent pour un peu moins de 3%. En revanche, la quantification exacte et l'identification de ces composés est difficile car ils sont en général co-élués. La composition organique de l'échantillon EDC01 est résumée dans le tableau B-II-6.

| Indice hydrocarbure [HC] | 20 à 400 ppmv |
|---|---|
| | % [HC] |
| n-alcanes | 34 |
| Composés oxygénés | 13 |
| Composés soufrés | 3 |
| Dérivés du naphtalène | 6 |
| Autres (BTEX, PABs, i-alcanes, etc.) | 44 |

**Tableau B-II-6 : composition organique de l'échantillon EDC01**

L'analyse GC-MS a également permis de détecter des composés de type CFC (composés fluoro-carbonés). Si la présence de ces composés peut être inhérente aux matériaux utilisés pour l'analyse (septum, etc.), ceux-ci peuvent également provenir de la dégradation (par acidification, lors de l'injection, etc.) de l'émulsifiant fluorocarboné utilisé sur les navires dans les extincteurs dédiés aux feux d'hydrocarbures (agent formant un film flottant - AFFF). De nombreux autres composés ont également été détectés mais leur identification et leur quantification n'ont pas toujours été possibles.

Enfin, l'indice hydrocarbure a été calculé pour chaque échantillon. En fonction de la matrice aqueuse et du temps de décantation appliqué, celui-ci est compris entre 20 et 400[*]

[*] Voire plus de 1000 mg.$L^{-1}$ dans le cas où la décantation (insuffisante) avant séparation des phases A et B est inférieure à 30 minutes.

ppmv (tableau B-II-6). Ces valeurs de $[HC]_{initial}$ sont supérieures à la limite imposée par la convention MARPOL. Le mode opératoire utilisé lors de la préparation des différents échantillons permet alors d'avoir à disposition des eaux de cales de compositions finalement très proches de celles que l'on peut trouver à bord des navires où les systèmes de décantation ne sont pas suffisants.

Des analyses de l'échantillon EDC02 après un temps de stockage de 5 mois ont montré en revanche la présence de composés « nouveaux » (Figure B-II-8) notamment des dérivés du phénol, des molécules soufrés et des éthers. Les n-alcanes ont quant à eux largement « disparu » de la matrice.

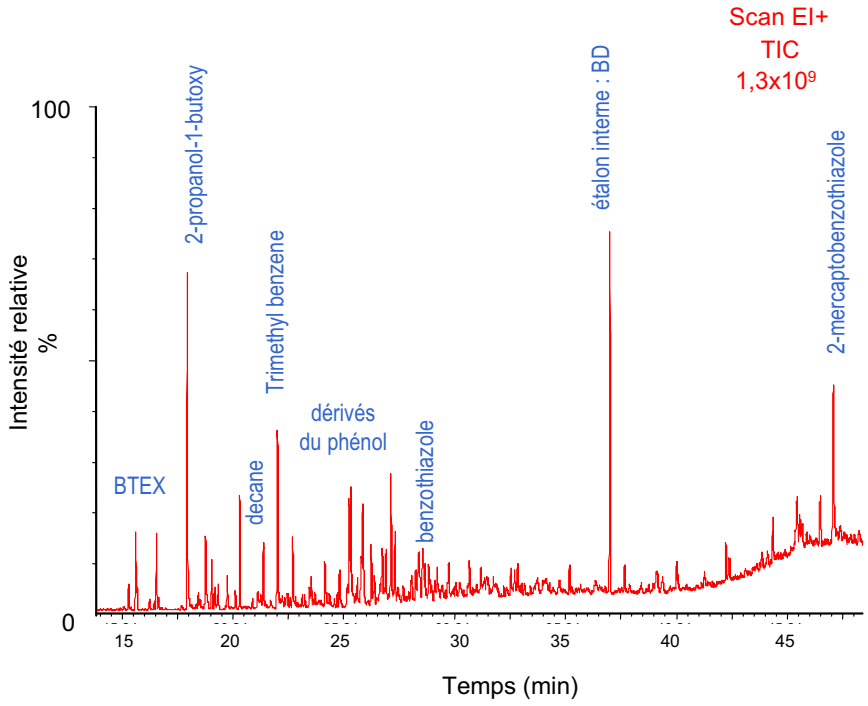



**Figure B-II-8 : analyse GC-MS de l'échantillon EDC02 après 5 mois de stockage**

Etant donné la présence effective de bactéries de genre *Pseudomonas* dans les eaux de cales (Nievas *et al.*, 2006 ; Lair, 2007), les dérivés du phénol apparaissant après 5 mois de stockage de EDC02 pourraient provenir de la transformation microbienne des composés aromatiques. Les composés soufrés et les éthers sont certainement dus à l'activité humaine à bords des navires (nettoyage, lubrifiants, etc.). Leur détection n'a cependant été possible que dans le cas de l'échantillon EDC02, après un long temps de stockage qui a certainement pu favoriser (i) le transfert des molécules les plus hydrophobes vers la phase organique et donc la détection plus aisée des composés les plus polaires dans la phase aqueuse, (ii) les réactions biochimiques voire photochimiques.

### 3.3.2. Méthode analytique : discussion

Le mode opératoire, défini dans la partie expérimentale précédente, n'est pas sans limitation quant à l'interprétation des résultats qu'il peut en être donné. En effet, ne serait-ce que concernant la méthode de concentration de l'échantillon par évaporation du solvant, Ahmed et George ont montré que la composition était particulièrement affectée par cette étape et notamment la concentration en composés légers (Ahmed et George, 2004). Ces auteurs ont ainsi mis en évidence une perte inévitable des composés élués avant le dodécane et même, dans une moindre mesure, de ceux élués entre le dodécane et le pentadécane. La sensibilité des composés à cette étape est dépendante à la fois de leur poids moléculaire, de leur température d'ébullition et enfin de la famille chimique à laquelle ils appartiennent. Cependant, lorsqu'une étape de concentration est nécessaire, cette technique reste plus intéressante que celle de l'évaporation par bullage d'un flux d'azote. Il suffit alors simplement pour s'assurer de la reproductibilité des analyses de bien contrôler la pression au sein du système d'évaporation, la température et enfin la durée.

Pour les composés pris en compte dans le calcul de [HC], une erreur expérimentale peut être définie pour les différentes valeurs de concentration. Cette erreur expérimentale provient essentiellement des pertes dues à l'échantillonnage avant analyse (extraction / concentration) ; or des tests de rendements d'extraction / concentration ont montré que le 1,3-dibromopropane est extrait avec un rendement de 80% dans le cas de l'hexane et 90% dans celui du pentane. Puisque l'hexane a été choisi dans cette étude comme solvant d'extraction, principalement pour des raisons de commodités[*], l'erreur expérimentale peut être estimée au maximum à 20%.

Concernant l'extraction liquide-liquide, il est souvent fait état dans la littérature et dans les méthodes standardisées de l'utilisation du dichlorométhane en tant que solvant d'extraction. Cependant, pour la détermination de [HC], l'hexane a été choisi conformément à la norme ISO 9377-2 :2000. Il n'est alors pas inutile de rappeler que l'hexane est particulièrement toxique puisqu'il peut conduire à la formation d'un métabolite s'accumulant dans le système nerveux, le 2,5-hexadione. De plus, les composés susceptibles d'être

[*] La volatilité importante du pentane peut poser des problèmes de reproductibilité si certaines précautions ne sont pas prises.

photogénérés pendant le traitement photocatalytique seront moins bien extraits de l'eau, notamment pour les plus polaires, que si un solvant plus classique comme le dichlorométhane est utilisé. Malgré cela, les cétones à chaînes longues, produites lors de l'oxydation d'alcanes lourds, restent un exemple de composés qu'il sera possible de détecter si l'on prend en revanche bien soin de ne pas purifier l'échantillon sur le Florisil®.

# Conclusions

Des échantillons d'eaux de cales *type réel* et *type synthétique* ont été préparés suivant un protocole bien précis. Il a notamment été vu dans ce chapitre que l'étape de décantation doit être parfaitement maîtrisée afin de produire des effluents reproductibles, tant qualitativement que quantitativement (cf. indice hydrocarbure [HC]). De même, d'après les quelques tests que nous avons pu mettre en œuvre, il a été convenu que chaque préparation ne pouvait être stockée sans que sa composition n'en soit affectée. Il a donc été décidé que chaque solution serait « fraîchement » préparée avant d'être utilisée.

Le protocole de préparation ayant été défini, les deux types d'échantillons ont été analysés conformément aux réglementations et normes internationales. Il s'avère que les échantillons de *type réel* sont particulièrement chargés en sels (notamment NaCl et hydrogénocarbonates) et très pauvre en oxygène et ce, contrairement aux effluents de *type synthétique*. En revanche, les compositions organiques des deux échantillons sont relativement semblables. Tous deux présentent une quantité importante de composés hydrocarbonés dont notamment de nombreux alcanes linéaires comptant à eux seuls pour 30 à 40% de l'indice hydrocarbure calculé. Ces composés organiques sont par ailleurs présents sous forme de gouttelettes H/E (huile dans eau) dont le diamètre est de l'ordre du micron.

Ce chapitre aura permis enfin de s'interroger sur la méthode analytique utilisée dans ce travail. Certes, celle-ci est conforme aux réglementations en vigueur mais certaines limites apparaissent, notamment en ce qui concerne la détection des composés polaires (ne comptant pas dans [HC]) qui pourraient se former après photodégradation.

# CHAPITRE B-III

# Traitement d'eaux huileuses : faisabilité et limites du procédé photocatalytique

# Introduction

Il a été montré dans le chapitre précédent que les eaux de cales étaient des effluents complexes. Les principales caractéristiques de l'échantillon type réel étaient (i) une matrice aqueuse saline type eau de mer ; (ii) une faible concentration en oxygène dissous ; (iii) une importante quantité de composés organiques, notamment d'alcanes linéaires, présents sous la forme d'émulsions micrométriques instables. Le problème du traitement de ces eaux de cales vient principalement du fait que si la décantation est largement efficace à quai, il n'en est rien si l'objectif visé est un procédé embarqué. En effet, les décanteurs actuels sont en limite de performances pour satisfaire les recommandations de la convention MARPOL. Ainsi, un procédé photocatalytique a été proposé afin de palier ce problème. La photocatalyse a déjà montré une certaine faisabilité dans plusieurs études mais jamais à ce jour l'abattement de l'indice hydrocarbure n'a été suivi.

L'objectif de ce chapitre est donc dans un premier temps de vérifier la faisabilité du procédé photocatalytique dans le cas du traitement d'eaux huileuses avec pour visée principale le respect de la convention MARPOL, de la résolution 107-49 du MEPC et de la norme ISO 9377-2 : 2000. Enfin, le second objectif est d'identifier les principales limites du procédé afin de proposer un traitement optimisé. Cette étude, réalisée principalement à partir des échantillons de *type synthétique*, a permis d'évaluer l'influence de différents paramètres ($[O_2]$, salinité, pH, etc.). Seule la minéralisation a été étudiée en suivant le traitement de l'échantillon EDC02 et ce dans le but d'en mesurer directement la faisabilité dans le cas d'un échantillon *type réel*.

# 1. Mode opératoire

## *1.1. Méthodologie*

Le réacteur décrit précédemment (Chapitre B-I) a été utilisé pour chaque irradiation des échantillons EDC01 et en privilégiant la configuration Z0 puisque celle-ci s'est montrée relativement performante dans le cas de l'étude du phénol. De plus, son efficacité sera d'autant meilleure dans le cas de l'étude des eaux de cales par rapport à la configuration Z2 puisque ces échantillons peuvent absorber une partie du rayonnement et sont ainsi susceptibles d'en limiter l'intensité reçue par le photocatalyseur (figure B-III-1).



**Figure B-III-1 : montage expérimental pour l'étude du traitement des eaux de cales**

Avant toute dégradation, le photocatalyseur a été prétraité dans l'eau ultra-pure pendant 30 minutes sous irradiation UV et en présence d'ultrasons US (20 kHZ, 40 W) afin d'éliminer toute trace de composés organiques adsorbés à la surface et ainsi viser des vitesses initiales de réaction accrues (Nakajima *et al.*, 2004). Le photocatalyseur était ensuite mis en solution dans l'échantillon d'eaux de cales à traiter pendant 1h et dans l'obscurité. Après cette seconde étape d'adsorption, la lampe HPK était alors mise en route marquant le t = 0 de la réaction. Chaque expérimentation a été réalisée sous agitation afin notamment d'éviter tout phénomène de décantation secondaire.

Des prélèvements (10 mL) du milieu réactionnel ont été effectués à intervalle de temps régulier sur toute la durée de l'expérimentation puis extraits à l'hexane avant d'être analysés

par chromatographie en phase gazeuse sur la colonne HP 5 MS. Tous les détails concernant la méthode analytique sont décrits dans le chapitre précédent.

Des extractions du support photocatalytique ont également été effectuées avec 50 mL d'hexane sous agitation et pendant 1h, après l'avoir découpé en 8 morceaux de même surface. Des tests ont également été réalisés avec de l'acétate d'éthyle. Ce solvant, plus hydrophile que l'hexane, devrait avoir alors plus d'affinité avec le photocatalyseur et ainsi favoriser la désorption des polluants adsorbés. Les deux solvants ont cependant donné des rendements d'extraction équivalents. Dans les deux cas, la méthode GC-MS appliquée ici est la même que celle utilisée précédemment lors de la caractérisation des eaux de cales (Chapitre B-II).

## *1.2. Ajustement des paramètres d'étude*

### 1.2.1. Concentration initiale

Afin de faire varier la concentration initiale, les solutions EDC01 « phase huileuse / eau ultra-pure » après mélange étaient, comme déjà décrit précédemment (Chapitre B-II), laissées à l'air libre pour des décantations de 30 min à 1h. Pour une plus grande plage d'étude, le temps d'agitation pouvait aller jusqu'à deux heures. En effet, vu l'influence du temps de décantation (Chapitre B-II), ce choix a été préféré à une diminution du temps de décantation lorsque la préparation d'échantillons plus concentrés était visée. Les temps d'agitation et de décantation n'avaient qu'une influence quantitative : qualitativement, les échantillons restaient chaque fois de même composition.

### 1.2.2. Salinité / Hydrogénocarbonates – pH

La salinité du milieu a été étudiée simplement en ajoutant les sels correspondant. Les ions $Na^+$ et $Cl^-$ étant les principaux retrouvés dans les échantillons *type réel*, du chlorure de sodium a été ajouté aux solutions initiales de EDC01 à une concentration initiale de 30 $g.L^{-1}$ avant dégradation.

De même, les échantillons *type réel* se caractérisant par un milieu fortement tamponné dû aux ions hydrogénocarbonates (pH = 7,8), $NaHCO_3$ a été ajouté aux solutions initiales de EDC01 à une concentration de 3 $g.L^{-1}$ (soit 36 $mmol.L^{-1}$) afin d'évaluer à la fois l'impact des anions $HCO_3^-$ et celui d'un pH supérieur au point isoélectrique pHi du photocatalyseur.

### 1.2.3. Oxygène dissous

Les échantillons *type réel* étant pauvres en oxygène dissous, des expérimentations ont été réalisées sur EDC01 en chassant l'oxygène naturellement présent par bullage d'azote pendant plusieurs heures. Comme indiqué dans le Chapitre B-II, la concentration en oxygène dissous, [$O_2$] a été mesurée à l'aide du capteur DurOx 325 relié à l'oxymètre Oxi315i (WTW).

### 1.2.4. Taille de l'émulsion

L'influence de la taille de l'émulsion sur le procédé photocatalytique a été étudiée en appliquant à l'échantillon EDC01 pendant 30 minutes des ultrasons à la fréquence de 20 kHz et à une puissance de 40 Watts. Parallèlement, des mesures ont été réalisées avec l'appareil Malvern Mastersizer Hydro 2000 afin d'étudier l'influence des ultrasons sur la taille des gouttelettes.

## *1.3. Minéralisation*

Le Carbone Organique Total (COT) est un des paramètres les plus importants du point de vue de la caractérisation des eaux polluées. La mesure du carbone organique total est réalisée par un analyseur de carbone organique total de marque Shimadzu, modèle TOC-5050A. La mesure du COT est la différence entre les mesures de carbone total (CT) et du carbone inorganique (CI). La mesure du carbone total (CT) se fait par combustion de l'échantillon dans un four à 680°C sur un catalyseur $Pt/Al_2O_3$ et sous un flux d'oxygène. Le carbone présent dans l'eau est ainsi transformé en $CO_2$ alors détecté par infrarouge. Pour la mesure du carbone inorganique (CI), l'échantillon est injecté dans un réacteur où l'oxygène barbote dans de l'acide phosphorique à 25%. Dans ces conditions, seules les espèces à carbone inorganique (carbonates, hydrogénocarbonates) sont oxydées en $CO_2$. La quantité de $CO_2$ et donc la quantité de carbone inorganique sont déterminées de la même façon que pour le carbone total.

Le suivi de la minéralisation au cours du traitement photocatalytique a été réalisé sur un échantillon *type réel*.

# 2. Résultats

## *2.1. Faisabilité du procédé photocatalytique*

### 2.1.1. Etude du phénomène d'adsorption

#### *Etape de diffusion matérielle primaire (1ère heure d'adsorption)*

Dans la littérature, les procédés photocatalytiques intègrent une étape d'adsorption, dans l'obscurité, durant laquelle le composé cible est transféré depuis la matrice jusqu'au photocatalyseur pour s'y adsorber. Après un certain temps, l'équilibre d'adsorption est atteint et la concentration en composé à dégrader n'évolue plus tant que la réaction photocatalytique ne démarre pas (mise en route du rayonnement UV). Le principe est légèrement différent dans le cas des eaux de cales et en particulier ici, dans le cas des échantillons *type synthétique* (EDC01). En effet, on a pu remarquer qu'une forte diminution de [HC] durant la première heure d'adsorption avait lieu sans pour autant atteindre un équilibre. En suivant l'évolution de [HC] durant cette première heure d'adsorption, une vitesse moyenne $r_{1h}$ a alors été définie telle que :

$$r_{1h} = \frac{[HC]_{initiale} - [HC]_{finale}}{\Delta t} \qquad \textbf{(B-III-1)}$$

Sur la figure B-III-2, la vitesse moyenne $r_{1h}$ a été reportée en fonction de la concentration initiale. On constate qu'il existe une relation linéaire entre les deux paramètres : la pente de la droite (0,267 $h^{-1}$) représente ainsi une constante de diffusion matérielle, caractéristique du (photo)réacteur utilisé dans le cas des eaux de cales. De la figure B-III-2, il apparaît qu'en 1h, environ 30% de la masse d'hydrocarbures présents initialement dans la solution s'adsorbe : c'est l'étape que nous dénommerons *étape de diffusion matérielle primaire* lors de laquelle une couche huileuse se forme rapidement à la surface du support photocatalytique présentant alors une plus grande affinité avec les hydrocarbures hydrophobes que l'eau.

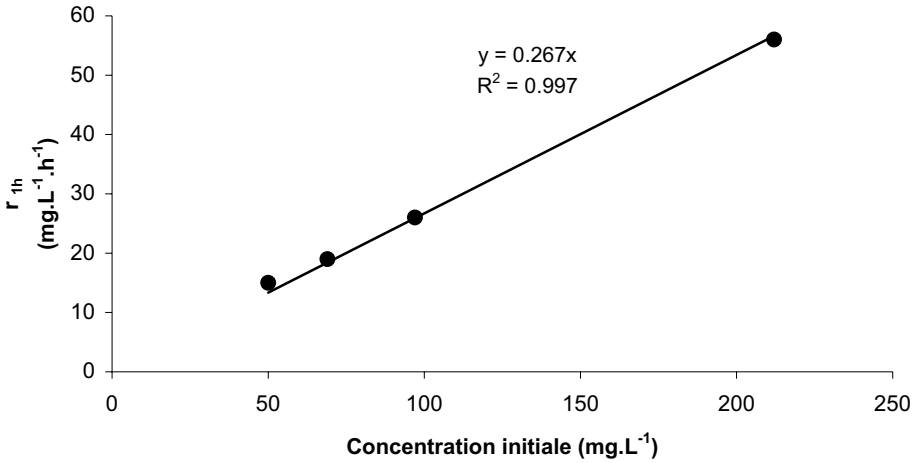



**Figure B-III-2 : mesure de la vitesse moyenne lors de l'étape de diffusion matérielle primaire (1h d'adsorption).**

### *Evolution de [HC] au-delà de la première heure d'adsorption*

Afin de suivre l'évolution de [HC] après l'étape de diffusion matérielle primaire (1h d'adsorption), l'agitation a été maintenue pendant 2h supplémentaire, toujours dans l'obscurité. L'indice hydrocarbure a été mesuré et reporté sur la figure B-III-3.

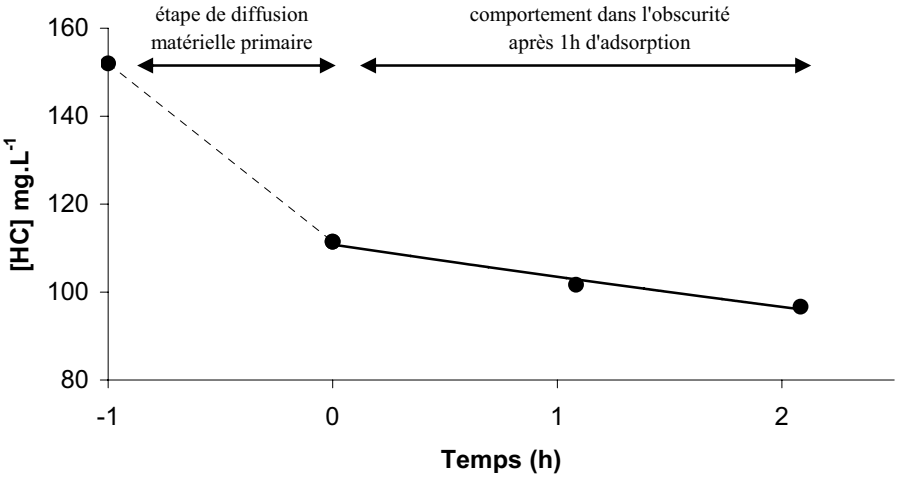



**Figure B-III-3 : suivi de l'indice hydrocarbure dans l'obscurité**

On constate sur la figure B-III-3 que [HC] continue de diminuer après l'étape de diffusion matérielle primaire et ce continuellement pendant les deux heures suivantes. Cette observation nous confirme que l'équilibre d'adsorption n'est toujours pas atteint après la première heure d'adsorption. Quoi qu'il en soit, la diminution de [HC] après la première heure d'adsorption est beaucoup plus lente que celle mesurée auparavant : de 111 $mg.L^{-1}$ à 102 $mg.L^{-1}$, c'est à présent moins de 9% de la masse qui s'adsorbe avec une vitesse initiale $r_i$

égale à 0,126 $mg.L^{-1}.min^{-1}$. Ainsi, malgré le fait que l'équilibre d'adsorption ne soit pas atteint après 1h, ce temps semble néanmoins suffisant pour démarrer la réaction photocatalytique. En effet, les phénomènes de diffusion ralentissant par la suite, leur contribution dans le calcul de la vitesse de réaction photocatalytique en sera moindre.

### 2.1.2. Influence du rayonnement UV

Après l'étape de diffusion matérielle primaire (1h d'adsorption), l'irradiation UV est mise en route et la réaction est suivie pendant 5 à 6h. La vitesse initiale de réaction, évaluant la diminution de [HC] durant les premiers instants, est alors mesurée et reportée en fonction de la concentration initiale sur la figure B-III-4.

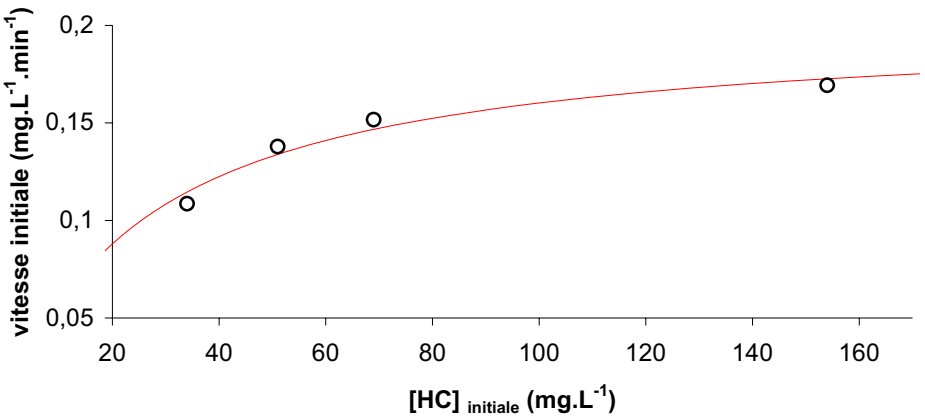



**Figure B-III-4 : influence de la concentration initiale sur la vitesse initiale de réaction : modélisation type Langmuir-Hinshelwood ($A = 0,20\ mg.L^{-1}.min^{-1}$ ; $B = 0,04\ L.mg^{-1}$ ; $R^2=0,96$).**

Sur la figure B-III-4, on constate que les points expérimentaux suivent une tendance qui peut être modélisée par une loi cinétique de type Langmuir-Hinshelwood (ligne rouge) dans laquelle on peut écrire :

$$r = \frac{A \times B \times [HC]}{1 + B \times [HC]} \qquad \textbf{(B-III-2)}$$

Il a été calculé, par ajustement par la méthode des moindres carrés, que les paramètres A et B s'élèvent à 0,20 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ et 0,04 $L.mg^{-1}$respectivement. D'après l'équation (B-III-2), la vitesse initiale de réaction à 111 $mg.L^{-1}$ serait de 0,164 $mg.L^{-1}.min^{-1}$. En comparant cette vitesse avec celle mesurée précédemment dans l'obscurité après l'étape de diffusion matérielle primaire ($r_i$=0,126 $mg.L^{-1}.min^{-1}$), les UV permettent d'augmenter la vitesse de 30%.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood dans le cas de réactions photocatalytique ayant été largement discuté dans la littérature (Ollis *et al.*, 2005 ; Emeline *et al., 2005 ;* Ohtani, 2008 et 2010), il convient d'être très prudent quant à l'interprétation des valeurs de A et B. En effet, dans notre cas, ces constantes ne représentent pas respectivement les constantes de réaction surfacique réelle et d'adsorption, comme on serait en droit de s'attendre à la seule vue de la bonne corrélation entre le modèle et les points expérimentaux. Il est déjà difficile d'imaginer qu'un simple modèle puisse décrire à lui seul les résultats expérimentaux lors de la dégradation photocatalytique d'un échantillon aussi complexe que les eaux de cales. De plus, un tel modèle ne peut être appliqué que lorsque l'équilibre d'adsorption/désorption est atteint ce qui n'est pas notre cas.

La description d'un mécanisme de dégradation semble donc ici bien difficile de part la signification à donner aux valeurs A et B. Quoi qu'il en soit, il est intéressant de constater que la vitesse initiale de réaction tend vers une valeur plateau ($\approx$ 0,18 $mg.L^{-1}.min^{-1}$). En effet, au-delà de 50 $mg.L^{-1}$, la concentration initiale ne semble plus avoir d'effet sur la vitesse qui en devient ainsi quasi indépendante (ordre zéro). Un problème apparaît en revanche aux faibles $[HC]_{initiale}$ : en dessous de 30 $mg.L^{-1}$, les valeurs de vitesse initiale (non reportées ici) mesurées en présence de lumière UV sont difficilement distinguables de celles relevées dans l'obscurité après l'étape de diffusion matérielle primaire. Enfin, il est à noter qu'il n'apparaît pas sur la figure B-III-4 de points pour des concentrations initiales plus élevées que 150 $mg.L^{-1}$. En effet, pour atteindre de telles concentrations, un temps de mélange plus long entre la phase huileuse et l'eau ultra-pure durant l'étape de préparation de l'échantillon est nécessaire. L'émulsion formée se retrouve très concentrée en gouttelettes qui auront alors plus de probabilité de s'agréger par coalescence / floculation et finalement de crémer (Chapitre A-I).

## 2.2. Influence de la composition

### 2.2.1. Composition organique

#### *Définition de la notion de composé réfractaire*

*Stricto sensu*, un composé réfractaire* (ou plus simplement *un* réfractaire) est un composé peu sensible au traitement et ne se dégradant finalement que très lentement. Il va de soi que cette notion cinétique est relative mais elle permet d'apprécier l'efficacité du procédé en fonction de la nature du composé cible. Afin de déterminer si telle molécule est plus réfractaire que telle autre, des études doivent être menées sur chacune, de façon indépendante mais dans des conditions expérimentales identiques. La molécule dont la vitesse de dégradation sera la plus faible sera alors qualifiée de réfractaire. Dans le cas de l'étude des eaux de cales, l'identification des composés réfractaires a pour but de relever, au sein de la matrice complexe, ceux ralentissant le procédé global. Ainsi, et puisque la composition relative des échantillons n'est pas dépendante de l'indice hydrocarbure initial, la qualité réfractaire d'un composé au sein des eaux de cales sera évaluée de façon globale : quelles que soient sa concentration initiale, sa vitesse de diffusion, sa capacité d'adsorption et enfin sa réactivité, un composé sera alors d'autant plus réfractaire que son temps de demi-vie au sein de la matrice EDC01 sera long.

#### *Suivi de quelques composés cibles : identification des réfractaires*

Sur la figure B-III-5, il apparaît que lors du traitement des eaux de cales, les vitesses de dégradation des composés varient en fonction de leur nature. Un composé comportant un hétéroatome (ex : le 2-méthylhexanol) se dégrade beaucoup plus vite qu'un polluant strictement hydrocarboné. Ces derniers semblent en revanche se dégrader à une vitesse plus élevée pour les composés les plus légers. Les $t_{50\%}$ se répartissent selon l'ordre suivant : TMB (120 $g.mol^{-1}$) < décane (142 $g.mol^{-1}$) ≈ méthylnaphtalène (142 $g.mol^{-1}$) < pentadécane (212 $g.mol^{-1}$). Plus spécifiquement, le décane révèle un $t_{50\%}$ deux fois inférieur à celui du pentadécane. Il est en revanche remarquable sur la figure B-III-5 que le triméthylpentadécane (255 $g.mol^{-1}$) se dégrade plus rapidement que le pentadécane (212 $g.mol^{-1}$) : les temps de

* Un composé est sous entendu ici réfractaire au procédé photocatalytique.

demi-vie sont respectivement de 10 et 12h. Il est en effet reporté dans la littérature que les alcanes ramifiés se dégradent plus rapidement que leur homologue linéaire (Djeghri *et al.*, 1974 ; Boulamanti *et* Philippopoulos, 2009). Parallèlement, les composés aromatiques ont tendance à se dégrader plus rapidement et ce conformément à ce qu'avaient pu observer D'Auria *et al.* : après 100h de dégradation photocatalytique en présence d'une zéolithe, les auteurs ont remarqué que les alcanes linéaires n'étaient dégradés qu'à hauteur de 79,85% contre 91,85% pour les composés aromatiques (D'Auria *et al.*, 2009).

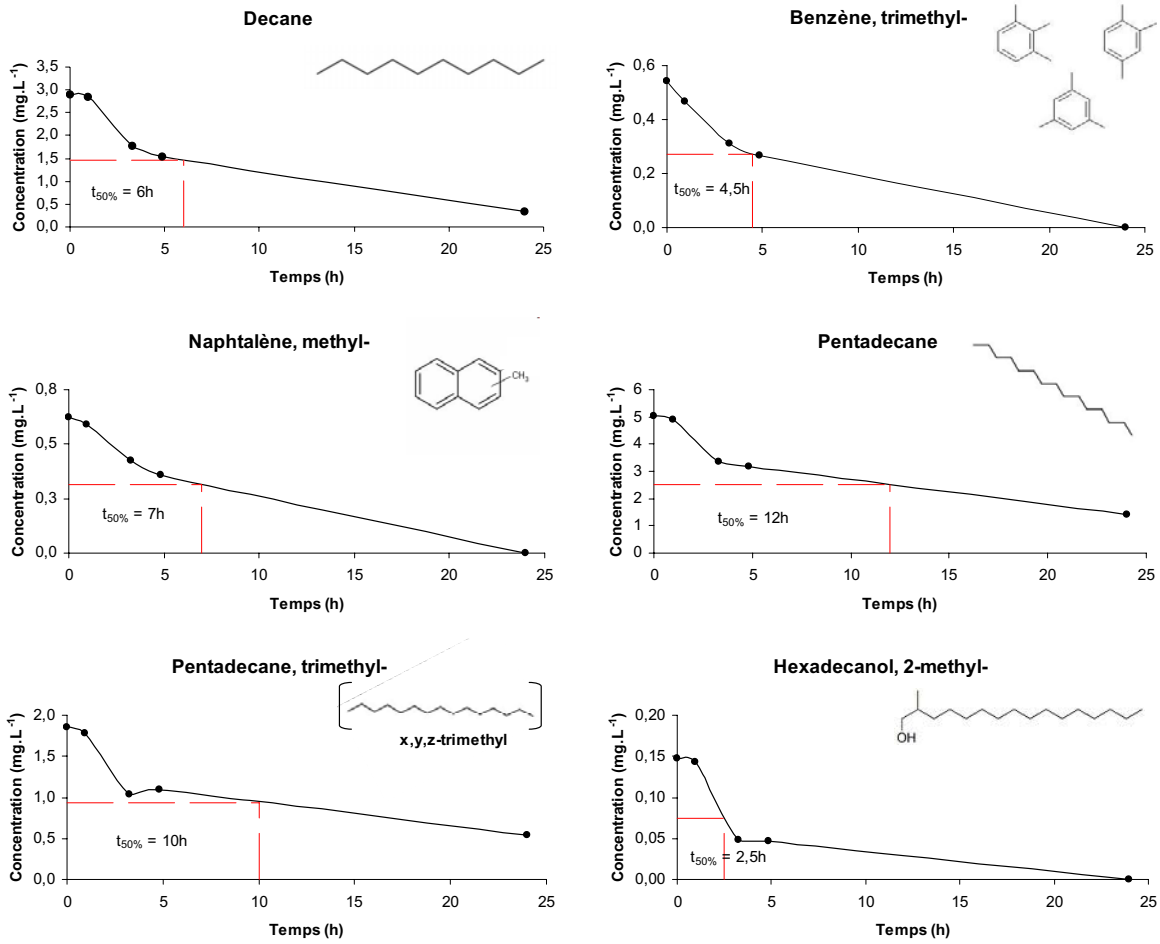



**Figure B-III-5 : suivi de quelques composés cibles lors de la dégradation photocatalytique de EDC01**

Bien qu'une étude cinétique absolue soit difficile à réaliser, le temps nécessaire pour abattre 50% de ces composés lors de la dégradation de EDC01 ($t_{50\%}$) est un bon indicateur quant aux composés à cibler davantage. En effet, plus l'échantillon comportera de composés au temps de demi-vie élevé (*i.e.* plus il y aura de réfractaires), plus le temps nécessaire à diminuer [HC] de 50% sera long.

### *Mise en évidence du caractère réfractaire des n-alcanes*

La figure B-III-6a montre qu'après 24h de dégradation par photocatalyse d'un échantillon dont la concentration initiale est de 200 mg.L$^{-1}$ (260 ppmv), les alcanes linéaires sont effectivement toujours présents. Après ces 24h de traitement, [HC] s'élève alors à 50 ppmv et la part des alcanes a même augmenté de 10%.

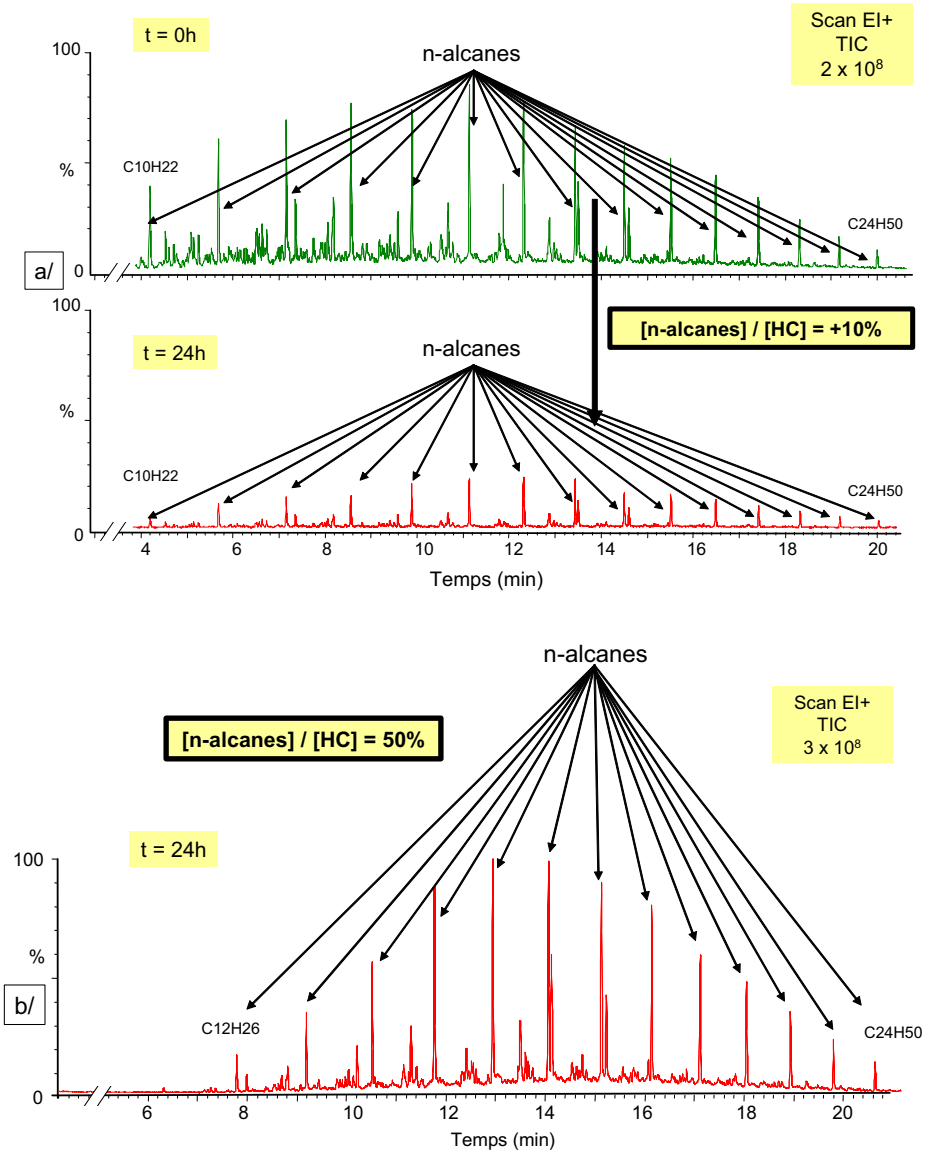



**Figure B-III-6 : mise en évidence du caractère réfractaire des alcanes linéaires (a/ analyse GC/MS de la phase aqueuse; b/ analyse GC/MS du support photocatalytique)**

On constate par ailleurs sur la figure B-III-6b, qu'après extraction du support photocatalytique, les alcanes linéaires représentent même 50% des composés restant adsorbés après 24h. Ces deux remarques couplées à celle du paragraphe précédent nous incitent alors à penser que ces n-alcanes peuvent être considérés comme des composés réfractaires. En effet,

parallèlement à cela, les composés aromatiques sont tous dégradés au terme de ces 24h de traitement (figure B-III-7).

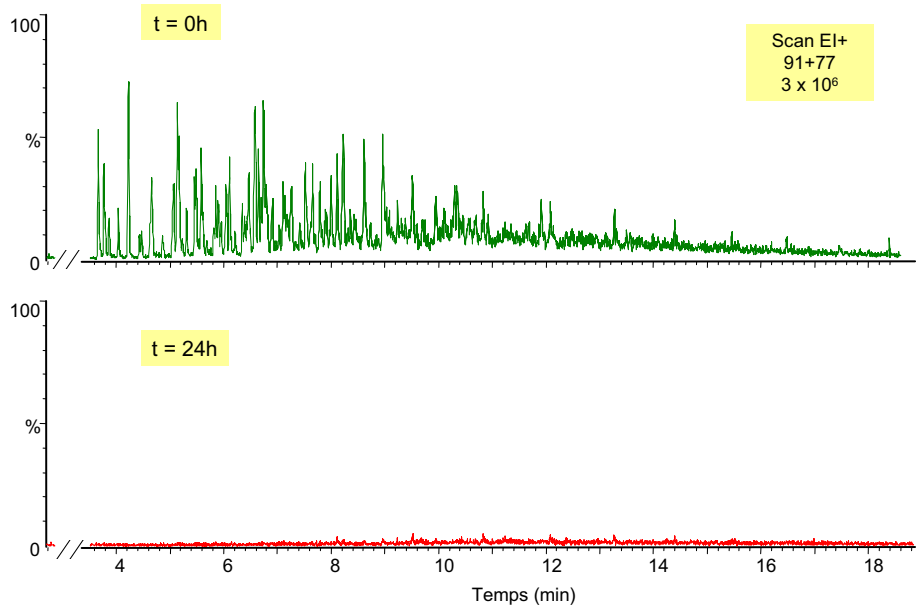



**Figure B-III-7 : mise en évidence de l'efficacité du procédé photocatalytique pour la dégradation des composés aromatiques**

Certains navires sont encore équipés d'instrument pour la mesure du [HC] fonctionnant sur le principe de la fluorescence (MEPC.1/Circ.677, 2009). Or on constate ici que les composés (aromatiques) susceptibles d'être détectés par ce type d'instrument sont principalement ceux dont la dégradation est la plus rapide. Aussi, il convient d'être vigilant quant au relargage de ces effluents que l'on pourraient croire « autorisés » tant les alcanes non fluorescents qui y sont encore présents peuvent élever l'indice hydrocarbure à une valeur supérieure à 15 ppmv.

### *Discussion*

Il est difficile de prédire la réactivité d'un composé lors de la dégradation par photocatalyse d'un échantillon réel telles que les eaux de cales. En effet, l'oxydation d'un composé peut se produire par attaque du radical hydroxyle $OH^{\bullet}$ ou bien par les trous photogénérés. En général, il est accepté que les acides formique et oxalique sont dégradés directement par les $h^{+}$ (Krysa *et al.*, 2006) de même que l'acide dichloroacétique (Zalazar *et al.*, 2005). En revanche, des composés comme le phénol ou encore le catéchol (Peiro *et al.*, 2001), ainsi que des dérivés chlorés tels que le 2-chlorophénol (Peiro *et al.*, 2001) ou encore le 4-chlorophénol (Krysa *et al.*, 2006 ; Satuf *et al.*, 2008) se dégradent après réaction avec les $OH^{\bullet}$. Ainsi, il est difficile dans un tel effluent de prédire quelle molécule se dégradera plus

rapidement que telle autre tant les concentrations initiales peuvent être différentes mais également du fait que différents mécanismes peuvent être mis en jeu. Concernant les molécules attaquées par les $OH^{\bullet}$, il est possible actuellement de consulter certaines bases de données renseignant sur les constantes de vitesse de réaction (NIST, en ligne). Cependant, les capacités d'adsorption ainsi que les phénomènes de diffusion vont également être modifiés en fonction des propriétés physico-chimiques du milieu. Il est possible qu'une molécule très réactive vis-à-vis du radical hydroxyle soit finalement dégradée plus lentement qu'une autre moins réactive car diffusant moins rapidement et/ou s'adsorbant moins bien, *ceteris paribus*. Les résultats exposés dans ce paragraphe ne sont donc à considérer qu'exclusivement dans le cas du traitement des eaux de cales.

Concernant à présent les photoproduits de réaction, malgré plusieurs tests d'extraction *via* différents solvants (hexane – acétate d'éthyle – dichlorométhane), leur détection n'a pas été possible et ce pour deux raisons essentielles. Tout d'abord, l'échantillon est une matrice très riche en composés et l'apparition de nouveaux produits n'est pas aisée à mettre en évidence simplement d'un point de vue analytique. En effet, des phénomènes de co-élution apparaissent inévitablement et la séparation des différents composés en est alors d'autant plus complexe. Parallèlement à cela, les photoproduits tels que les acides carboxyliques, aldhéydes/cétones et alcools photogénérés sont plus réactifs que leur substrat initial (Pelizzetti *et al.*, 1990 ; Sturini *et al.*, 2002). Ces composés auront alors tendance à ne pas s'accumuler suffisamment dans le milieu pour être détectable.

### 2.2.2. Salinité (NaCl et $HCO_3^-$) et [$O_2$] : discussion.

Les échantillons de *type réel* étant constitués d'une part importante de sel (NaCl, ions hydrogénocarbonates) et dépourvus d'oxygène dissous, il nous a semblé intéressant de mesurer dans le cas des échantillons EDC01, l'influence d'une telle composition sur (i) l'adsorption durant la première heure dans l'obscurité (étape de diffusion matérielle primaire) et (ii) sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique (tableau B-III-1).

| réf: EDC 01 | NaCl 30 $g.L^{-1}$<br>$[HC]_i$ = 212 $mg.L^{-1}$ | $[HCO_3^-]$ 3 $g.L^{-1}$<br>$[HC]_i$ = 165 $mg.L^{-1}$ | $[O_2]$ < 1$mg.L^{-1}$<br>$[HC]_i$ = 79 $mg.L^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| Capacité d'adsorption* | +44% | -74% | idem |
| Vitesse de dégradation initiale | +440% | -54% | -8% |

**Tableau B-III-1 : influence de la salinité (NaCl et hydrogénocarbonates) et de [$O_2$] : sur l'adsorption et la vitesse initiale de dégradation de EDC01 par photocatalyse (*durant l'étape de diffusion matérielle primaire).**

### *Influence du chlorure de sodium dissous*

Dans le tableau B-III-1, le chlorure de sodium dissous augmente la capacité d'adsorption de plus de 40% et la vitesse de dégradation photocatalytique de plus de 400%. Différents comportements sont reportés dans la littérature quant à l'influence du chlorure de sodium sur le procédé (Yang *et al.*, 2005 ; Abdullah *et al.*, 1990, Kim *et al.*, 2010). Dans de nombreuses publications, les études ont été menées à un pH inférieur au pHi du $TiO_2$ et en général en utilisant un photocatalyseur en suspension. En revanche, le pH est dans notre cas très proche du pHi du $TiO_2$ qui se trouve en l'occurrence supporté. Ainsi, si dans la littérature les auteurs observent en général une diminution de la capacité d'adsorption, dans notre cas l'hypothèse la plus probable pouvant expliquer l'augmentation évidente tant de l'adsorption que de la dégradation est certainement celle d'une diminution de la solubilité des composés après ajout du sel, phénomène connu sous le nom de « salting out effect ». En effet, Patel *et al.*, ont montré qu'à 300K la composition en décane dans une matrice aqueuse diminue lors de l'ajout de sel (Patel *et al.*, 2003). Les composés hydrophobes ont alors tendance à venir s'adsorber davantage sur les surfaces du photocatalyseur et de son support pour lesquelles ils auront plus d'affinité. Jeon *et al.* ont ainsi relevé une augmentation du coefficient de distribution Kd de deux acides perfluoroalkyl sur différents argiles lors de l'augmentation de la concentration en NaCl. Les auteurs ont ainsi mis en évidence que la sorption était alors principalement gouvernée par des interactions électrostatiques (Jeon *et al.*, 2011). En combinant différentes équations, Brunk *et al.* ont obtenu la formule suivante (Brunk *et al.*, 1997) :

$$K_S = K_0 \times 10^{k_S \times I} \qquad \textbf{(B-III-3)}$$

où $K_S$ est le coefficient de partition entre la phase solide et l'eau salée ($L.kg^{-1}$), $K_0$ est celui dans l'eau exempt de sels, $k_S$ est la constante de Setschenow ou de « salting out » ($L.mol^{-1}$) et I la force ionique de l'eau ($mol.L^{-1}$).

Afin de déterminer les constantes de Setschenow de certains composés hydrophobes organiques (en l'occurrence des HAP), Jonker et Muijs ont utilisé le principe de la micro-extraction sur phase solide appliquée à la partition « fibre PDMS-eau ». Ils ont relevé une augmentation du $K_S$ d'un facteur 1,7 lorsque la salinité évoluait de celle de l'eau dé-ionisée à celle de l'eau de mer (Jonker et Muijs, 2010).

Enfin, une augmentation de la force ionique favorise dans le cas d'un photocatalyseur en suspension l'agrégation des particules de $TiO_2$ (Malato *et al.*, 2009) diminuant dès lors la surface accessible aux hydrocarbures et donc la capacité d'adsorption du photocatalyseur. Dans notre cas, l'agrégation n'est pas possible puisque le $TiO_2$ est fixé sur le support. Ainsi, l'effet positif de l'ajout de NaCl est davantage visible dans notre cas ($TiO_2$ supporté). L'augmentation de la capacité d'adsorption peut expliquer en partie l'augmentation de la vitesse de dégradation, mais il est connu que les ions chlorures peuvent venir interférer dans le mécanisme de photocatalyse en favorisant la non recombinaison des paires électrons-trous. Kim *et al.* (Kim *et al.*, 2010), suggèrent même que certaines molécules peuvent être oxydées par les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ alors formés ($Cl^{\bullet}+Cl^- \rightarrow Cl_2^{\bullet-}$ ; E° $Cl^{\bullet}/Cl^-$ = 2,3 V). Bien qu'aucun photoproduit chloré n'ait été mis en évidence dans nos différentes expériences, cette hypothèse n'est pas à exclure.

### *Impact de $HCO_3^-$ / pH*

Dans le cas de l'ajout du sel $NaHCO_3$, la capacité d'adsorption est diminuée de 70% et la vitesse de dégradation de 50% (tableau B-III-1). Le mécanisme mis en jeu permettant de réduire à la fois la capacité d'adsorption et la vitesse de dégradation tend à s'expliquer ici davantage par la modification du pH induit. En effet, l'ajout de $NaHCO_3$ ($3 g.L^{-1}$ soit 35 $mmol.L^{-1}$ de $HCO_3^-$) augmente le pH d'un peu plus d'une unité, atteignant alors une valeur de 8,3. L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique est relativement bien décrit dans la littérature. Dans le cas d'études où le $TiO_2$ est en suspension, le pH affecte à la fois la charge des particules, la taille des agrégats, leur forme et la position des bandes de conduction et de valence (Nozik *et* Memming, 1996). Dans le cas d'un photocatalyseur immobilisé en revanche, ce paramètre aura surtout une influence sur la charge de surface. A pH < pHi, la surface hydratée est majoritairement chargée positivement *via* l'espèce $TiOH_2^+$. A pH = pHi, la surface est neutre et l'espèce prédominante est TiOH. Il convient de noter qu'à 3<pH<10, il est reporté dans la littérature que pour le $TiO_2$ P25 (aux propriétés de surface semblable au PC 500), plus de 80% de la surface est caractérisée par cette dernière espèce (Malato *et al.*, 2009).

En revanche, plus le pH augmente et plus la surface se charge négativement ($TiO^-$). Les équilibres mis en jeu sont résumés ci-dessous :

$pH < pH_I$ $pH \approx pH_I$ $pH > pH_I$

$$\text{—TiOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{—TiOH} + H^+ \rightleftharpoons \text{—TiO}^- + H^+ \qquad \textbf{(B-III-4)}$$

L'évolution du pH de surface peut affecter considérablement l'adsorption des composés. Ici, les composés sont majoritairement neutres et auront davantage tendance à s'adsorber sur une surface également neutre. Ainsi, il a été mis en évidence[Lair, *et al.*, 2008] qu'à force ionique constante, l'adsorption du naphtalène neutre était maximum à pH = pHi (Lair *et al.*, 2008). Une diminution de l'adsorption entraîne également en théorie une diminution de la vitesse de réaction. Cependant, à pH plus élevé la concentration en ions hydroxydes $OH^-$ est aussi plus importante. On peut alors s'attendre à une augmentation parallèle de la quantité de radicaux hydroxyles et donc de la vitesse de dégradation. Au contraire, dans notre cas, l'augmentation du pH est due à la présence des ions hydrogénocarbonates qui peuvent également s'adsorber sur la surface et réagir avec les $OH^\bullet$ selon la réaction (Buxton *et al.*, 1988) :

$$HCO_3^- + OH^\bullet \xrightarrow{k=8,5\times10^6\ \text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}} CO_3^{\bullet-} + H_2O \qquad \textbf{(B-III-5)}$$

La constante de vitesse mesurée lors de la réaction entre les $OH^\bullet$ et les ions $HCO_3^-$ est 50 fois plus faible que celle obtenue entre les $OH^\bullet$ et les ions $CO_3^{2-}$ (Buxton *et al.*, 1988). Or, même si à pH = 8,3 l'espèce $HCO_3^-$ est prédominante ($[CO_3^{2-}] \sim 1\%$), il n'est pas impossible que la réaction avec les ions $CO_3^{2-}$ ait lieu également. Ainsi, compte tenu de (i) la valeur de ces deux constantes de réaction, (ii) de la concentration relativement forte des ions $HCO_3^-$ qui d'après la théorie de la double couche électrique se retrouvent assez proches de la surface et (iii) de l'adsorption plus faible des composés due à l'augmentation du pH, on comprend que la vitesse de réaction de dégradation est alors diminuée lors de l'ajout de $NaHCO_3$.

Enfin, on notera que le potentiel d'oxydation de la bande de valence diminue lorsque le pH augmente selon la formule (Nozik *et* Memming, 1996 ; Grela *et al.*, 1999) :

$$E_{vb} = 3,25 - 0,06 \times \text{pH} \quad \text{V} \quad (\text{vs NHE}) \qquad \textbf{(B-III-6)}$$

Ainsi, à pH = 8,3, l'énergie $E_{vb}$ s'élève à 2,75 V (vs NHE), soit une diminution de 0,1 V (vs NHE) par rapport à celle que l'on mesurerait dans l'eau ultra-pure (pH = 6,2). La capacité d'oxydation des trous photogénérés en est alors amoindrie et, de ce fait, la production de $OH^\bullet$ par oxydation de l'eau adsorbée diminue.

### *Oxygène dissous*

Après bullage d'un flux d'azote à travers l'échantillon EDC 01 *type synthétique* ($[HC]_i$ = 79 mg.L$^{-1}$), une valeur inférieure à 1 mg.L$^{-1}$ a été mesurée pour la concentration en oxygène dissous [$O_2$]. Le tableau B-III-1 révèle que l'étape d'adsorption de cet échantillon n'a pas montré de différence significative avec les capacités d'adsorption relevées pour les échantillons contenant une concentration [$O_2$] supérieure. En revanche, la vitesse de dégradation initiale a diminué de près de 10%, affichant alors une valeur difficilement distinguable de la vitesse mesurée dans l'obscurité. La concentration en oxygène dissous est un facteur important dans le cas de la dégradation par photocatalyse. Gerischer et Heller (Gerischer et Heller, 1991) ont étudié le rôle de $O_2$ lors de la photooxydation de molécules organiques en présence de particules semi-conductrices. Ils soulignent que l'oxygène peut être considéré comme la seule espèce disponible électron-acceptrice. Ils précisent également que l'oxygène participe de façon essentielle au mécanisme photocatalytique *via* (i) le piégeage des électrons photogénérés (équations B-III-7) évitant ainsi leur recombinaison avec les $h^+$ et formant des espèces radicalaires qui (ii) conduisent à la formation des photoproduits (équations B-III-8) :

$$\left.\begin{aligned} e^- + O_2 &\longrightarrow O_2^{\bullet -} \xrightarrow{H^+} HO_2^{\bullet} \\ e^- + HO_2^{\bullet} &\longrightarrow HO_2^- \xrightarrow{H^+} H_2O_2 \\ e^- + H_2O_2 &\longrightarrow OH^- + OH^{\bullet} \end{aligned}\right\} \quad \textbf{(B-III-7)}$$

$$\left.\begin{aligned} RH^{\bullet} + O_2^{\bullet -} &\longrightarrow RO + OH^- \\ RH^{\bullet} + OH^{\bullet} &\longrightarrow RHOH \end{aligned}\right\} \quad \textbf{(B-III-8)}^*$$

Gerischer et Heller insistent enfin sur l'importance de $O_2$ en précisant que la réaction entre l'oxygène adsorbé et l'électron photogénéré est plutôt lente et qu'elle peut dès lors devenir l'étape limitante du procédé photocatalytique. Depuis, plusieurs études ont également confirmé cette importance de l'oxygène. Youn *et al.*, ont récemment mesuré des conversions du 1,4-dioxane au bout de 8h de traitement de 30%, 60% et 95% pour des [$O_2$] de 0,4 mg.L$^{-1}$, 8 mg.L$^{-1}$ et 35 mg.L$^{-1}$ respectivement (Youn *et al.*, 2010). Zalazar *et al.*, affirment quant à eux que lorsque l'échantillon contient une quantité importante de composés organiques à oxyder,

* $RH^{\bullet}$ est le radical alkyl formé après oxydation photocatalytique d'un hydrocarbure $RH_2$.

la concentration en oxygène dissous devient un élément essentiel à contrôler. En effet, les auteurs ont suivi à la fois l'évolution de la vitesse de réaction de dégradation de l'acide dichloroacétique et la concentration [$O_2$]. Ils ont montré (i) que la vitesse diminuait considérablement au fur et à mesure que l'oxygène dissous était consommé, (ii) qu'une fois atteint une valeur de [$O_2$] proche de zéro, un phénomène de photocorrosion *via* la consommation des atomes d'oxygène du matériau se produisait (Zalazar *et al.*, 2005).

## 2.3. Influence des propriétés de l'émulsion

Les ultrasons (US) entraînent une diminution de la taille des particules de l'émulsion. Nous avons souhaité étudier l'impact sur le procédé photocatalytique de l'application préliminaire des US sur un échantillon *type synthétique* et ainsi voir s'il y avait une influence de la taille des gouttelettes.

### 2.3.1. Impact des ultrasons sur la taille des particules

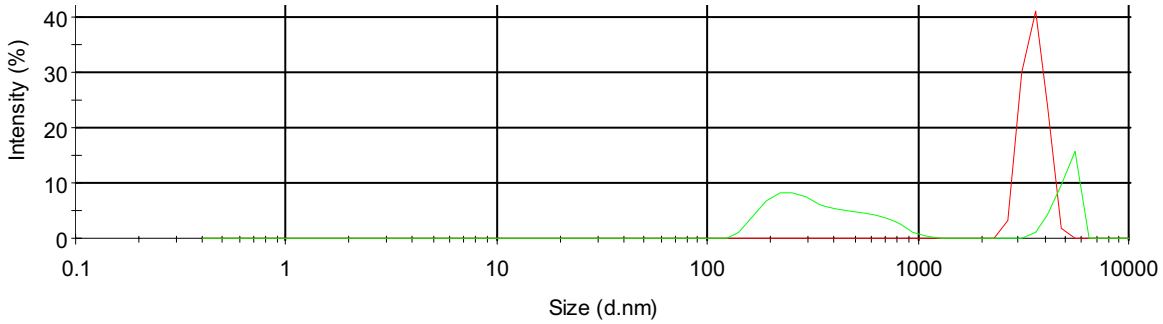



**Figure III-8 : impact des ultrasons sur la distribution en taille de gouttelette (rouge : avant traitement US ; vert : après traitement US)**

Une mesure de la taille de l'émulsion a été réalisée avec le Malvern Mastersizer avant et après application des ultrasons US (20 kHz, 40 W). On a alors pu constater que tous les diamètres caractéristiques avaient diminué : de 5,2 à 4,8 µm pour le D[3, 2], de 9,1 à 6,4 µm pour le D[4, 3] et de 8,3 à 5,9 µm pour le d(0,5). Les mêmes mesures ont été effectuées avec le Malvern NanoZS et les résultats sont reportés sur la figure B-III-8. Si cet appareil est moins précis sur les plus grosses particules, il permet en revanche de mieux apprécier ce qu'il se passe pour les plus petites. En l'occurrence, on remarque sur la figure B-III-8 que la population au diamètre compris entre 5000 et 10000 nm (*i.e.* 5 et 10 µm) est fortement affectée par les ultrasons qui en « cisaillent » une bonne partie en une population beaucoup plus petite (quelques centaines de nm).

### 2.3.2. Impact des ultrasons sur le procédé photocatalytique

Parallèlement à l'étude précédente, l'échantillon EDC01 ([HC] $_{initiale}$ = 290 mg.L$^{-1}$) ayant subi un traitement préliminaire aux ultrasons a été dégradé par photocatalyse. Avant la mise en contact de l'échantillon avec le photocatalyseur, les ultrasons (20 kHz, 40 W) appliqués à EDC01 entraînent une première diminution de [HC] d'environ 20 mg.L$^{-1}$ (figure B-III-9). Le photocatalyseur et EDC01 après US sont alors mis en contact sous agitation pendant 1h. Cette étape d'adsorption (diffusion matérielle primaire) permet à nouveau d'abattre [HC] de 269 à 257 mg.L$^{-1}$ (figure B-III-9). On constate que l'étape d'adsorption ne réduit ici l'indice hydrocarbure que de 5% contre près de 30% sur un échantillon non traité aux US (cf. §2.1.1.). De plus, une fois la lampe HPK mise en route, l'abattement de l'indice hydrocarbure est lent. Effectivement, la vitesse initiale mesurée est inférieure à 0,08 mg.L$^{-1}$.min$^{-1}$ alors que d'après la figure B-III-4, on pourrait s'attendre à une vitesse de l'ordre de 0,18 mg.L$^{-1}$.min$^{-1}$.

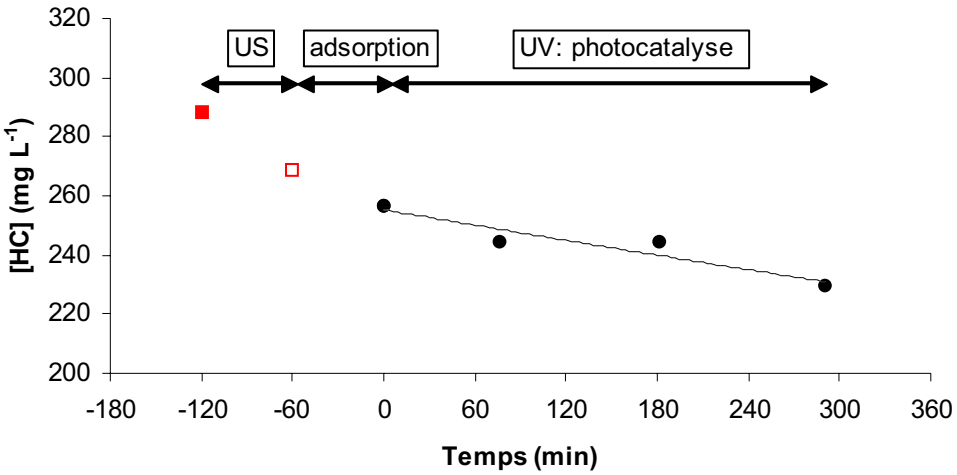



**Figure B-III-9 : influence des ultrasons sur le traitement photocatalytique de EDC01**

Ainsi, il est remarquable dans cette partie que l'application des US, en agissant sur les propriétés de l'émulsion (diminution de la taille des gouttelettes) diminue à la fois la capacité d'adsorption et la vitesse initiale de dégradation. Le fait de diminuer la taille des gouttelettes en augmente leur nombre et les phénomènes de charge de surface sont alors globalement amplifiés. De plus, après extraction du photocatalyseur à la fin de l'étude reportée sur la figure B-III-9, il apparaît que très peu d'hydrocarbures y sont effectivement adsorbés ( < 1 mg). Toutes ces remarques semblent ainsi indiquer qu'après un prétraitement aux ultrasons,

les gouttelettes d'hydrocarbures peinent à diffuser jusqu'à la surface du photocatalyseur ce qui tend à réduire l'efficacité du procédé photocatalytique.

## 2.4. Minéralisation

La figure B-III-10 reporte les résultats de suivi du carbone organique et du carbone inorganique pendant la dégradation par photocatalyse d'un échantillon de *type réel*. On y remarque que le carbone organique n'évolue pas ce qui semble indiquer que la minéralisation est négligeable durant les 20 premières heures de traitement. En effet, la vitesse de minéralisation sur l'ensemble du procédé n'est que de 0,4 $mg_C.L^{-1}.h^{-1}$.

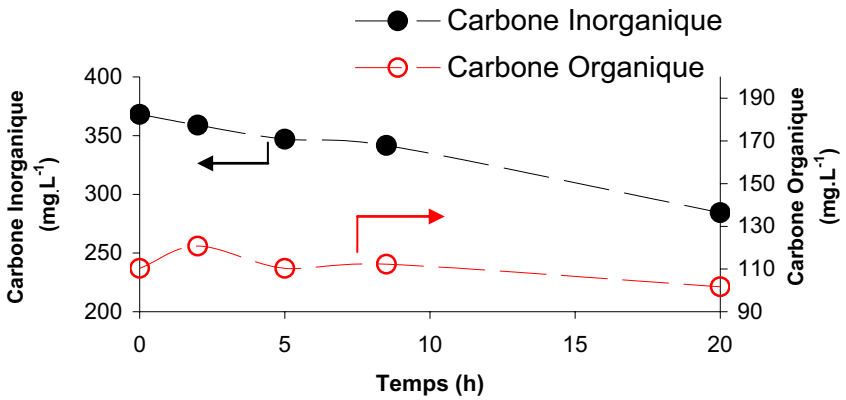



**Figure B-III-10 : évolution du carbone organique et du carbone inorganique en fonction du temps de dégradation par photocatalyse (échantillon de *type réel* ).**

Ziolli *et* Jardim. (Ziolli *et* Jardim, 2002) ont montré que dans le cas d'un échantillon riche en hydrocarbures, deux jours étaient parfois nécessaires avant d'observer une diminution du carbone organique due à la photocatalyse. Ils n'ont ainsi pu observer en 24h qu'une diminution de la concentration en carbone organique dissous due au phénomène d'adsorption uniquement. Cette minéralisation difficile dans le cas de l'échantillon de *type réel* semble provenir (i) de la forte teneur en composés lourds qui seront dégradés en composés plus légers mais sans aller jusqu'à leur minéralisation (bilan nul sur le COT), (ii) du manque d'oxygène dissous. Enfin, la forte concentration en hydrogénocarbonates semble également jouer sur la minéralisation du carbone organique. En effet, le carbone inorganique diminue quant à lui de façon relativement significative au fil du temps de réaction, laissant supposer qu'une adsorption des hydrogénocarbonates sur le photocatalyseur se produit.

# Conclusions

Il a été vu dans ce chapitre que la photocatalyse était un procédé applicable dans le cadre du traitement des eaux de cales en vue d'en réduire l'indice hydrocarbure. Conformément aux différentes recommandations et autres dispositifs de réglementations internationales en charge de diminuer ce type de rejets, il a été montré qu'un rayonnement UV en présence du photocatalyseur permettait d'abattre l'indice hydrocarbure 30% plus rapidement que par adsorption dans l'obscurité.

Une modélisation type Langmuir-Hinshelwood a alors été appliquée afin d'en définir les constantes k et K dont le sens physique a été discuté. D'après cette modélisation, il a été mesuré / calculé une vitesse de l'ordre de 0,18 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ pour les effluents *type synthétique* les plus chargés en hydrocarbures. Par exemple, pour un échantillon dont la concentration initiale est de 200 $mg.L^{-1}$ ( ≈ 260 ppmv) un temps de l'ordre de 23h serait nécessaire dans le but de produire un effluent « acceptable » par la communauté internationale. Cependant, dans cette étude, un traitement de 24h n'a pas permis de produire un effluent aussi propre que prévu : l'évolution de la charge organique durant la dégradation *via* une augmentation de la part de composés *a priori* réfractaires tels que les alcanes linéaires ralentit en effet la vitesse de réaction. De plus, un phénomène de pollution du photocatalyseur se produit parallèlement.

Enfin, il a été montré que la capacité d'adsorption et la vitesse initiale de réaction étaient affectées par la composition inorganique (NaCl, $NaHCO_3$) et par les propriétés physico-chimiques (pH, $[O_2]$, taille des gouttelettes) de l'échantillon.

Ainsi, ce chapitre a permis d'évaluer tant la faisabilité du procédé photocatalytique que ses limites dans le but d'appréhender au mieux le traitement des eaux de cales. Par ailleurs, l'étude de la minéralisation d'un échantillon de *type réel* a montré que l'oxydation complète des eaux de cales ne devait pas être visée. En effet, même après 20h de dégradation, aucune minéralisation du carbone organique n'a été constatée car si la charge en hydrocarbures les plus lourds diminue ([HC]) celles en hydrocarbures plus légers et en composés polaires augmentent. Ainsi, la diminution globale du carbone organique ne pourra être visible que pour de très long temps d'irradiation.

# CHAPITRE B-IV

# Dégradation photocatalytique à aération diffusée : une nouvelle voie dans le traitement des EDC

# Introduction

La dégradation d'un échantillon *type synthétique* (huile de cales / eau ultra-pure) par un procédé photocatalytique a montré dans le chapitre précédent à la fois ses possibilités et ses limites. Le manque d'oxygène peut gêner le bon déroulement du procédé puisque $O_2$ est à la fois essentiel à l'oxydation des composés organiques, mais également au piégeage des électrons photogénérés pour éviter leur recombinaison avec les trous $h^+$. On se propose alors ici de développer un réacteur capable d'apporter l'oxygène nécessaire à la réaction tout en suivant l'évolution de la composition de la phase gazeuse. En effet, chaque composé défini, entre autre, par sa constante de Henry, sera à la fois présent dans la phase liquide et dans la phase gazeuse. Un flux d'air ( $\approx$ 20% $O_2$ et 80% $N_2$) bullant au sein du réacteur entraînera alors avec lui une partie des composés en sortie de réacteur (considéré comme semi-ouvert) : c'est le phénomène de *air stripping*. Le traitement photocatalytique sera alors assisté par cette méthode qui permettra à la fois de purger les composés organiques les plus volatils et d'apporter l'oxygène nécessaire à l'oxydation.

En première partie de chapitre sera décrit rapidement le réacteur photocatalytique à aération diffusée utilisé dans cette étude. Puis les différents résultats seront présentés et mettront en évidence que la photocatalyse couplée au phénomène de *air stripping* inhérent à l'aération diffusée est une piste intéressante pour le traitement des échantillons de *type réel* dont la concentration en oxygène dissous est insuffisante. En revanche, une attention particulière doit être prêtée à cette phase gazeuse alors enrichie en Composés Organiques Volatils (COV) et dont le traitement en aval apparaît nécessaire et ce d'autant plus dans un environnement confiné comme les cales de navires.

# 1. Méthodologie expérimentale

## *1.1. Le photoréacteur à aération diffusée (DAPR)*

Le DAPR utilisé dans cette étude a directement été inspiré du réacteur utilisé dans les études précédentes, à ceci près qu'une partie a été ajoutée en sortie afin de récupérer le flux gazeux issus de l'aération (figure B-IV-1).

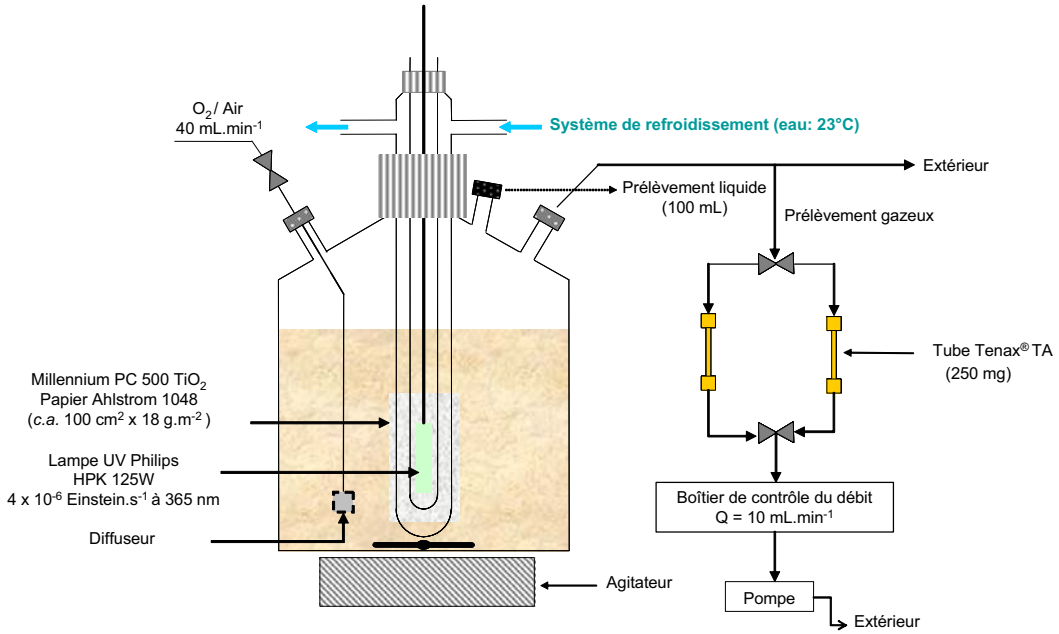



**Figure B-IV-1 : schéma du montage expérimental.**

Afin de palier le problème de manque d'oxygène, plusieurs études ont montré que l'apport d'air était suffisant et que l'utilisation d'oxygène pur n'était donc pas nécessaire (Habibi *et al.*, 2005 ; Lair, 2007). Dans notre cas, la diffusion de l'air au sein de l'échantillon se fait *via* un fritté suffisamment poreux pour permettre la génération de bulles de petites tailles maximisant ainsi la surface de contact entre l'oxygène et l'échantillon et donc la dissolution du gaz. Un débitmètre massique (Brooks, 5850S) contrôle le flux en entrée à un débit de 40 mL.min$^{-1}$. En sortie, des connexions permettent de laisser échapper le flux gazeux continuellement et de le mener jusqu'au système analytique.

## *1.2. Echantillon traité et méthodologie suivie pour la dégradation*

L'échantillon traité pour cette étude est donc l'échantillon *type réel* EDC02. Ses caractéristiques ont déjà été décrites dans le chapitre II : une matrice aqueuse saline de composition inorganique similaire à celle de l'eau de mer, pauvre en oxygène et riche en

molécules organiques en solution dans l'eau sous forme d'émulsions plus ou moins stables. La plage de concentrations initiales étudiées ici s'est étendue de 10 à 90 $mg.L^{-1}$.

Concernant le mode opératoire suivi lors de la dégradation de l'échantillon, une aération de celui-ci pendant le traitement plutôt qu'au préalable a été préférée. En effet, même si la vitesse initiale de dégradation est légèrement plus faible que lors d'une saturation préliminaire en oxygène, Subramanian *et al.* (Subramanian *et al.*, 2008) ont montré qu'une aération continue augmentait l'efficacité du traitement à plus long terme. Par ailleurs, le fait d'apporter régulièrement de l'oxygène au procédé permet d'en disposer suffisamment pour ne pas se retrouver limité à terme suite à une consommation trop rapide. Cependant, ce choix d'une aération continue nous a incités à ne pas faire de pré-étape d'adsorption afin que le $t_{initial}$ soit à la fois celui du déclenchement de l'aération et celui de la mise en route de la lampe.

## *1.3. Suivi analytique*

### 1.3.1. Analyse de la phase gazeuse (ATD-GC-MS)

Les composés organiques volatils sont échantillonnés en sortie de réacteur par piégeage sur support solide. L'adsorbant utilisé est du Tenax TA (250 mg) contenu dans des tubes en acier inoxydable. Les prélèvements sont réalisés pendant 10 min à un débit de 10 $mL.min^{-1}$. Le dispositif expérimental est constitué de deux tubes de prélèvement positionnés en parallèle et échantillonnés en alternance afin d'avoir un suivi plus complet de la composition de la phase gazeuse.

La restitution des composés piégés sur le Tenax TA est réalisée par désorption thermique sous flux d'hélium (désorption primaire). Les composés désorbés sont alors condensés sur un piège froid maintenu à -30°C par effet Peltier. Les composés sont enfin injectés dans la colonne chromatographique par un flash thermique (désorption secondaire) puis détectés par spectrométrie de masse. Les conditions analytiques sont répertoriées dans le tableau B-IV-1 ci-après.

| Etapes | Paramètres | Conditions |
|---|---|---|
| Désorption thermique (**ATD**) | | |
| Désorption primaire | Température | 280°C |
| | Durée | 10 min |
| | Débit de désorption | 51 mL.min$^{-1}$ |
| Désorption secondaire | Température du piège | -30°C |
| | Température de désorption | 325°C |
| | Durée | 5 min |
| Transfert ATD-GC | Température | 200°C |
| Séparation (**GC**) | Gaz vecteur | He (17.3 psi) |
| | Colonne capillaire | Elite 5-MS (60 m x 0,25 mm x 1 µm) |
| | Température | 50°C (3 min), 5°C.min$^{-1}$ jusqu'à 260°C (90 min) |
| Détection (**MS**) | Ionisation | impact électronique |
| | Température de la source | 200°C |
| | Energie des électrons | 70 eV |

**Tableau B-IV-1 : méthode analytique ATD-GC-MS.**

Avant tout piégeage de COV, ces tubes en acier sont préconditionnés pendant 3h à 300°C sous flux d'azote (30 mL.min$^{-1}$) afin d'éliminer toute trace de pollution non afférente à l'étude.

### 1.3.2. Détermination de l'indice COV [VOC]

Afin de mesurer la quantité de COV émis en phase gazeuse durant le traitement, et puisqu'une quantification « composé par composé » n'était pas envisageable, un étalonnage a été réalisé à partir du undécane. Le choix de cet n-alcane en tant que composé de référence pour la quantification a été décidé afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux déterminés dans la phase aqueuse (notamment [HC]). La concentration est déterminée *via* la formule :

$$C_i = \frac{F_{undecane} \times S_i}{t \times D} \qquad \textbf{(B-IV-1)}$$

où F est le facteur de réponse du undécane ; $S_i$ l'aire du pic chromatographique du composé i ; t et D respectivement les temps et débit de prélèvement.

Les concentrations de chacun des composés ont été calculées en $mg.L^{-1}$ et/ou ppmv (équivalent undecane) mais seulement pour ceux élués après l'hexane (n-C6). En effet, en dessous d'une certaine volatilité et affinité avec l'adsorbant, la quantification n'est plus possible puisque la rétention n'est plus totale. L'indice COV, noté [VOC], a ainsi été défini comme étant la somme de chacune des concentrations calculées (à partir du n-C6 et jusqu'à la fin du chromatogramme). A noter qu'une erreur de 10%, correspondant à l'erreur relative relevée sur la valeur du débit de prélèvement, a été appliqué aux points expérimentaux.

### 1.3.3. Suivi de la phase aqueuse

Dans le cas de l'étude du traitement des eaux de cales, les mesures au COT-mètre dans le chapitre précédent ont montré que ce paramètre n'évoluait pas de façon significative dans un délai de temps raisonnable. De plus, l'essentiel de l'étude ne se portant pas sur l'intérêt de la photocatalyse en tant que technique de minéralisation mais en tant que méthode pour l'abattement de l'indice hydrocarbure défini par les normes et protocoles présentés précédemment, le suivi de [HC] a donc été préféré (éq. pentadécane). A noter que le facteur de réponse du pentadécane a été comparé à celui du undécane (étalonnage externe) et que les valeurs se sont révélées identiques (RSD < 0,5%). Ainsi, il sera possible de comparer directement les masses extraites des données de la phase aqueuse et celles de la phase gazeuse.

# 2. Résultats

## *2.1. Suivi de la phase aqueuse*

### 2.1.1. Vitesses initiales / Abattement

La figure B-IV-2 montre l'effet de l'aération sur la vitesse initiale d'abattement de [HC] en phase aqueuse lors du traitement par photocatalyse à aération diffusée. On constate dans un premier temps que dans les deux cas (avec et sans aération), la vitesse est directement proportionnelle à la concentration initiale ce qui semble indiquer qu'un pseudo ordre 1 décrive ici la cinétique de réaction. On notera également qu'en présence d'air apporté tout au long du procédé, la vitesse initiale augmente de 100% : la pente, qui représente alors la constante de vitesse de pseudo ordre 1 est multipliée par 2.

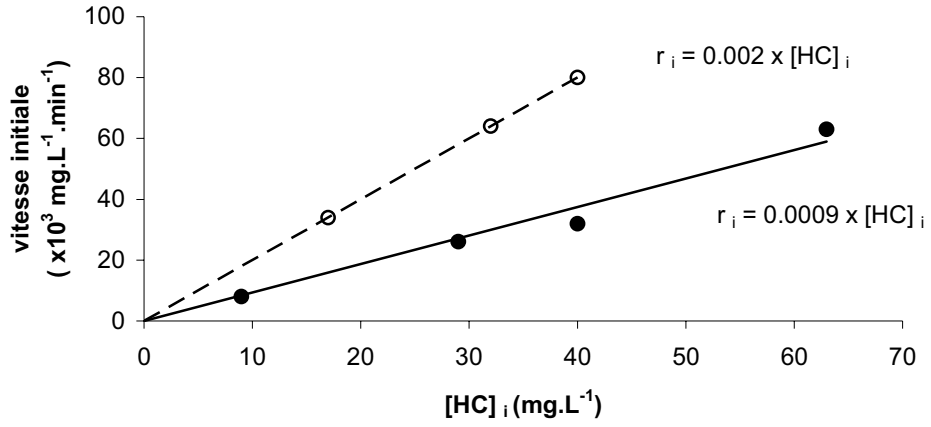



**Figure B-IV-2 : influence de l'aération sur la vitesse initiale de dégradation (● sans aération ; ○ avec aération)**

Puisque l'aération est susceptible de purger des COV dans la phase gazeuse et ainsi réduire l'indice hydrocarbure simplement par transfert de pollution d'une phase à une autre sans pour autant en dégrader les composés, un traitement par *air stripping* seul (en présence du photocatalyseur mais sans irradiation UV) a été mené. Trois expériences sont ainsi comparées dans le tableau B-IV-2 dans lequel un *facteur synergie* S(%)* adapté d'une relation

* Le *facteur synergie* mesure le gain d' « efficacité » obtenue lors du recours à un traitement combiné par rapport à celle minimale que l'on attend en faisant la somme des « efficacités » des traitements pris séparément.

utilisée dans le cas d'un traitement combiné (Torres *et al.*, 2008) a été calculé selon la formule suivante :

$$S(\%) = 100 \times \frac{\tau_{\text{photocat.+air stripping}}}{\tau_{\text{photocat.}} + \tau_{\text{air stripping}}} \qquad \textbf{(B-IV-2)}$$

où τ représente l'abattement mesuré dans les conditions d'étude indiquées en indice.

Le tableau B-IV-2 indique que l'abattement de l'indice hydrocarbure observé après 5h de traitement dans le DAPR est de 53%. Cet abattement n'est en revanche que de 29% dans le cas où l'aération est utilisée seule, sans irradiation du photocatalyseur. Il est à noter que le traitement par *air stripping* semble plus efficace que celui par photocatalyse (17%). L'aération, en transférant les composés les plus légers dans la phase gazeuse, améliore les vitesses de diffusion des plus lourds vers le photocatalyseur, favorisant leur adsorption. Au contraire, dans les cas de la photocatalyse utilisée seule, l'adsorption est plus difficile car les composés lourds entrent en compétition avec les plus légers et les vitesses de diffusion sont plus faibles. En revanche, la photocatalyse permet une dégradation des composés adsorbés comme cela a pu être mis en évidence précédemment (Chapitre B-III).

| expérimental | Abattement (5h) |
|---|---|
| Photocat. | 17% |
| Air stripping | 29% |
| Photocat. + Air stripping | 53% |
| | |
| Synergie (%) | 115 |

**Tableau B-IV-2 : tableau comparatif des abattements mesurés après 5h de réaction et calcul du *facteur synergie.***

Le traitement des eaux de cales dans le DAPR est toujours plus intéressant que les techniques de photocatalyse ou d'*air stripping* utilisées indépendamment. Il reste néanmoins à savoir s'il existe un effet synergique entre les deux méthodes et si l'utilisation du traitement combiné est un recours intéressant. Le *facteur synergie* calculé dans le tableau B-IV-2 est de 115% au bout de 5h de réaction ce qui est, somme toute, assez faible mais une synergie existe donc bien entre les deux traitements. Un calcul du même type à partir des vitesses initiales mesurées sur un échantillon similaire ($[HC]_i$ = 32 mg.L$^{-1}$) a montré qu'il ne serait que de 105% au bout de 1h. Cette différence vient essentiellement du fait que pour un temps de réaction trop court, l'adsorption joue un rôle non négligeable comme cela a déjà été évoqué

dans le chapitre précédent (Chapitre B-III) : l'effet synergique sera alors d'autant plus important que le temps de traitement sera long.

Sur la figure B-IV-3 est suivie l'évolution de l'indice hydrocarbure en fonction du temps de traitement. En moins de 9h (8,5h), le procédé photocatalytique à aération diffusée permet d'abattre la teneur en huile initiale moyenne (45 ppmv) en dessous de la limite définie par MARPOL (15 ppmv). La décroissance observée sur la figure B-IV-3 suit une loi de type exponentielle c'est à dire une cinétique d'ordre 1 apparent pour laquelle la constante de vitesse est indépendante de la concentration initiale. Après 8,5h de traitement, on constate que la quantité d'hydrocarbures restant en solution correspond à environ 40% de la charge initiale. En d'autres termes, un abattement de 60% est nécessaire pour produire un effluent propre aux yeux de la convention dans le cas du traitement par photocatalyse à aération diffusée ($t_{MARPOL} = t_{60\%}$). Comparativement, un simple calcul permet d'estimer $t_{MARPOL}$ à partir des vitesses initiales (cf. figure B-IV-2) lors d'un traitement par photocatalyse classique sans apport d'oxygène : plus de 11h de réaction sont alors nécessaire*.

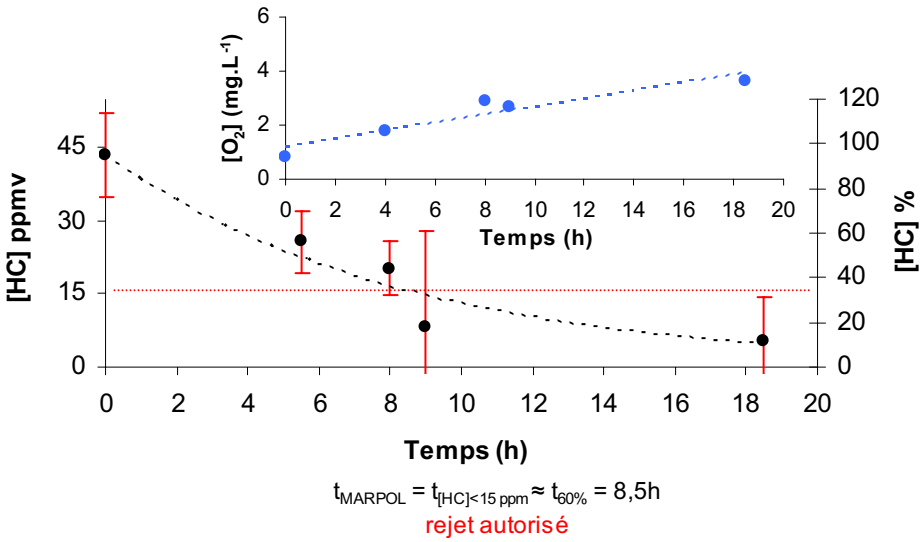



**Figure B-IV-3 : dégradation de EDC02 par photocatalyse à aération diffusée**

A noter que sur la figure B-IV-3, l'erreur de reproductibilité due à l'étape d'évaporation/concentration (20%) a été majorée de celle due à l'écart type entre la concentration initiale et la concentration initiale moyenne. En effet, chaque point sur la courbe

* Ce temps est sous estimé puisqu'il est calculé à partir des vitesses initiales et ne tient ainsi pas compte de la désactivation du photocatalyseur, des compétitions d'adsorption avec les photoproduits, *etc.*

représentant une expérimentation propre pour laquelle la concentration initiale n'est pas exactement égale à la moyenne, l'erreur cumulée peut alors être non négligeable comme on peut le remarquer au regard des barres d'erreurs symbolisées sur chaque point.

Un dernier point à relever enfin sur la figure B-IV-3 est l'évolution de la concentration en oxygène dissous [$O_2$] au fil du temps de traitement dans le DAPR : celle-ci évolue de 0,8 $mg.L^{-1}$ à un peu moins de 5 $mg.L^{-1}$ après 19h de traitement. D'après les travaux de Subramanian *et al.*, cette évolution positive de [$O_2$] nous permet de conclure que l'aération est suffisante pour palier les problèmes de limitations qu'on serait en droit de s'attendre lors de la dégradation d'un échantillon si chargé (Subramanian *et al.*, 2008). En effet, si la quantité d'oxygène n'était pas suffisante, il serait alors consommé par la réaction et sa concentration diminuerait en fonction du temps. Une diminution de [$O_2$] viendrait alors ralentir le procédé par limitation diffusionnelle de l'oxygène et ne permettrait plus d'éviter suffisamment la recombinaison des paires électrons-trous.

Pour conclure, si l'effet synergique est plus faible qu'attendu, l'efficacité est de toute façon accrue lors du procédé à aération diffusée. De plus, sur des longs temps de réaction et comme l'avait également précisé Subramanian *et al.* (Subramanian *et al.*, 2008), cet apport d'oxygène sera d'autant plus nécessaire que la matière organique en aura sinon très vite consommé le peu présent initialement. En revanche, il convient de s'attarder à présent sur les composés susceptibles de ralentir le procédé global, en l'occurrence les alcanes linéaires (Chapitre B-III).

### 2.1.2. Suivi des composés réfractaires

Au sein des échantillons d'eaux de cales, il a été remarqué dans le chapitre précédent que les alcanes linéaires semblaient être les composés les plus réfractaires au procédé photocatalytique (Chapitre B-III). Le $t_{60\%}$, temps nécessaire à l'abattement de 60% de la concentration d'un composé, a été choisi comme paramètre cible pour l'étude des réfractaires. Ces derniers ont alors été définis comme étant ceux dont le $t_{60\%}$ est supérieur à celui mesuré dans le cas de l'abattement de l'indice hydrocarbure de l'échantillon ($t_{MARPOL}$ = 8h).

A partir de la figure B-IV-4, il est possible de prédire le temps nécessaire pour obtenir un abattement de 60% en fonction du nombre d'atome de carbone de la chaîne hydrocarboné des différents n-alcanes. Les alcanes les plus lourds sont alors ceux dont le $t_{60\%}$ est le plus élevé et on remarque même qu'à partir du pentadécane (C15), $t_{60\%}$ est même strictement

supérieur à $t_{MARPOL}$. On peut donc en conclure que les alcanes linéaires les plus lourds (à partir du C15) peuvent être qualifiés de réfractaires puisque leur abattement ralentit celui de l'indice hydrocarbure.

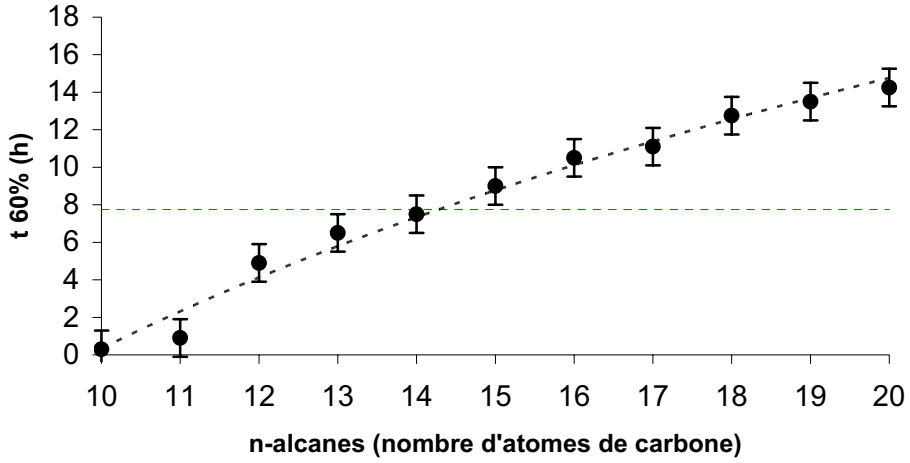



**Figure B-IV-4 : mise en évidence du caractère réfractaire des alcanes linéaires les plus lourds (pointillés verts : $t_{MARPOL}$)**

Il est intéressant de noter que l'aération peut venir perturber la mesure du $t_{60\%}$ : les n-alcanes les plus légers auront tendance effectivement à être abattus plus rapidement simplement par un meilleur transfert de la phase aqueuse à la phase gazeuse sans pour autant être dégradés. Ainsi, il sera nécessaire d'évaluer les parts respectives de la photocatalyse et du *air stripping* dans le procédé global. De plus, bien que plus efficace au vu du *facteur synergie* calculé précédemment, ce type de traitement combiné est susceptible de générer un certain nombre de COV (Composés Organiques Volatils) - en fonction de leur constante de Henry respective - dans la phase gazeuse qu'il sera alors nécessaire de contrôler. L'évolution de la composition du ciel du réacteur a donc été suivie par analyse ATD-GC-MS afin de compléter cette étude.

## *2.2. Suivi de la phase gazeuse*

### 2.2.1. Constante de Henry et traitement par *air stripping*

Conformément à la loi de Henry qui établit une relation entre la pression partielle d'un gaz et sa fraction molaire dans un liquide, les composés organiques des eaux de cales sont à la fois présents dans la phase aqueuse et dans la phase gazeuse selon un équilibre propre à chacun des composés. La constante de Henry est donnée par la formule (Staudinger *et* Roberts, 2001) :

$$H_{cc} = \frac{C_{i,G}}{C_{i,L}} \quad \textbf{(B-IV-3)}$$

où $H_{cc}$ est la constante de Henry, $C_{i,G}$ la concentration du composé i dans la phase gazeuse (air) et $C_{i,L}$ celle dans la phase liquide (eau).

Définie ainsi, la constante de Henry adimensionnelle représente finalement la volatilité d'un composé présent initialement dans l'eau. Elle dépend essentiellement de la température, du pH, de l'hydratation du composé, de sa concentration, des co-solutés, co-solvants, sels dissous, surfactants, etc. Plus $H_{cc}$ sera élevée et plus le composé aura tendance à être présent dans la phase gazeuse. Lors de la mise en route de l'aération, l'équilibre entre les deux phases est alors déplacé et une purge des COV présents dans l'eau se produit : c'est le phénomène de *air stripping*.

D'après Staudinger et Roberts (Staudinger et Roberts , 2001), les alcanes sont ceux dont la constante de Henry est la plus élevée avec une valeur supérieure à 26 pour l'hexane (conditions ambiantes, milieu aqueux non salin). En revanche $H_{cc}$ diminue lorsque le nombre de carbone de la chaîne hydrocarbonée augmente. Quant aux alcools, aldéhydes, cétones et BTEX, la constante de Henry est de l'ordre de $10^{-4}$, $10^{-3}$, $10^{-2}$ et $10^{-1}$ respectivement. Enfin, les acides présentent une grande disparité en fonction du nombre d'atome de carbone de la chaîne : d'environ $10^{-6}$ pour l'acide formique $H_{cc}$ est de $10^{-5}$ pour l'acide hexanoique et on estime à $10^{-3}$ sa valeur pour l'acide pentadécanoique. A noter que la purge des composés dissous dans l'eau par *air stripping* est plus efficace dans le cas des polluants dont la constante de Henry est supérieur à $5 \times 10^{-2}$ (Moyer et Kostecki, 2003). Cheng *et al.*, (Cheng *et al.*, 2009) ont par exemple montré que par *air stripping* il était possible d'obtenir un abattement significatif du tétrachloroéthylène ($H_{cc} \sim 5 \times 10^{-1}$ Staudinger *et* Roberts, 2001) en solution et ce malgré la présence d'un surfactant et de micelles réduisant la volatilité du composé et augmentant les limitations de transfert de masse.

### 2.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse

Le flux en sortie de réacteur a été analysé par ATD-GC-MS après avoir piégé les COV sur l'adsorbant pendant les 10 premières minutes d'aération sans irradiation UV (figure B-IV-5). L'indice COV ([VOC]) calculé s'élève alors à une valeur de 110 ppmv (eq. undécane) quand il n'est que d'environ 10 ppmv sans aération.

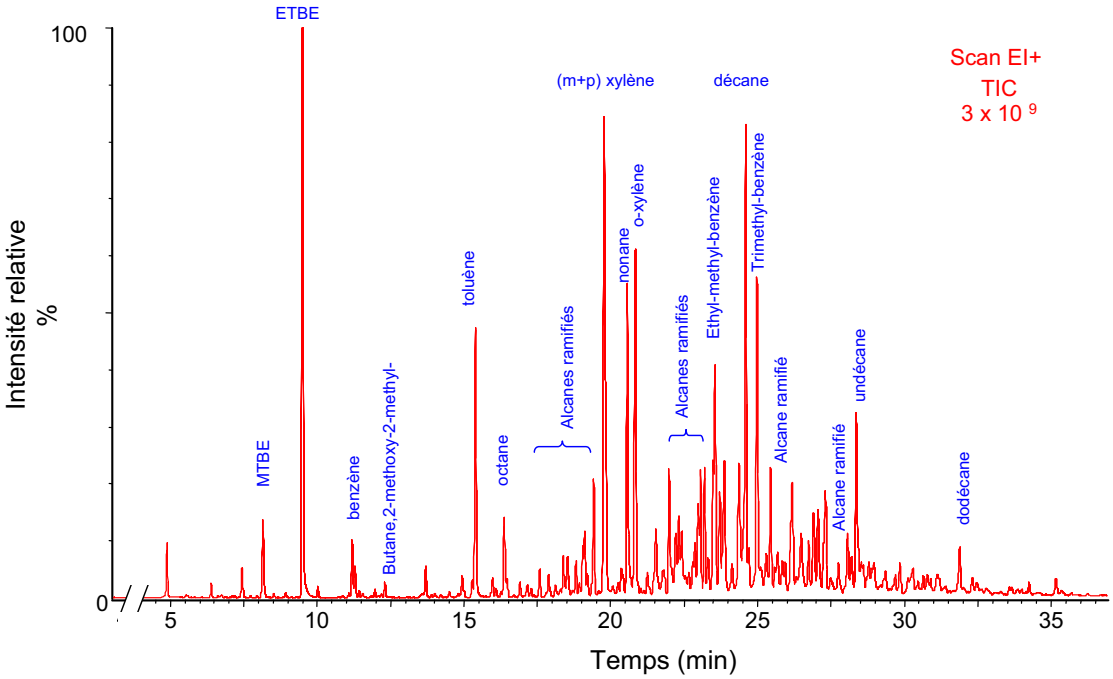



**Figure B-IV-5 : identification des principaux COV émis dans la phase gazeuse lors de l'aération des eaux de cales.**

La figure B-IV-5 montre une abondante présence de tous les BTEX et des n-alcanes jusqu'au tridécane (les composés les plus lourds ne sont apparemment pas assez volatils…). De même, le tert-butyl-ethyl ether et, dans une moindre mesure son homologue le tert-butyl-methyl ether, sont des composés* très abondants dans la phase gazeuse. Très solubles dans l'eau (12 $g.L^{-1}$ à 25°C pour l'ETBE), ils n'avaient pas été détectés lors de l'analyse de la phase aqueuse. En effet, de part leur volatilité élevée et leur solubilité conséquente dans l'eau, le protocole analytique n'en permettait ni une bonne extraction à partir de la phase aqueuse, ni une bonne concentration (technique utilisant l'évaporateur rotatif à pression réduite). Cette dernière remarque est également valable pour le benzène qui n'avait pas été mis en évidence dans la phase aqueuse. Le tableau B-IV-3 résume de façon quantitative la part de chaque famille importante dans le calcul de [VOC]. On y remarque que les deux éthers ETBE et MTBE représentent 10% de [VOC]. Les alcanes (linéaires et ramifiés) comptent quant à eux pour 45% alors que les BTEX pour 15%. Si les BTEX et les éthers ne comptent pas en théorie dans le calcul de l'indice hydrocarbure [HC] de la phase aqueuse, leur présence est pour le moins importante à connaître. En effet, les éthers dont la présence est particulièrement

* ces deux composés sont très utilisés comme additifs à l'essence pour en augmenter l'indice d'octane et sont mieux connus sous le nom de ETBE et MTBE.

remarquable sont des composés peu biodégradables et connus pour leur toxicité et leur faculté à s'accumuler dans les nappes phréatiques (McGregor, 2006 ; van Wezel *et al.*, 2009). Malgré leur « non-importance » dans le calcul du [HC] d'après les exigences MARPOL, leur dégradation est alors importante à considérer tout comme celle des BTEX. Leur suivi étant plus aisé dans la phase gazeuse, il sera alors possible d'en apprécier l'évolution au cours de la dégradation : en effet, leur concentration dans la phase aqueuse est selon la loi de Henry proportionnelle à celle mesurée dans la phase gazeuse.

| [VOC] ppmv | 110 |
|---|---|
| % n-alcanes | 15 |
| % alcanes ramifiés | 30 |
| % BTEX | 15 |
| % éthers | 10 |
| % PABs + autres | 30 |

**Tableau B-IV-3 : récapitulatif de la composition de la phase gazeuse de EDC02 après aération.**

### 2.2.3. Evolution de [VOC]

L'indice COV a été suivi durant les 4 premières heures de traitement d'un échantillon dont la concentration initiale [HC] dans la phase aqueuse s'élevait à 40 ppmv soit 32 mg.L$^{-1}$ (figure B-IV-6).

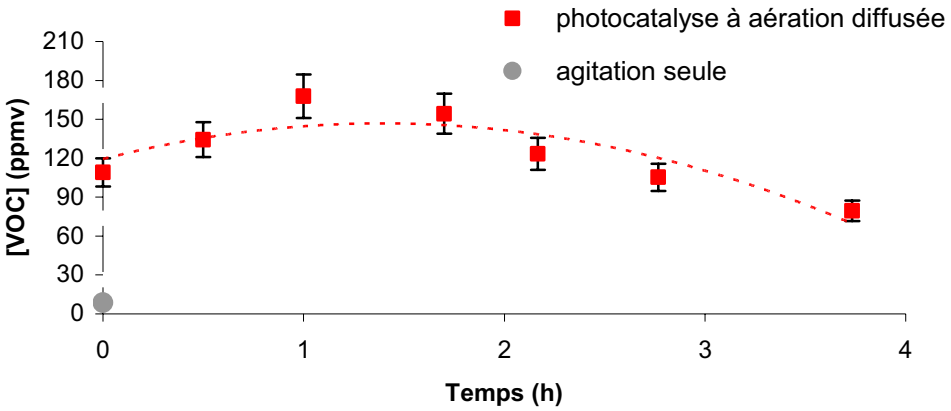



**Figure B-IV-6 : suivi de [VOC] durant le traitement par photocatalyse à aération diffusée (concentration : éq. n-C11)**

Deux domaines sont remarquables sur la figure B-IV-6 : [VOC] augmente durant la première heure de dégradation de 110 à 170 ppmv (eq. undécane) puis tend à diminuer à partir de la deuxième heure jusqu'à 80 ppmv. Initialement, l'augmentation de l'indice COV suggère que l'extraction des composés les plus volatils présents dans la phase aqueuse se produit suivant un processus limité par des phénomènes de diffusion. Une fois atteint un certain

équilibre (lorsque la dérivée s'annule), l'indice COV diminue du fait de la purge continue des composés les plus volatils et de leur dégradation parallèle par photocatalyse.

La première étape durant laquelle [VOC] augmente doucement indique donc que certains composés sont extraits de la phase aqueuse par *air stripping* suivant un temps plus ou moins long. Il convient alors de suivre l'évolution des plus caractéristiques d'entre eux au cours du traitement.

### 2.2.4. Suivi de quelques COV caractéristiques

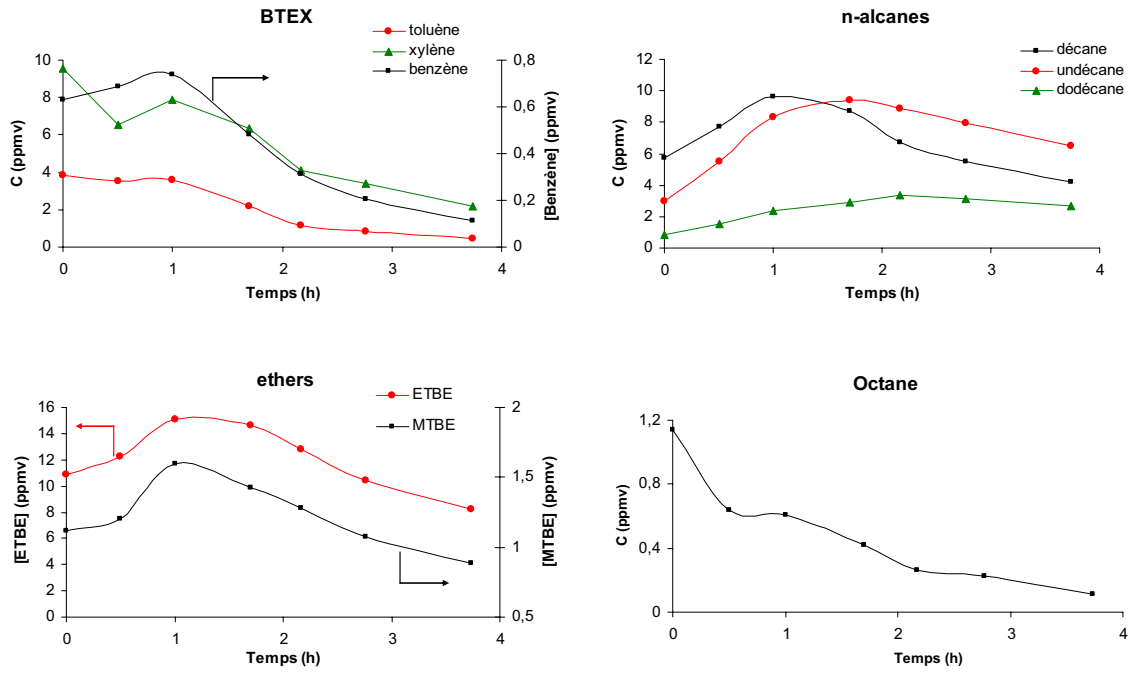



**Figure B-IV-7 : suivi de la concentration (éq. $C_{11}H_{24}$) dans la phase gazeuse de quelques composés cibles de EDC02 durant la dégradation par photocatalyse à aération diffusée.**

Sur la figure B-IV-7, les concentrations de différents composés sont suivies. On constate que la plupart d'entre eux (décane, undécane, dodécane, éthers, *etc.*) suit la tendance générale décrite dans le cas du suivi de [VOC] (figure B-IV-6). En revanche, pour l'octane, le toluène et le xylène (voire dans une moindre mesure le benzène), ces composés décrivent tous globalement une diminution de leur concentration tout au long du procédé.

La tendance que suit chacun des différents composés dépend essentiellement de 3 facteurs : la volatilité, la solubilité et enfin la réactivité (dégradation/formation photocatalytique). Concernant ce dernier point, les composés les plus réactifs auront tendance à disparaître plus rapidement de la phase gazeuse, puisque cette concentration est

proportionnelle (cf. constante de Henry) à celle dans la phase aqueuse qui diminue : les BTEX, plus réactifs que les alcanes linéaires, auront ainsi une concentration qui diminuera plus vite. En revanche, la formation des composés par photocatalyse apparaît comme négligeable puisque seule une faible quantité de matière sera ainsi formée durant le procédé et se retrouvera dès lors difficilement détectable. Les différences de volatilité peuvent également expliquer les différences de comportement entre certains composés dont la concentration atteindra alors plus ou moins rapidement « l'équilibre » évoqué précédemment : la dérivée de la courbe de la concentration de l'ETBE ($T_{éb}$ = 73°C) s'annule autour d'une heure de traitement contre plus de deux heures dans le cas du dodécane ($T_{éb}$ = 216°C). Enfin, la solubilité semble être l'explication qui puisse éclaircir les différences notées entre la concentration de l'octane, qui suit une diminution constante, et celles de ses homologues qui, quant à eux, suivent la tendance générale de [VOC] : la littérature reporte une solubilité dans l'eau salée de 1,0 $mg.L^{-1}$ pour l'octane contre 8,7 x $10^{-2}$ $mg.L^{-1}$ pour le décane, soit un écart de plus d'un ordre de grandeur (Shaw *et al.*, 2006). Ainsi, pour les COV les moins volatils, plus un composé sera soluble et mois il sera sensible au phénomène de *air stripping*. Il pourra alors accéder plus facilement au photocatalyseur pour ensuite s'oxyder et laisser apparaître une diminution de sa concentration, à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase gazeuse.

## 2.3. Le phénomène de air stripping

L'aire sous la courbe de la figure B-IV-6 représente la masse totale des composés transférés par *air stripping* de la phase aqueuse à la phase gazeuse. Il est alors possible par intégration de calculer la masse cumulée (en éq. undécane) ainsi transférée pendant les 4 premières heures de dégradation (figure B-IV-8).

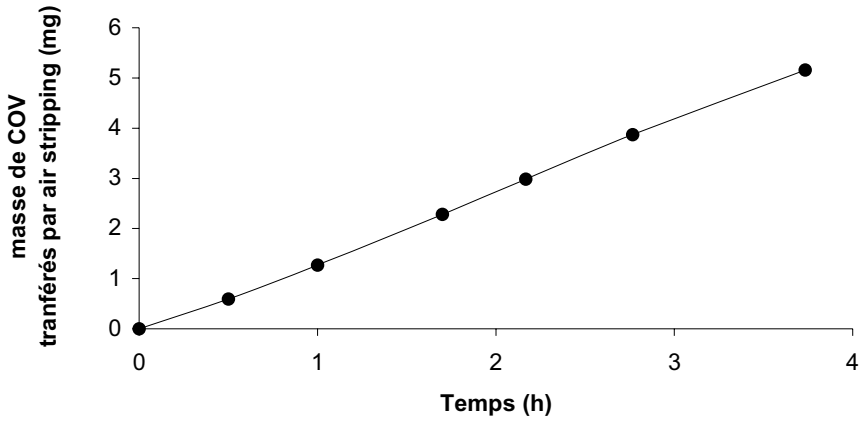



**Figure B-IV-8 : suivi, en fonction du temps, de la masse cumulée des COV extraits de la phase aqueuse et envoyés dans la phase gazeuse par *air stripping***

Sur la figure B-IV-8, on constate qu'il existe une relation quasi-linéaire entre le temps de traitement et la quantité de COV transférés dans la phase gazeuse. Ceci suggère finalement que l'évolution de la concentration en COV n'a que peu d'influence sur la masse de composés transférés qui croît constamment. Ainsi, malgré un indice COV élevé, mesuré dans la phase gazeuse après 4h de traitement (≈ 80 ppmv), seuls 5 mg au total ont finalement été extrait de la phase aqueuse pendant cette même période. De plus, seuls 30% de ces 5 mg correspondent à la part des composés les plus lourds[*] soit environ 1,5 mg. Les 3,5 mg restants proviennent de COV dissous dans l'eau qui après extraction à l'hexane sont élués avant le décane en GC/MS ; ils ne sont donc pas comptabilisés dans le calcul de l'indice hydrocarbure. A noter qu'au bout de 4h de traitement, 16 mg d'hydrocarbures disparaissent de la phase aqueuse ($[HC]_i$ = 32 mg.$L^{-1}$). Ainsi, en vue du respect de la convention MARPOL, moins de 10% de la masse abattue par « photocatalyse + aération diffusée » le sont par *air stripping*. Le reste (14,5 mg) l'est finalement par photocatalyse. Toutes ces précédentes remarques sont résumées sur la figure B-IV-9 ci-dessous.

[*] ceux effectivement concernés par MARPOL et comptant dans le calcul de [HC]

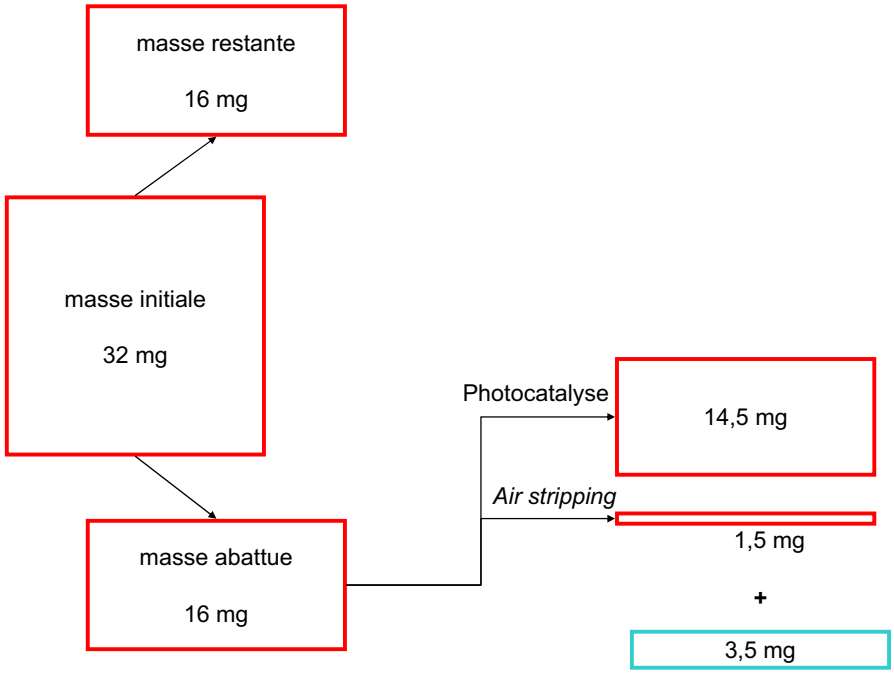



**Figure B-IV-9 : devenir des hydrocarbures de EDC02 après 4h de traitement par photocatalyse à aération diffusée (rouge : composés concernés par MARPOL ; bleu : COV non concernés par MARPOL mais émis dans la phase gazeuse)**

La part « *air stripping* » dans la conversion globale observée des hydrocarbures sera fortement dépendante des propriétés physico-chimiques des composés et sera alors plus importante dans le cas des polluants les plus volatils.

Dans le tableau B-IV-4, on constate qu'après 4h de réaction, 60% de la masse de décane abattue l'est par *air stripping* contre moins de 40% dans le cas du undécane. Cette part est nulle dans le cas d'alcanes linéaires encore plus lourds et donc non transférés dans la phase gazeuse tel que le pentadécane. On remarque également dans le tableau B-IV-4 que conformément à de précédentes observations :

✓ lorsque la photocatalyse est utilisée seule, la conversion est d'autant plus importante que l'alcane linéaire est « léger » (ex : $\tau_{décane}$ = 23% vs. 16% pour le undécane) ;

✓ quand l'aération est diffusée en continue au sein de l'échantillon, l'abattement global (somme de ce qui est transféré et de ce qui est converti) est accru par rapport à un traitement par photocatalyse seule.

Enfin, on note que contrairement au décane très sensible à l'aération, la part de la photocatalyse dans le calcul de l'abattement du undécane est également plus importante

lorsque l'air est apporté (de 16% à 43%) : ceci confirme le fait que l'aération augmente l'efficacité du processus photocatalytique en particulier dans le cas du traitement des hydrocarbures les plus lourds. En effet, en transférant une partie des composés les plus légers de la phase aqueuse vers la phase gazeuse, l'aération favorise l'accès aux sites actifs du $TiO_2$ pour les hydrocarbures les plus lourds en limitant à la fois l'obstruction du photocatalyseur et à terme sa pollution.

| t = 4h | Photocatalyse | Photocatalyse + aération | | |
|---|---|---|---|---|
| | Converti par photocatalyse (%) | Transféré par air-stripping (%) | Converti par photocatalyse (%) | Abattement total (%) |
| decane | 23 | 60 | 24 | 84 |
| undecane | 16 | 38 | 43 | 80 |

**Tableau B-IV-4 : influence de la méthode de dégradation utilisée sur la part de la conversion par photocatalyse dans l'abattement global ; étude du cas du décane et du undécane.**

# Conclusions

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence que l'aération diffusée conférait un avantage évident au traitement par photocatalyse des eaux de cales. Comme attendu, l'apport d'air permet (i) de ne pas être limité en oxygène, partenaire essentiel à l'oxydation photocatalytique - cette limitation apparaissant d'autant plus rapidement que l'échantillon est fortement concentré en composés à oxyder ; (ii) d'éviter la recombinaison des paires électrons-trous photogénérées ; (iii) de transférer dans la phase gazeuse les polluants les plus légers, composés photogénérés et/ou initialement présents, laissant dès lors les sites actifs du photocatalyseur plus accessibles aux composés les plus lourds et finalement visées par MARPOL.

Cependant, bien que les avantages évidents de l'aération diffusée lors de le dégradation par photocatalyse ait été relevée dans le cas des eaux de cales, le transfert dans la phase gazeuse de différents composés plus ou moins volatils par *air stripping*, inhérent à ce type de processus, est un souci qu'il convient de prendre en compte. En effet, que ce soit des BTEX, des éthers, des alcanes, *etc.* tous ces composés émis représentent une pollution non négligeable de la phase gazeuse. Cette pollution non négligeable dans le cas d'un traitement embarqué serait générée dans les cales des navires, c'est-à-dire dans un environnement confiné où le risque toucherait directement les travailleurs. Un traitement en aval est alors à envisager. Une des propositions formulées dans ce travail est l'utilisation d'un réacteur mixte permettant la dégradation « simultanée » par photocatalyse des phases aqueuse et gazeuse. Un projet avec le Laboratoire du Génie des Procédés Catalytiques (UMR5285) est actuellement en cours afin de répondre justement à cette double exigence.

Enfin, un point intéressant à souligner d'un point de vue analytique est l'intérêt que pourrait représenter le phénomène de *air stripping* pour la caractérisation des eaux de cales. En effet, un système *Headspace Trap* pourrait apporter des informations très utiles quant à la nature de l'échantillon. Les composés tels que les BTEX (même s'ils ne sont pas concernés par MARPOL) pourraient de cette façon être suivis aisément durant la dégradation, de même que tous les composés photogénérés (dont les composés polaires) et difficilement extractibles du milieu aqueux. En revanche il serait beaucoup moins aisé d'extraire les hydrocarbures les plus lourds par cette technique qui ne permettrait alors pas de calculer l'indice hydrocarbure.

# CHAPITRE B-V

# Dégradation par photocatalyse d'un composé réfractaire présent dans les EDC : le pentadécane

# Introduction

Dans les deux précédents chapitres, il a été vu que la fraction organique des eaux de cales se composait essentiellement d'alcanes. Il a également été montré qu'un traitement par photocatalyse et *a fortiori* à aération diffusée, permettait un abattement de l'indice hydrocarbure *via* la dégradation des différents constituants organiques. Cependant, quelques limitations sont apparues et notamment celle inhérente aux propriétés intrinsèques des composés. Ainsi, il a été relevé que les alcanes linéaires pouvaient être considérés comme des composés réfractaires au traitement puisque le temps nécessaire pour dégrader 60% de leur charge initiale au sein des eaux de cales était, pour les plus lourds d'entre eux, supérieur à celui de l'indice hydrocarbure [HC] de l'échantillon. Il a ainsi été conclu que les alcanes linéaires, à partir du pentadécane (n-C15), ralentissaient le procédé photocatalytique. D'autres limitations sont également apparues dans ce travail et notamment les problèmes de manque d'oxygène dissous et de transfert des polluants depuis la matrice vers le photocatalyseur.

Nous nous proposons ici d'étudier le mécanisme et la cinétique de dégradation d'un composé réfractaire et modèle des eaux de cales, en l'occurrence le pentadécane. Afin de s'affranchir dans un premier temps des problèmes liés au manque d'oxygène dissous, l'étude a été réalisée en utilisant de l'eau ultra-pure. Les limites de l'étude inhérentes aux phénomènes de transfert de matière vers le photocatalyseur, difficilement contrôlables de par le caractère insoluble et hydrophobe du composé, ont ensuite été contournées par une méthode simple : le dépôt direct du n-C15 sur la surface photocatalytique et le suivi de la dégradation du polluant par extraction du photocatalyseur.

Cette étude a été réalisée afin de compiler un certain nombre de données cinétiques pouvant être utilisées dans le but d'un dimensionnement de réacteur pilote en considérant un polluant réfractaire à la photocatalyse dans une matrice favorable. Pour ce faire, une étude de cinétique intrinsèque, c'est-à-dire dont les paramètres cinétiques sont indépendants de la géométrie du réacteur, est nécessaire. Si l'accès à ces données est parfois difficile, nous nous proposons dans ce chapitre de suivre dans un premier temps les lignes directrices afin d'en proposer les prémices d'un modèle cinétique à parfaire.

# 1. Méthodologie expérimentale

## *1.1. Méthodes de dépôt*

Afin de suivre la dégradation du pentadécane par photocatalyse tout en s'affranchissant des éventuelles contraintes diffusionnelles, il a été proposé de déposer directement le polluant sur le photocatalyseur. Ainsi deux méthodes ont été expérimentées : le dépôt par voie liquide (DVL) et le dépôt par voie gazeuse (DVG).

### 1.1.1. Dépôt par voie liquide (DVL)

Le principe du dépôt par voie liquide est résumé sur la figure B-V-1. Il consiste en une solubilisation d'une quantité $m_{totale}$ de pentadécane dans un solvant (en l'occurrence l'hexane) puis à introduire la solution et le support photocatalytique dans un même ballon mis à l'évaporateur rotatif. La température et la pression sont contrôlées (T = 30°C et P = 200 Torr) de façon à avoir un temps d'évaporation « à sec » constant et reproductible entre chaque expérimentation. Le support « contaminé » est alors utilisé lors d'une dégradation par photocatalyse après en avoir déterminé la masse déposée par différence entre la masse $m_{totale}$ et la masse $m_{ballon}$ récupérée lors du rinçage du ballon à l'hexane (§1.2.).

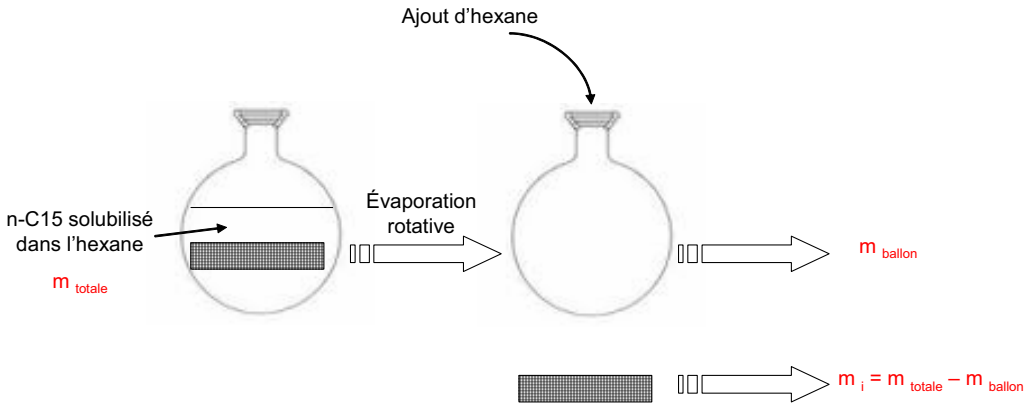



**Figure B-V-1 : schéma explicatif de la méthode de dépôt par voie liquide (DVL).**

Des tests de reproductibilité ont été réalisés comme suit : le support photocatalytique « contaminé » est alors découpé en 8 morceaux de taille identique puis extrait à l'acétate d'éthyle ($V_{solvant}$ = 50 mL ; agitation 1h) pour connaître la quantité $m_i$ présente ; le ballon est quant à lui rincé parallèlement à l'hexane pour récupérer la masse $m_{ballon}$ de n-C15 non déposée. Les résultats montrent qu'en faisant la différence entre $m_{totale}$ et $m_{ballon}$, il est possible de remonter à la masse déposée $m_i$ sur le photocatalyseur avec une erreur inférieure à 10%.

La gamme de masses déposées par cette méthode sur un support photocatalytique de dimensions 15 cm x 6,5 cm s'étend alors de 10 à 126 mg soit des concentrations surfaciques d'environ (100±20) µg.cm$^{-2}$ à (1300±20) µg.cm$^{-2}$.

### 1.1.2. Dépôt par voie gazeuse (DVG)

Le principe de dépôt par voie gazeuse (DVG) repose sur la volatilité du pentadécane. Celui-ci est introduit dans deux flacons bulleurs chauffés dans un bain thermostaté (≈ 80°C). Dans chaque flacon bulleur, un flux d'azote $N_2$ y est alors bullé à 200 mL.min$^{-1}$ et les flux de gaz enrichis en n-C15 sont ensuite envoyés vers une cuve dans laquelle ils entrent puis ressortent en traversant le support photocatalytique qui en adsorbe alors le polluant pendant plusieurs heures (figure B-V-2). Afin d'homogénéiser le dépôt, les deux entrées de gaz sont diamétralement opposées et une pale d'agitation est ajoutée verticalement au centre de la cuve. Le support photocatalytique est ensuite découpé en deux bandelettes de taille égale : une destinée à la détermination de $m_i$ et l'autre à la réaction photocatalytique, les deux présentant une même masse déposée à moins de 15% près. Comme dans le cas du DVL, l'analyse du support est réalisée après extraction à l'acétate d'éthyle.

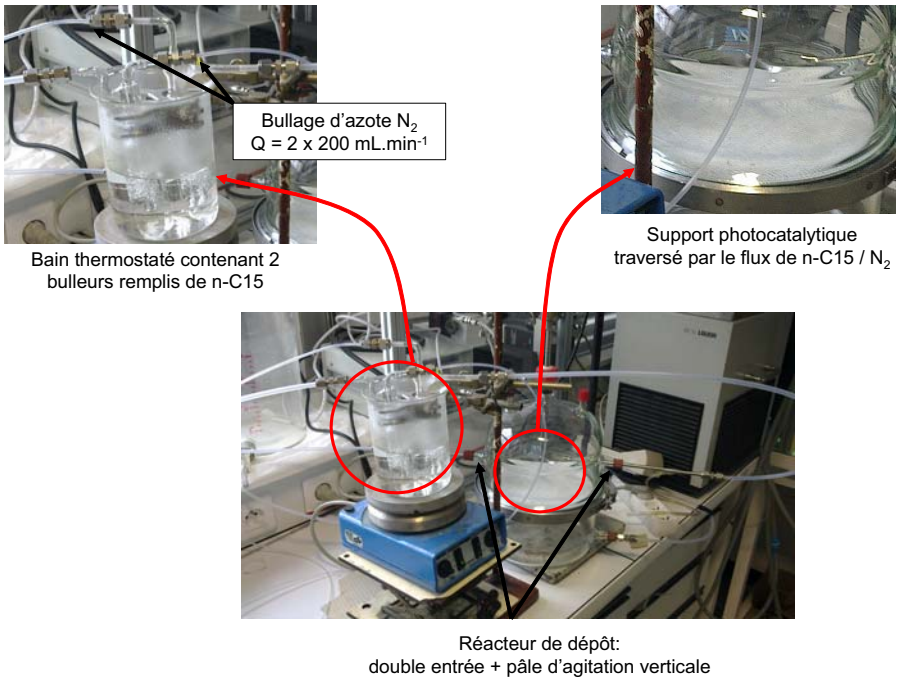



**Figure B-V-2 : description du montage utilisé lors du dépôt par voie gazeuse (DVG).**

La gamme de masses déposées par cette méthode sur un support photocatalytique de dimensions 15 cm x 6,5 cm s'étendait alors de 0,4 à 3,0 mg, soit des concentrations surfaciques d'environ (4±2) $\mu g.cm^{-2}$ à (29±2) $\mu g.cm^{-2}$.

## *1.2. Dégradation photocatalytique*

### 1.2.1. Dégradation photocatalytique du pentadécane

L'étude de la dégradation photocatalytique du pentadécane a été réalisée dans le réacteur décrit dans le chapitre B-III. Le réacteur est une cuve agitée fermée de 1L, avec une lampe HPK plongeante au centre du réacteur. La double enveloppe dans laquelle se trouve la source UV (et permettant son refroidissement) est entourée du support photocatalytique (15 cm x 6,5 cm) préalablement imprégné du pentadécane. Le réacteur est rempli d'eau ultra-pure (18MΩ) puis l'irradiation est déclenchée.

A la fin de la dégradation, le support photocatalytique est récupéré puis extrait à l'acétate d'éthyle[*] : après avoir été découpé en 8 morceaux identiques, celui-ci est plongé dans 50 mL de solvant puis mis sous agitation pendant une heure. La solution contenue dans le réacteur est également extraite pour y déceler éventuellement des traces de pentadécane et/ou de photoproduits relargués. Pour cette opération, deux extractions liquide-liquide étaient réalisées : une première à l'hexane, pour les traces de pentadécane et autres hydrocarbures photogénérés ; la seconde à l'acétate d'éthyle, potentiellement meilleur solvant d'extraction des composés photogénérés polaires. Une dernière étape de concentration par évaporation de solvant était réalisée si nécessaire.

### 1.2.2. Expériences complémentaires

Dans le but de disposer d'informations suffisantes et ainsi proposer un mécanisme réactionnel en accord avec les données cinétiques établies, l'étude de la dégradation d'un photoproduit identifié lors de la dégradation du n-C15, en l'occurrence la pentadécanone, a été réalisée. L'influence de différents stimuli extérieurs tels que l'ajout de NaCl ou encore une

[*] Des extractions du support photocatalytique à l'hexane ont également été réalisées et des résultats similaires ont été obtenus. Cependant, l'utilisation de l'acétate d'éthyle a été privilégiée car ce solvant est plus hydrophile et donc potentiellement meilleur solvant d'extraction des composés polaires photoproduits.

irradiation ultrasonore sur la dégradation par photocatalyse du n-C15 déposé ont également fait l'objet de tests pour en déterminer les éventuelles perspectives.

#### *Dégradation photocatalytique de la pentadécanone*

L'étude de la dégradation par photocatalyse de la pentadécanone a été réalisée afin de comparer sa vitesse réactionnelle et ses photoproduits générés avec les résultats observés dans le cas du pentadécane. La 2-pentadécanone (≥98%, Sigma-Aldrich) puisque solide à température ambiante, était alors déposée par voie liquide (DVL) suivant le même protocole que pour le pentadécane.

#### *Influence de stimuli extérieurs*

Le chlorure de sodium, NaCl, est le sel majoritaire dans la composition des eaux de cales. L'impact positif de ce sel sur la dégradation des hydrocarbures par photocatalyse a été mis en évidence dans un précédent chapitre. Cet effet bénéfique a alors été vérifié dans le cas de la dégradation photocatalytique du pentadécane déposé sur le photocatalyseur (DVG). Pour ce, une masse de 30 g de NaCl a été dissous dans le litre d'eau ultra-pure que contient le réacteur. Les résultats expérimentaux ont ensuite été comparés à ceux obtenus dans le cas d'une eau sans sel.

Enfin, l'influence des ultrasons (20 kHz, 40 W) a été évaluée dans le but d'améliorer l'efficacité du traitement photocatalytique. En effet, il est rapporté dans la littérature des résultats particulièrement intéressants dans le cas du traitement combiné mieux connu sous le nom de sonophotocatalyse (US+UV/$TiO_2$). D'un point de vue sémantique, le n-C15 étant directement déposé sur le support photocatalytique solide, l'application des ultrasons seuls (sans UV) sera dénommé non pas sonolyse mais sonocatalyse (US/$TiO_2$).

### 1.2.3. Suivi analytique

#### *Chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse*

La dégradation du pentadécane a été suivie par chromatographie en phase gazeuse sur un équipement PerkinElmer Clarus 500 couplé à un spectromètre de masse. Les méthodes GC et MS sont résumées dans le tableau B-V-1. Toutes les masses calculées sont données en équivalent pentadécane excepté lorsqu'il s'agit de la pentadécanone (éq. 2-pentadécanone).

| Etapes | Paramètres | Conditions |
|---|---|---|
| Injection | Volume<br>(ratio de split)<br>Température | 0,5 mL (5:1)<br><br>250°C |
| Séparation (**GC**) | Colonne capillaire | HP 5MS (30m x 0,25mm x 0,25mm) |
| | Température | 100°C (3min), 5°C.min$^{-1}$ jusqu'à 180°C puis 15°C.min$^{-1}$ jusqu'à 280°C |
| | gaz vecteur<br>(débit) | He (1 mL.min$^{-1}$) |
| Détection (**MS**) | ionisation<br>Energie des électrons<br>Température de la source | impact électronique<br>70 eV<br>200°C |

**Tableau B-V-1 : méthodes GC-MS pour l'analyse et le suivi de la dégradation du pentadécane et/ou de la pentadécanone.**

### *Chromatographie liquide à haute performance*

La dégradation par photocatalyse étant susceptible de générer en solution des acides organiques, des analyses de la phase aqueuse ont été effectuées par HPLC sur une colonne chromatographique COREGEL 87-H3 (30 cm x 7,8 mm, 9 μm). La phase mobile est une solution aqueuse d'acide sulfurique dont le pH est ajusté à 2 et circulant à un débit de 0,6 mL.min$^{-1}$. Enfin, la détection est effectuée par mesure de l'absorbance à 210 nm.

# 2. Résultats / Discussions

## *2.1. Dégradation du n-C15 par photocatalyse*

### 2.1.1. Analyse de la phase liquide

Les analyses HPLC pour la détection d'acides organiques formés durant la dégradation n'ont pas été concluantes. Seul l'acide malonique est apparu durant chacune des irradiations mais son origine semble provenir de la dégradation du support photocatalytique lui-même. En effet, des analyses de la phase aqueuse pendant l'étape de prétraitement du support Ahlstrom 1048 vierge (sans n-C15) ont révélé que cet acide était également produit (figure B-V-3).

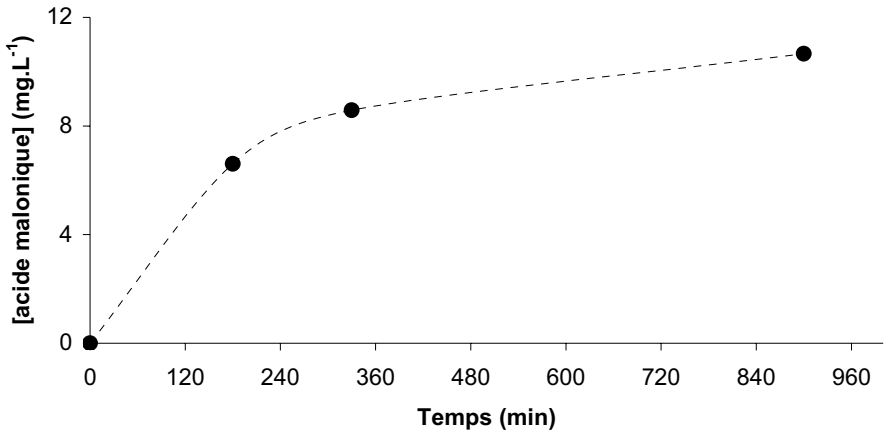



**Figure B-V-3 : mise en évidence de la formation d'acide malonique lors de l'étape de prétraitement du photocatalyseur Ahlstrom 1048.**

Vildozo (Vildozo, 2010) avait déjà remarqué un pareil phénomène avec un photocatalyseur type *$TiO_2$ - fibre cellulosique* pour lequel l'étape de prétraitement (en présence d'humidité) émettait en phase gazeuse jusqu'à 800 ppbv de $CO_2$ et même certaines traces de formaldéhyde ( < 50 ppbv). L'altération du photocatalyseur est un phénomène connu et déjà décrit dans la littérature (Campanella *et al.*, 2005 ; Zalazar *et al.*, 2005 ; Vildozo *et al.*, 2010). Une explication proposée serait la dégradation photocatalytique des fibres de cellulose alors mal enduites de silice protectrice et en contact direct avec certaines particules de $TiO_2$. De toute évidence, l'acide malonique généré ici dans la phase liquide pourrait très bien lors de sa dégradation former des traces de formaldéhyde pour enfin s'oxyder en $CO_2$. Ces observations soulignent en tout cas l'importance de l'étape de prétraitement du support

photocatalytique lors d'une quelconque étude afin de ne pas être perturbé par ce phénomène de vieillissement pouvant ralentir intrinsèquement le procédé.

### 2.1.2. Identification et suivi des photoproduits adsorbés

L'identification et le suivi des photoproduits générés, et restés adsorbés sur le support photocatalytique, ont été réalisés en utilisant les deux types de dépôts (DVL et DVG). Cependant, de par la possibilité de déposer une plus grande quantité de n-C15 sur le photocatalyseur, le dépôt par voie liquide (DVL) a été préféré pour suivre dans le temps la formation et la dégradation de ces photoproduits.

#### *Mise en évidence de la formation de pentadécanone*

L'extraction du support photocatalytique, après concentration par évaporation du solvant a permis de mettre en évidence la formation au cours de la réaction de certains photoproduits dont la pentadécanone (figure B-V-4).

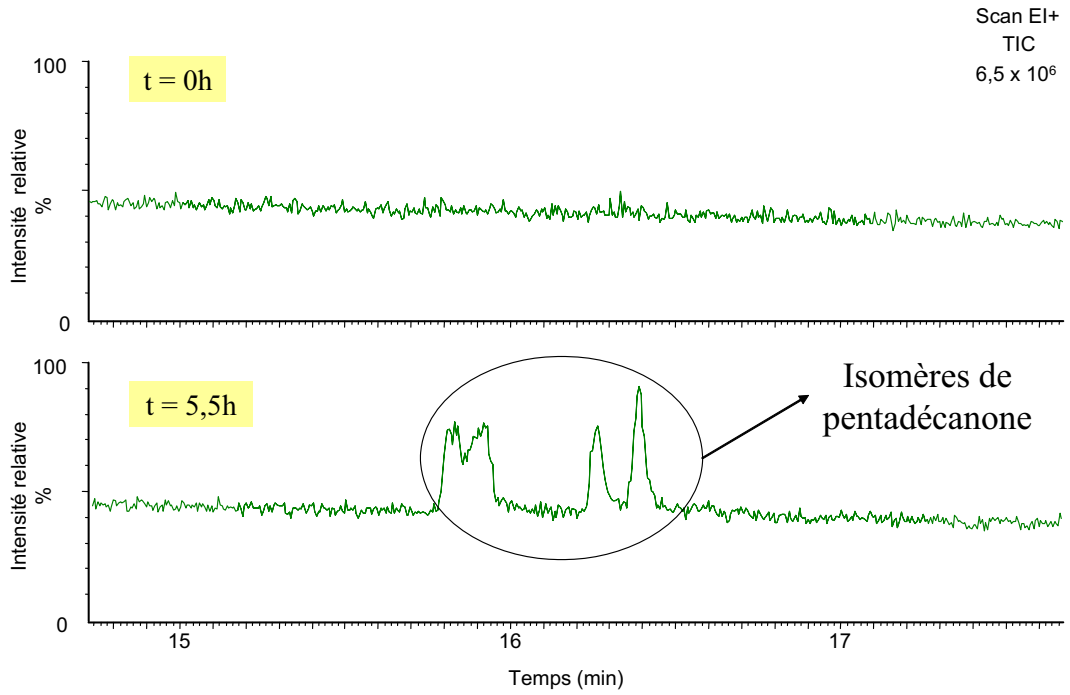



**Figure B-V-4 : mise en évidence de la formation de pentadécanone sur le support photocatalytique après 5,5h d'irradiation UV (n-C15 : mi = 30 µg.cm$^{-2}$)**

Sur la figure B-V-4, on remarque la formation de quatre isomères de la pentadécanone[*], alors uniques photoproduits identifiés après 5,5h (330 min) de dégradation par photocatalyse de n-C15 déposé par voie gazeuse ($m_i$ = 30 µg.cm$^{-2}$).

### *Suivi des photoproduits de la dégradation du n-C15 (DVL)*

Afin de pouvoir suivre la formation de pentadécanone et des éventuels autres photoproduits générés et restant adsorbés sur le support photocatalytique, des dégradations du pentadécane déposé par voie liquide (DVL) ont été réalisées. Les sélectivités reportées alors sur la figure B-V-5 ont été calculées comme suit :

$$\text{Sélectivité}\,(\%) = 100 \times \frac{m_j}{m_{\text{initial}} - m_{\text{final}}} \qquad \textbf{(B-V-4),}$$

où $m_j$ désigne la masse du composé j photoproduit et ($m_{initiale}$ - $m_{finale}$) la masse dégradée de n-C15.

Comme attendu, on remarque sur la figure B-V-5 que la pentadécanone est le photoproduit majoritaire. Ici n'est représenté que l'isomère 2-pentadécanone. Or, comme remarqué sur la figure B-V-4, les 4 isomères détectés sont générés à concentration plus ou moins équivalente. Sur la figure B-V-5, on note que la courbe de ce composé suit par ailleurs l'évolution typique d'un produit primaire. La dérivée à l'instant initiale apparaît positive ce qui laisse suggérer que la formation de pentadécanone apparaît très tôt dans le mécanisme réactionnel. Dans une moindre mesure, la même tendance est remarquable concernant des produits tels que le pentadécanal et le undécanal. En revanche, le dodecane généré très tôt se dégrade relativement rapidement.

[*] La somme des masses des quatre isomères s'élève à 340 ng.cm$^{-2}$.

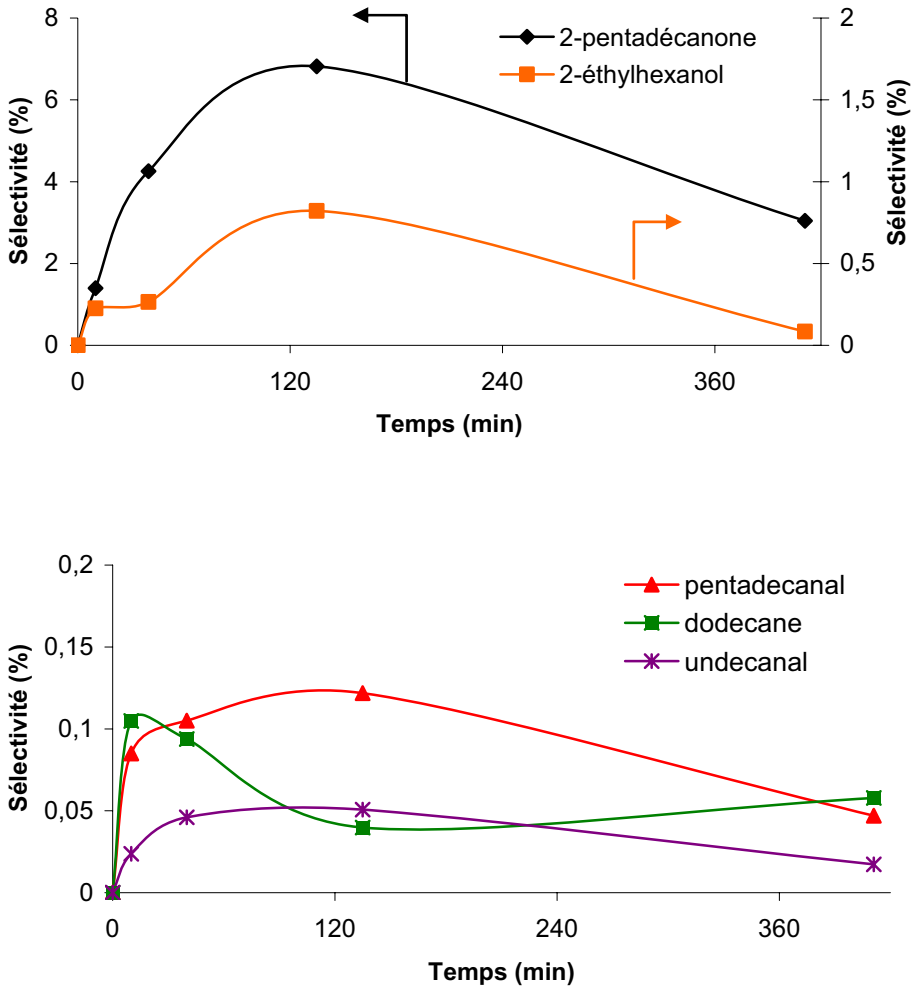



**Figure B-V-5 : évolution de certains photoproduits générés au cours de la dégradation photocatalytique du n-C15.**

Ainsi, après deux heures de dégradation, on note parallèlement une dégradation de la pentadécanone et une production de dodécane ce qu'un processus de décarboxylation (type photo-Kolbe) est en mesure d'expliquer si l'on considère que la pentadécanone s'oxyde auparavant en acide pentadécanoïque. A noter que ce dernier, comme tous les autres dérivés acides des n-alcanes de chaîne hydrocarbonée plus courte, n'a pas été détecté lors de cette étude contrairement à ce qu'avaient pu observer Sturini *et al.* (Sturini *et al.*, 2002) dans le cas de la dégradation du dodécane. En revanche, Pelizzetti *et al.* (Pelizzetti *et al.*, 1990), dans leur étude du dodécane et de ses dérivés oxygénés, ont montré que le dodécanol et l'acide dodécanoïque étaient dégradés environ 100 fois plus rapidement que l'alcane linéaire homologue, suggérant que la concentration de ces dérivés oxygénés dans le milieu est très faible et finalement non quantifiable. Au contraire le $CO_2$ est un produit qui se forme à la même vitesse que celle de la dégradation du dodécane. De même, Minabe *et al.* (Minabe *et*

*al.*, 2000) ont pu observer que la dégradation de l'octadécane déposé sur un film de $TiO_2$ ne générait en phase gazeuse que du $CO_2$. Une analyse IR du film après irradiation ne relevant aucun pic caractéristique de groupe fonctionnel type carbonyle, carboxyl, etc. les auteurs ont également pu conclure que la formation d'intermédiaires était alors relativement faible. Tout ceci permet d'expliquer les faibles sélectivités mesurées dans cette étude. En effet, comme l'ont montré ces différents auteurs, si le $CO_2$ est bien un produit très rapidement formé, alors sa quantification nous aurait permis de boucler le bilan carbone.

Enfin, une interrogation persiste quant à l'origine de la formation du composé 2-éthylhexanol. En effet, rien ne nous empêche de penser que celui-ci puisse provenir non pas de la dégradation du pentadécane mais plutôt des traces encore présentes du solvant de préparation (hexane) et ce bien que (i) d'après Lanin *et al.* l'hexane soit adsorbé sur le $TiO_2$ beaucoup moins fortement qu'un n-alcane plus lourd ($\Delta H = 31$ kJ.mol$^{-1}$ pour l'hexane vs. $\Delta H \approx 70$ kJ.mol$^{-1}$ pour le n-C15[*] ; Lanin *et al.,* 2008) et que (ii) la température d'ébullition de l'hexane ($T_{éb,\ C6}$) soit bien inférieure à celle du pentadécane ($T_{éb,\ C15}$) et favorise son élimination durant l'étape de préparation du dépôt par voie liquide. Des traces d'hexane ont effectivement été détectées lors d'une extraction test du support photocatalytique en utilisant du dichlorométhane.

### 2.1.3. Etude cinétique (DVG)

Le dépôt par voie liquide ne permettant pas d'avoir une surface uniquement recouverte de pentadécane puisque des traces d'hexane sont toujours adsorbées après l'étape d'évaporation, le mode DVG (dépôt par voie gazeuse) a donc été préféré pour l'étude de la cinétique de dégradation du pentadécane.

#### *Influence de la masse déposée sur la vitesse moyenne $r_{1h}$*

La vitesse moyenne $r_{1h}$ (en ng.cm$^{-2}$.min$^{-1}$) mesurée après $\Delta t = 60$ minutes de réaction est définie selon :

[*] Les auteurs ont mis en évidence que dans le cas des alcanes linéaires la chaleur d'adsorption augmentait linéairement avec le nombre de carbone.

$$r_{1h} = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m_i - m_f}{60} \qquad \textbf{(B-V-1)}$$

où $m_i$ et $m_f$ désignent respectivement les masses initiale et finale de réaction.

La conversion relevée au bout d'une heure de réaction n'est alors dans chaque cas que de (10±4) % si bien que l'on pourra considérer que la vitesse mesurée est assimilable à la vitesse initiale de réaction : $r_{1h} = r_i$. La figure B-V-6 reporte les différentes vitesses mesurées après une heure de réaction en fonction de la masse initiale. Une relation linéaire apparaît entre ces deux paramètres avec une constante de pseudo premier ordre de 0,002 $min^{-1}$.

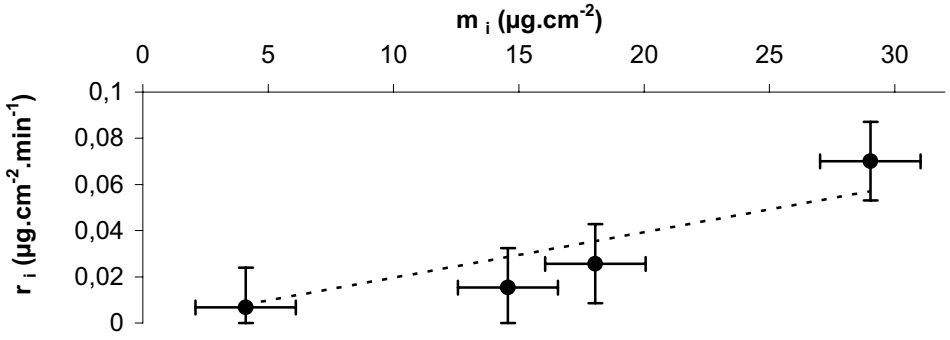



**Figure B-V-6 : représentation de la vitesse de dégradation en fonction de la masse initiale de pentadécane (DVG) k=0,002 $min^{-1}$ ; $R^2$=0,8.**

Il est souvent reporté dans la littérature que lors d'une réaction photocatalytique, une relation linéaire existe entre l'inverse de la vitesse initiale et l'inverse de la concentration (masse) initiale suivant une loi de type Langmuir-Hinshelwood où la vitesse r peut s'écrire :

$$r = \frac{A \times B \times m}{1 + B \times m} \qquad \textbf{(B-V-2)}$$

Ainsi, les données de la figure B-V-6 ont été retraitées et les résultats reportés sur la figure B-V-7.

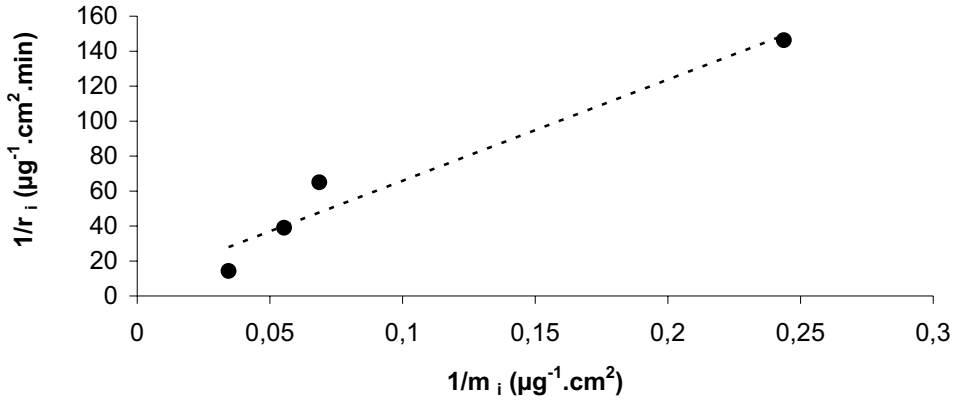



**Figure B-V-7 : linéarisation des résultats cinétiques expérimentaux suivant une loi de vitesse de type Langmuir-Hinshelwood y = 600x + 8 ($R^2$=0,95)**

Une linéarisation de ce type est mieux corrélée avec les points expérimentaux ($R^2$=0,95 vs $R^2$=0,8) même si les erreurs types calculées sur la pente, a, et l'ordonnée à l'origine, b, sont élevées : a = (600±100) min et b = (8±20) $\mu g^{-1}.cm^2.min$. Il est toutefois possible d'écrire :

$$\frac{1}{r_i} = a \times \frac{1}{m_i} + b \qquad \textbf{(B-V-3)}$$

$$\Leftrightarrow \qquad r_i = \frac{m_i}{a + b \times m_i} = \frac{\frac{1}{a} \times m_i}{1 + \frac{b}{a} \times m_i} = \frac{\frac{1}{b} \times \frac{b}{a} \times m_i}{1 + \frac{b}{a} \times m_i} \qquad \textbf{(B-V-4)}$$

ce qui revient alors à :

$$r_i = \frac{A \times B \times m_i}{1 + B \times m_i} \qquad \textbf{(B-V-5)}$$

où A = 1/b = 1/8 = 0,1 $\mu g.cm^{-2}.min^{-1}$ (analogue à k de L-H)

et B = b/a = 8/600 = 0,01 $\mu g^{-1}.cm^2$ (analogue à K de L-H).

A noter que B x $m_i$ < 1. Il est alors possible de faire l'approximation d'une cinétique de premier ordre pour laquelle on détermine, à partir de l'équation (B-V-5), la constante de pseudo premier ordre k tel que : k=A x B = (1/b x b/a) = 1/a = 0,002 $min^{-1}$. On retrouve ainsi la constante définie à partir de la figure B-V-6. Une cinétique d'ordre 1 peut donc être une approximation raisonnable dans les conditions initiales (conversion ≈ 10%).

### *Suivi de la conversion*

Dans cette étude, puisqu'il est difficile de déposer une même masse à chaque dégradation et que 4 $\mu g.cm^{-2} < m_i < 30\ \mu g.cm^{-2}$, on peut écrire l'inégalité suivante :

$$0 < B \times m_i < 1 \qquad \textbf{(B-V-6).}$$

L'équation (B-V-5) conduit alors à :

$$\Leftrightarrow \qquad \frac{A \times B}{2} \times m_i < r < A \times B \times m_i \qquad \textbf{(B-V-7).}$$

En définissant la conversion $\tau$ à partir de la vitesse moyenne, on écrit :

$$\tau = \frac{m_i - m}{m_i} = \frac{\Delta t \times r}{m_i} \qquad \textbf{(B-V-8),}$$

et l'équation (B-V-7) devient :

$$\frac{A \times B}{2} \times \Delta t < \tau < A \times B \times \Delta t \qquad \textbf{(B-V-9).}$$

La figure B-V-8 présente les conversions expérimentales mesurées en fonction du temps de réaction ($\Delta t = t - t_i = t - 0 = t$). La zone hachurée en rouge représente les limites de la conversion fixées par l'équation (B-V-9) où A et B ont été définis précédemment aux conditions initiales. En trait plein noir est modélisée la conversion en appliquant une loi cinétique de pseudo ordre 1. On constate alors que ce modèle de pseudo ordre 1 est une bonne approximation pour les faibles conversions. En revanche, au-delà de 480 min (8h), la conversion mesurée est même en deçà de la limite inférieure définie dans l'équation (B-V-9). De plus, la constante de vitesse mesurée (0,0012 $min^{-1}$) est inférieure à celle déterminée précédemment (A x B = 0,002 $min^{-1}$) : au-delà de 10% de conversion, il devient difficile de prédire exactement la vitesse de réaction à partir des paramètres A et B déterminés à partir des vitesses initiales. Plusieurs explications peuvent alors être formulées : (i) la surface du photocatalyseur devient de plus en plus hydrophile au fil de la réaction photocatalytique (Yates, 2009) et le n-C15 hydrophobe à la surface du support peine alors à se mouvoir jusqu'au $TiO_2$ pour s'y adsorber ; (ii) certains photoproduits générés s'adsorbent sur les mêmes sites que le n-C15, entraînant une compétition d'adsorption voire un empoisonnement du photocatalyseur. Quoi qu'il en soit, il devient alors difficile de ne modéliser le processus qu'à partir de l'équation (B-V-5) et pire encore par un simple premier ordre cinétique.

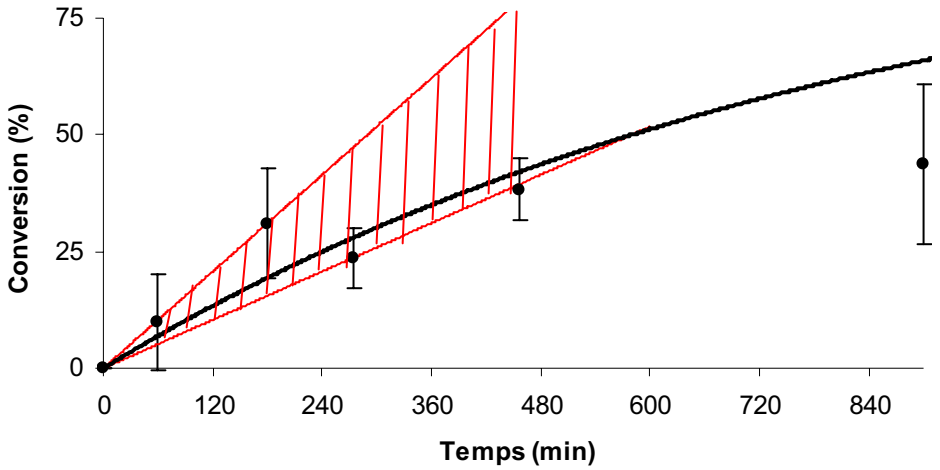



**Figure B-V-8 : suivi de la conversion en fonction du temps de réaction k=0,0012 min$^{-1}$.**

## 2.2. *Influence de stimuli extérieurs*

### 2.2.1. Présence de chlorure de sodium dissous

La figure B-V-9 compare les conversions mesurées en fonction du temps de traitement du pentadécane (DVG) par photocatalyse lors de la présence ou non de chlorure de sodium (30 g.L$^{-1}$). Comme attendu, le traitement y apparaît plus efficace avec une constante cinétique de pseudo premier ordre près de 3 fois supérieure (33 x 10$^{-4}$ min$^{-1}$ *vs.* 12 x 10$^{-4}$ min$^{-1}$).

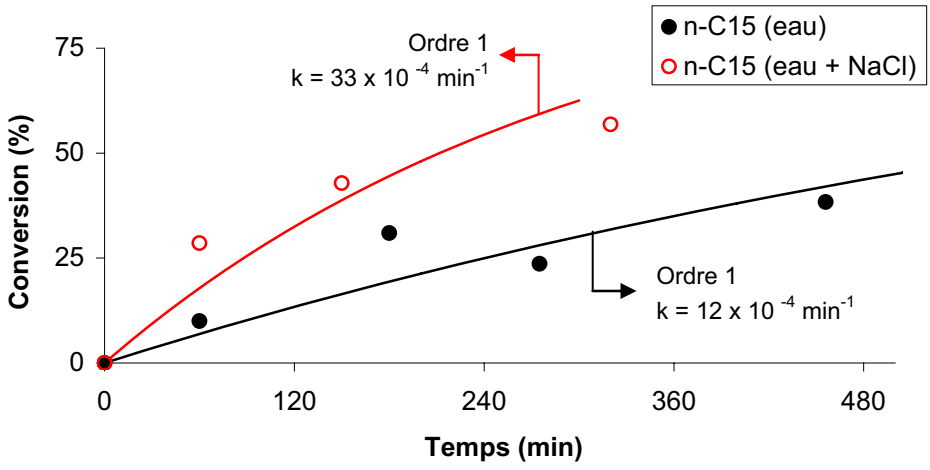



**Figure B-V-9 : influence de NaCl sur la dégradation photocatalytique du n-C15 (DVG).**

Il semble donc bien que le chlorure de sodium favorise la dégradation par photocatalyse des alcanes, que ceux-ci soient en solution sous la forme d'émulsions (Chapitre B-III) ou bien directement déposés sur le photocatalyseur.

### 2.2.2. Influence des US : sonocatalyse et sonophotocatalyse

L'influence des ultrasons US sur la dégradation du n-C15 déposé par voie liquide a été évaluée en mesurant les conversions alors atteintes après 75 min dans chacun des 3 cas suivants : $UV/TiO_2$ (photocatalyse), $US/TiO_2$ (sonocatalyse) et $UV+US/TiO_2$ (sonophotocatalyse). Chaque fois, une même masse (± 5%) a alors été déposée et les résultats sont reportés dans le tableau B-V-2.

| | $UV/TiO_2$ | $US/TiO_2$ | $UV+US/TiO_2$ |
|---|---|---|---|
| $m_i$ ($\mu g.cm^{-2}$) | 327 | 343 | 313 |
| $m_f$ ($\mu g.cm^{-2}$) | 138 | 116 | 67 |
| $m_{phase\ liquide}$ (mg) | 1 | 3 | 3 |
| conversion $\tau$ (%) | 55 | 57 | 70 |
| Gain ($\%_{UV/TiO2}$) | | 3 | 27 |
| Synergie (%) | | 63 | |

**Tableau B-V-2 : influence des ultrasons sur la dégradation photocatalytique du n-C15 (DVL).**

On remarque sur le tableau B-V-2 que l'application des ultrasons US (20kHz – 40W) lors du traitement photocatalytique permet d'augmenter la conversion de 27%. Cependant, la sonocatalyse semble aussi être une méthode particulièrement efficace dans le cadre de la dégradation du n-C15 ($\tau$ = 57%). Il est en effet mentionné dans la littérature que *via* un mécanisme radicalaire propre aux réactions de type pyrolytique (*Rice Chain Mechanism*), les ultrasons permettent de dégrader des alcanes tels que le décane (Suslick *et al.*, 1983) ou le dodécane (Price *et al., 1995)*. De ce fait, si le recours au traitement combiné semble apporter un gain d'efficacité, il convient de préciser si ce gain est alors dû à un effet synergique. La synergie (ou au contraire, l'antagonisme) du traitement combiné a ainsi été évaluée *via* le calcul du facteur S(%) dont la formule est inspirée de celle que l'on trouve dans la littérature (Torres *et al.,* 2008, Mohajerani et al., 2010) :

$$S\% = 100 \times \frac{\tau_{UV+US/TiO_2}}{\tau_{UV/TiO_2} + \tau_{US/TiO_2}} \qquad \textbf{(B-V-10).}$$

On constate sur le tableau B-V-2 que la valeur est inférieure à 100% (63%). Ce résultat indique qu'il n'existe pas de synergie entre les deux techniques (photocatalyse / sonocatalyse) malgré le fait que les ultrasons entraînent une augmentation de la conversion.

On remarque par ailleurs qu'après 75 minutes de traitement, une quantité de n-C15 trois fois supérieure se retrouve en solution lorsque les US sont utilisés (3 mg *vs* 1 mg en UV/$TiO_2$). Cette observation laisse alors supposer que la part du procédé photocatalytique dans le traitement combiné diminue et perd de son efficacité par désorption induite. Il en découle un effet antagoniste, matérialisé par une conversion par sonophotocatalyse inférieure à la somme des conversions observées lors des dégradations par sonocatalyse (US/$TiO_2$) et photocatalyse (UV/$TiO_2$). Une autre explication avait été proposée : il avait été suggéré que les ultrasons entraînaient un décrochage des particules de $TiO_2$ qui se retrouvaient dès lors en solution. Cette hypothèse n'a cependant pas été confirmée par les analyses chimiques ICP-AES* qui n'ont pas montré de différences significatives de composition du support photocatalyseur (% de titane) avant et après application des ultrasons.

Enfin, la géométrie du réacteur utilisé ici a pu être un frein à l'étude du traitement combiné. En effet, les résultats ont été finalement peu satisfaisants puisque la sonde (i) ne plongeait qu'en partie dans le réacteur, (ii) était à une distance fixe et relativement éloignée du photocatalyseur (≈ 2 cm), (iii) ne pouvait pas irradier la partie du photocatalyseur diamétralement opposée. En revanche, le fait d'observer une augmentation de la conversion est plutôt prometteur et le recours aux ultrasons pourrait alors être envisagé simplement dans le but de nettoyer la surface en les appliquant ponctuellement et à intervalle de temps régulier.

## *2.3. Etude d'un photoproduit primaire : la pentadécanone*

L'étude de la dégradation de la pentadécanone a été réalisée dans le but de détecter les photoproduits issus de la dégradation de ce composé, lui-même photoproduit de la dégradation photocatalytique du pentadécane. Cette étude nous a en effet semblé importante notamment d'un point de vue compréhension du mécanisme de dégradation du n-C15.

* *inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry*

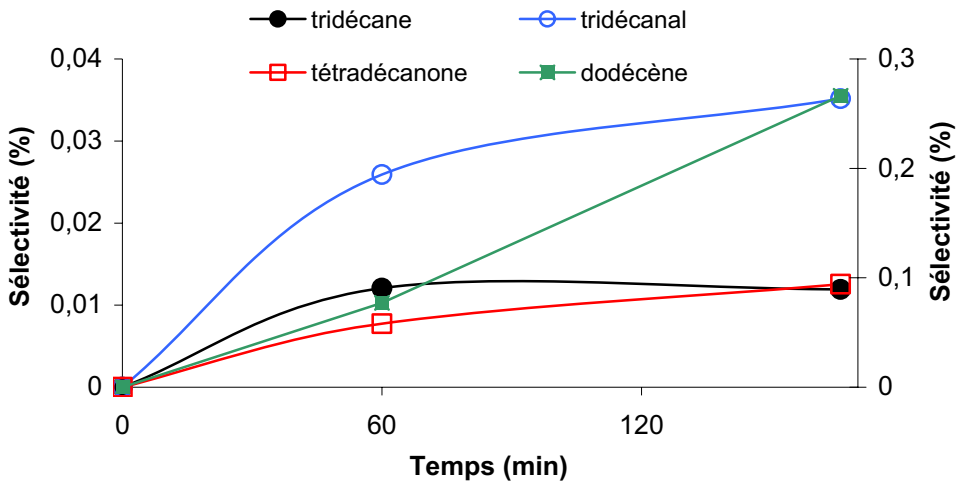



**Figure B-V-10 : évolution de la concentration de certains photoproduits issus de la dégradation photocatalytique de la pentadécanone (DVL)**

Sur la figure B-V-10 on observe la formation de dodécène comme étant le photoproduit majoritaire. Il est remarquable par ailleurs que sa concentration semble augmenter linéairement sans montrer de point d'inflexion. Si l'on compare avec les photoproduits observés lors de la dégradation du pentadécane, la réaction génère des composés similaires à savoir aldéhydes, cétones et alcanes linéaires. Seul le dodécène apparaît comme un composé particulier. Celui-ci proviendrait d'après Blake et Griffin (Blake et Griffin, 1988) de la déshydratation de l'alcool homologue, à savoir dans notre cas du dodécanol. Cette explication de l'origine des alcènes produits lors d'un traitement photocatalytique a été confirmée par Guillard *et al.* (Guillard *et al.,* 2002) lors de leur étude de l'octanol. Bien que le dodécanol n'ait pas été détecté ici, son hypothétique formation ne serait pas surprenante et ce composé, très rapidement dégradé, serait alors généré par attaque du radical hydroxyle après abstraction d'un atome d'hydrogène du tridécane.

Enfin, bien que les deux composés (pentadécane et pentadécanone) aient été déposés de la même façon (DVL), les conversions mesurées dans chaque cas sont bien différentes : pour une même masse initiale ($m_{initial}$ = 430 µg.cm$^{-2}$), 58% de la pentadécanone est dégradé en seulement 1h alors que 3h ne sont pas suffisantes pour dégrader 50% du pentadécane (tableau B-V-3). Dans le cas du pentadécane une fine couche huileuse hydrophobe se forme sur le support du photocatalyseur. Une fois le processus de dégradation par photocatalyse démarré, la surface du $TiO_2$ devient de plus en plus hydrophile ce qui en limite l'adsorption du n-C15 et donc ralentit la vitesse. En revanche, la pentadécanone beaucoup plus soluble dans l'eau que le pentadécane (470µg.L$^{-1}$ *vs.* « insoluble » à 25°C) et plus hydrophile, sera

moins affectée par l'hydrophilisation induite du photocatalyseur et sera davantage convertie et ce même en un temps plus court (tableau B-V-3).

| | temps (h) | Conversion (%) |
|---|---|---|
| pentadécane | 3 | 45 |
| pentadécanone | 1 | 58 |

**Tableau B-V-3 : comparaison des conversions de pentadécane et pentadécanone ($m_i$ = 430 µg.cm$^{-2}$).**

Ce résultat confirme ce qui en était attendu à savoir que la dégradation des photoproduits oxygénés issus de l'oxydation photocatalytique du pentadécane, est beaucoup plus rapide que celle du réactif initial. Cette remarque permet alors d'expliquer pourquoi la détection de ces composés n'est pas aisée : leur accumulation dans le milieu est quasi nulle.

# 3. Mécanismes réactionnels et considérations cinétiques

## *3.1. Dégradation du n-C15 par photocatalyse*

### 3.1.1. Mécanisme réactionnel

Nous nous proposons ici de présenter un mécanisme réactionnel permettant d'établir une loi de vitesse en accord avec les résultats expérimentaux. Pour rappel, la dégradation du n-C15 déposé par voie gazeuse (DVG) se déroulait à une vitesse moyenne mesurée à $\tau = 10\%$ (*i.e.* vitesse initiale) suivant une loi cinétique de type Langmuir-Hinshelwood. Il avait également été souligné que la vitesse diminuait lorsque la conversion augmentait. Le mécanisme proposé est résumé à travers les équations / formules (B-V-13) à (B-V-20) ci-dessous.

| | | |
|---|---|---|
| $TiO_2 + h\nu \xrightarrow{r_g} e^- + h^+$ | $r_g$ | **(B-V-13)** |
| $e^- + h^+ \xrightarrow{k2}$ recombinaison + chaleur | $r_2 = k_2 \times [e^-] \times [h^+]$ | **(B-V-14)** |
| $e^- + O_2 \xrightarrow{k3} O_2^{\bullet -} \xrightarrow{H^+} HO_2^{\bullet}$ | $r_3 = k_3 \times [e^-] \times [O_2]$ | **(B-V-15)** |
| $h^+ + RH \xrightarrow{k4} RH^{+\bullet}$ | $r_4 = k_4 \times [h^+] \times [RH]$ | **(B-V-16)** |
| $h^+ + H_2O \xrightarrow{k5} OH^{\bullet} + H^+$ | $r_5 = k_5 \times [h^+] \times [H_2O]$ | **(B-V-17)** |
| $RH + OH^{\bullet} \xrightarrow{k6} R^{\bullet} + H_2O$ | $r_6 = k_6 \times [RH] \times [OH^{\bullet}]$ | **(B-V-18)** |
| $h^+ + YH \xrightarrow{k7} YH^{+\bullet}$ | $r_7 = k_7 \times [h^+] \times [YH]$ | **(B-V-19)** |
| $YH + OH^{\bullet} \xrightarrow{k8} Y^{\bullet} + H_2O$ | $r_8 = k_8 \times [YH] \times [OH^{\bullet}]$ | **(B-V-20)** |

Une fois irradié à une longueur d'onde adéquate ($\lambda$<390 nm), le photocatalyseur génère à une vitesse $r_g$ des paires électrons-trous (B-V-13). Bien qu'une recombinaison de ces dernières ait lieu (B-V-14), les paires électrons-trous photogénérées réagissent alors avec les espèces adsorbées à la surface (réactions d'oxydo-réduction). Parallèlement, certaines espèces adsorbées sont directement oxydées par les trous : (i) le pentadécane, noté RH, est oxydé en $RH^{+\bullet}$ (vitesse : $r_4$), (ii) l'eau forme les radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$, (vitesse : $r_5$) et (iii) l'espèce notée YH s'oxyde en $YH^{+\bullet}$ (vitesse : $r_7$). A noter que l'espèce YH peut tout aussi bien représenter un photoproduit primaire et s'accumulant suffisamment pour affecter la disponibilité des $h^+$ (ex : la pentadécanone), qu'une « impureté » du photocatalyseur (cf. dégradation de cellulose décelée par HPLC). Les électrons quant à eux réagissent préférentiellement avec l'oxygène $O_2$ pour former l'espèce radicalaire $O_2^{\bullet -}$ (vitesse : $r_3$). L'oxydation de RH et de YH peut également se produire par attaque du radical hydroxyle *via* l'abstraction d'un atome d'hydrogène (vitesses $r_6$ et $r_8$ respectivement). Une fois oxydé en $R^{\bullet}$

et/ou $RH^{+\bullet}$ (dont la vitesse est quantifiable simplement par mesure de l'abattement du n-C15), le pentadécane poursuit son oxydation jusqu'à minéralisation *via* les différentes espèces radicalaires oxydantes générées en surface.

### 3.1.2. Principe de l'état stationnaire

Le principe de l'état stationnaire (P.E.S.) a été appliqué aux espèces $h^+$, $e^-$ et $OH^\bullet$. Dès que le photocatalyseur est soumis aux UV, ces espèces réagissent en effet très rapidement avec leur environnement et leur accumulation dans le milieu peut alors être considérée comme nulle :

$$\frac{d[h^+]}{dt} = r_g - r_2 - r_4 - r_5 - r_7 = 0 \qquad \textbf{(B-V-21)}$$

$$\frac{d[e^-]}{dt} = r_g - r_2 - r_3 = 0 \qquad \textbf{(B-V-22)}$$

$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = r_5 - r_6 - r_8 = 0 \qquad \textbf{(B-V-23)}$$

En égalisant les équations (B-V-21) et (B-V-22), on obtient :

$$r_3 = r_4 + r_5 + r_7 \qquad \textbf{(B-V-24)}$$

$$\Leftrightarrow \qquad [e^-] = \frac{[h^+] \times \left(k_4 \times [RH] + k_5 \times [H_2O] + k_7 \times [YH]\right)}{k_3 \times [O_2]} \qquad \textbf{(B-V-25)}$$

Or, à partir de l'équation (B-V-22) il est aussi possible d'écrire :

$$[e^-] = \frac{r_g}{\left(k_2 \times [h^+] + k_3 \times [O_2]\right)} \qquad \textbf{(B-V-26)}$$

En égalisant les équations (B-V-25) et (B-V-26), on obtient ainsi une équation du second degré à une inconnue dont la solution est :

$$[h^+] = \frac{b \times \left( -1 + \sqrt{\left(1 - \frac{4 \times a \times c}{b^2}\right)} \right)}{2 \times a} \qquad \textbf{(B-V-27)}$$

avec :
$$\begin{cases} a = k_2 (k_5 \times [H_2O] + k_4 \times [RH] + k_7 \times [YH]) \\ b = k_3 \times [O_2] \times (k_4 \times [RH] + k_5 \times [H_2O] + k_7 \times [YH]) \\ c = -r_g \times k_3 \times [O_2] \end{cases}$$

Enfin, d'après l'équation (B-V-23), il est possible de déterminer la concentration en radicaux hydroxyles :

$$[OH^\bullet] = \frac{k_5 \times [H_2O]}{k_6 \times [RH] + k_8 \times [YH]} \times [h^+] \quad \textbf{(B-V-28).}$$

### 3.1.3. Loi cinétique

#### *Equation de vitesse : formule générale*

D'après le mécanisme réactionnel décrit ci-dessus, la loi de vitesse décrivant la dégradation du pentadécane par photocatalyse s'écrit :

$$r = -\frac{d[RH]}{dt} = r_4 + r_6 = k_4 \times [RH] \times [h^+] + k_6 \times [RH] \times [OH^\bullet] \quad \textbf{(B-V-29)}$$

soit lorsque l'on remplace les termes [$h^+$] et [$OH^\bullet$] par leur formule déterminée précédemment :

$$r = [RH] \times \frac{b \times \left( -1 + \sqrt{\left( 1 - \frac{4 \times a \times c}{b^2} \right)} \right)}{2 \times a} \times \left( k_4 + k_6 \times \frac{k_5 \times [H_2O]}{k_6 \times [RH] + k_8 \times [YH]} \right) \quad \textbf{(B-V-30)}$$

où a, b et c ont été définis dans l'équation (B-V-27).

#### *Equation de vitesse simplifiée (DVG)*

En mode DVG, le pentadécane est susceptible d'être présent conjointement avec quelques molécules d'eau adsorbées sur la surface du photocatalyseur, celui-ci ne subissant aucun prétraitement pouvant les en chasser. De plus, et étant donné que la quantité de pentadécane hydrophobe est par cette voie de dépôt très faible, le photocatalyseur une fois immergé dans le réacteur peut alors à nouveau subir une hydratation de la surface. Ainsi, la probabilité pour le pentadécane (*idem* pour YH) de subir une oxydation directe par les trous photogénérés est négligeable (réactions 4 et 7) par rapport aux molécules d'eau (réaction 5) (Almquist et Biswas, 2001). D'où :

$$r = -\frac{d[RH]}{dt} = r_6 = k_6 \times [RH] \times [OH^\bullet]$$

et $\begin{cases} a = k_2 \times k_5 \times [H_2O] \\ b = k_3 \times [O_2] \times k_5 \times [H_2O] \\ c = -r_g \times k_3 \times [O_2] \end{cases}$.

On obtient alors :

$$r = [RH] \times \frac{k_3 \times [O_2] \times \left( -1 + \sqrt{\left( 1 + \frac{4 \times k_2 \times r_g}{k_3 \times [O_2] \times k_5 \times [H_2O]} \right)} \right)}{2 \times k_2} \times \frac{k_6 \times k_5 \times [H_2O]}{k_6 \times [RH] + k_8 \times [YH]}.$$

Concernant le composé YH, certaines approximations peuvent être faites dans le cas du mode DVG : (i) s'il s'agit de la cellulose, on considèrera que la perte des radicaux hydroxyles par cette voie atteint rapidement un état stationnaire (Almquist et Biswas, 2001) ; (ii) s'il s'agit d'un photoproduit s'accumulant dans le milieu alors en considérant la vitesse initiale, cette accumulation tendra vers zéro et donc [YH] sera considérée comme constante. De même, les concentrations en molécules d'eau et d'oxygène adsorbées sur la surface pourront être considérées comme constantes (Satuf *et al.*, 2008).

En posant $\begin{cases} \alpha = \dfrac{k_3 \times [O_2] \times \left( -1 + \sqrt{\left( 1 + \dfrac{4 \times k_2 \times r_g}{k_3 \times [O_2] \times k_5 \times [H_2O]} \right)} \right)}{2 \times k_2} \\ \beta = k_6 \times k_5 \times [H_2O] \\ \delta = k_8 \times [YH] \end{cases}$

la loi de vitesse s'écrit alors :

$$r = [RH] \times \alpha \times \frac{\beta}{k_6 \times [RH] + \delta}$$

$$\Leftrightarrow \quad r = \frac{\alpha \times \beta}{\delta} \times \frac{[RH]}{\frac{k_6}{\delta} \times [RH] + 1}$$

$$\Leftrightarrow \quad r = \frac{\alpha \times \beta}{k_6} \times \frac{k_6}{\delta} \times \frac{[RH]}{\frac{k_6}{\delta} \times [RH] + 1}$$

soit :

$$\boxed{r = \frac{A \times B \times [RH]}{B \times [RH] + 1}} \qquad \textbf{(B-V-31),}$$

avec : $\begin{cases} A = \dfrac{\alpha \times \beta}{k_6} \\ B = \dfrac{k_6}{\delta} \end{cases}$

### *Discussion*

Dans la loi cinétique proposée ici, la concentration en molécules d'oxygène adsorbées a été considérée comme constante. Si cette hypothèse est relativement évidente dans le cas du mode DVG puisque l'agitation apporte régulièrement l'oxygène dissous de l'eau ultra-pure vers la surface du photocatalyseur, il n'en est pas de même pour le mode DVL. En effet, certaines limitations peuvent apparaître compte tenu du fait qu'une couche huileuse peut faire écran, entraînant dès lors des problèmes de diffusion. Cette remarque légitime à nouveau le choix du mode DVG pour l'étude cinétique de la dégradation du pentadécane par photocatalyse.

Concernant la vitesse $r_g$ de production des paires électrons-trous, celle-ci est directement reliée au paramètre cinétique A : les constantes cinétiques sont dépendantes du flux lumineux ce qui ne correspond pas à un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Enfin, au rendement quantique Φ près, $r_g$ est directement proportionnelle au flux de photons P effectivement (et efficacement) adsorbés par le photocatalyseur tel que :

$$r_g = \phi \times \int P.dS \qquad \textbf{(B-V-32).}$$

Le rendement quantique se définit alors comme le rapport entre le nombre de paires électrons-trous effectivement formées et le nombre de photons émis qui sont soit absorbés par le matériau, soit réfléchis. Le milieu, et notamment certains composés présents (pentadécanone, *etc.)*, peut également absorber une partie du rayonnement. En considérant (i) uniquement la longueur d'onde émise à 365 nm par la lampe HPK, (ii) une proportion de lumière absorbée « efficacement » par le photocatalyseur de 100% (soit aucun photon réfléchi ni absorbé par le milieu et chaque photon générant une paire électron-trou… *i.e.* Φ=1), (iii) une puissance lumineuse moyenne de 13 $mW.cm^{-2}$ (figure B-I-4), on a :

$$r_g = 3 \times 10^{18} \text{ paires } \left\{ e^- / h^+ \right\}.s^{-1} \qquad \textbf{(B-V-33).}$$

A noter que $r_g$ est constante, excepté dans le cas où le photocatalyseur subit une détérioration qui diminue alors le rendement quantique ou si une variation de l'intensité lumineuse émise a lieu.

### 3.1.4. Impact du chlorure de sodium dissous

#### *Impact des anions Cl⁻ dans la littérature*

D'après la littérature, les ions chlorures peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles et les trous photogénérés, limitant de fait l'oxydation du substrat à dégrader :

$$Cl^- + OH^\bullet \longrightarrow Cl^\bullet + OH^- \qquad \textbf{(B-V-34)}^*$$
$$Cl^- + h^+ \longrightarrow Cl^\bullet \xrightarrow{Cl^-} Cl_2^{\bullet -}$$

En revanche, ici, dans l'étude du pentadécane directement déposé sur le photocatalyseur (DVG), la vitesse de la réaction a été accrue lors de l'ajout de chlorure de sodium (30 $g.L^{-1}$). Aucun photoproduit chloré n'a par ailleurs été détecté, si bien qu'une oxydation par le radical $Cl_2^{\bullet -}$ est à exclure ; d'autant plus que son potentiel d'oxydation est bien inférieur à celui de $OH^\bullet$ et ne pourrait expliquer une telle augmentation de la vitesse (pour rappel, la constante de vitesse de pseudo premier ordre était alors multipliée par 3).

#### *Hydratation hydrophobe et « salting out effect»*

Une explication possible permettant de comprendre le rôle bénéfique du chlorure de sodium repose sur les forces mises en jeu dans l'eau. Suivant le principe de l'hydratation hydrophobe, l'introduction du pentadécane hydrophobe dans un milieu aqueux induit un réarrangement des molécules d'eau qui forment une enveloppe autour du soluté (*i.e.* un arrangement plus ordonné entraînant une diminution de l'entropie) en maximisant le nombre de leurs liaisons hydrogène : on parle de structure en cage de type clathrate ou en « glacis » (Gerschel, 1995). Cette restructuration conduit alors à une modification de la dynamique : la diffusion des molécules d'eau d'une part, et du soluté d'autre part, s'en trouve fortement restreinte.

---

* On a aussi la réaction $Cl^\bullet + e^- \longrightarrow Cl^-$.

L'effet de *salting out* est quant à lui gouverné par la capacité de certains ions à former des complexes hydratés loin des surfaces hydrophobes. Lorsque la concentration en sel dans la solution augmente, les molécules d'eau s'orientent à proximité des ions, conduisant à une diminution de leur disponibilité pour participer au phénomène d'hydratation hydrophobe. Le pentadécane peut alors retrouver sa mobilité et ainsi diffuser du support photocatalytique jusqu'au $TiO_2$, notamment par effet hydrophobe.

Cette aide que confère alors le chlorure de sodium au pentadécane pour diffuser puis finalement s'adsorber à la surface du photocatalyseur, permet alors au réactif de se dégrader par photocatalyse. Quoi qu'il en soit, la loi de vitesse développée précédemment ne prenant pas en considération les phénomènes de transfert, les concentrations en $Na^+$ et $Cl^-$ n'interviennent pas dans les paramètres A et B.

## *3.2. Sonophotocatalyse*

### 3.2.1. Efficacité du traitement combiné et *effet synergie*

Le traitement combiné irradiation ultrasonore (US) + rayonnement ultraviolet (UV) + photocatalyseur ($TiO_2$) est appelé sonophotocatalyse (Harada, 2001). L'avantage d'un tel procédé est de minimiser les inconvénients d'une méthode par les avantages de l'autre : la sonolyse (US seuls) ne permet pas d'atteindre une vitesse de minéralisation satisfaisante alors que l'efficacité photocatalytique est souvent limitée à terme par la désactivation du semi-conducteur (adsorption irréversible de composés, *etc.*). De plus, la sonolyse est connue pour être un procédé particulièrement intéressant dans cas du traitement de composés non polaires (voire hydrophobes) alors que la photocatalyse permet de dégrader rapidement les composés polaires (Peller *et al.,* 2003).

Un des objectifs souvent visés par sonophotocatalyse est également une production accrue de radicaux hydroxyles, notamment en présence d'une phase solide tel que le photocatalyseur qui permet d'augmenter le phénomène de cavitation des microbulles.

L'*effet synergie* qui peut alors être observé dans certains cas est ainsi dû principalement à ces deux phénomènes à savoir la production accrue d'espèces radicalaires (comparativement à la somme de radicaux qui seraient générés par chacun des procédés considérés séparément) et la préservation de la surface du photocatalyseur (notamment des nombreux intermédiaires qui peuvent être produits par photocatalyse). Un autre mécanisme

peut enfin accroître l'efficacité du traitement dans le cas de la sonophotocatalyse, c'est une optimisation du transfert de matière vers et/ou depuis la surface du photocatalyseur.

### 3.2.2. Mécanisme réactionnel proposé

Dans le cas de cette étude de la dégradation du pentadécane déposé (DVL) par un traitement combiné, aucun *effet synergie* n'a été mesuré. Au contraire, c'est même un antagonisme qui a été observé et ce malgré une meilleure conversion mesurée en traitement combiné. Afin d'expliquer cet effet antagoniste, l'hypothèse d'une diminution de l'efficacité du transfert de masse a été proposée. En effet, une partie du pentadécane déposé sur le support photocatalytique est réintroduit dans la solution par désorption induite lors de l'application des US. Le pentadécane peine alors à s'adsorber de nouveau sur le $TiO_2$ et l'efficacité de la dégradation photocatalytique diminue.

L'efficacité accrue du traitement lorsque les deux méthodes sont employées peut en revanche s'expliquer par une augmentation des radicaux produits, que ce soit *via* le phénomène de cavitation ou *via* un mécanisme pyrolytique (*Rice Chain Mechanism*) au sein des microbulles où on relève des conditions extrêmes de température et de pression (Suslick *et al.*, 1986). La figure B-V-11 propose un mécanisme dans le cas du traitement par sonophotocatalyse du n-C15. Il s'inspire en partie du schéma proposé par Joseph *et al.* qui illustre le principe de la sonolyse (Joseph *et al.,* 2009) :

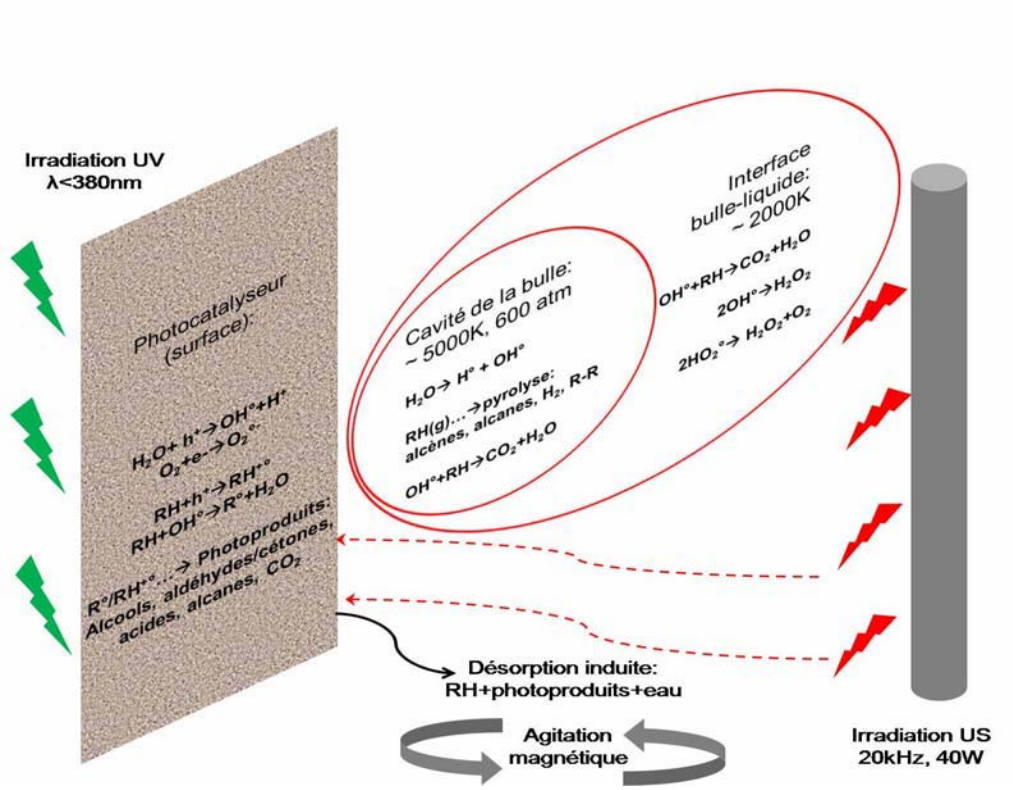



**Figure B-V-11 : Mécanisme proposé dans le cas du traitement par sonophotocatalyse du n-C15 déposé (DVL)**

# Conclusions

Dans ce chapitre, la dégradation par photocatalyse du pentadécane, composé présent dans les eaux de cales et préalablement identifié comme étant réfractaire au traitement, a été étudiée.

Afin de s'affranchir des éventuelles limitations diffusionnelles liées notamment au transport de matière, le choix d'un dépôt direct du pentadécane sur le support photocatalytique a été proposé. Deux types de dépôts ont alors été étudiés à savoir les modes DVL (dépôt voie liquide) et DVG (dépôt voie gazeuse), présentant respectivement les avantages de suivre analytiquement et cinétiquement la dégradation du n-C15.

Ainsi, le dépôt par voie liquide a permis de suivre l'évolution des composés photoproduits, que ce soit par extraction des composés adsorbés sur le support ou encore par analyse HPLC de la phase liquide. La pentadécanone a alors été identifiée comme le photoproduit majoritaire et la formation d'acide malonique retrouvé dans l'eau après irradiation du support photocatalytique a été attribuée à une dégradation de ce dernier. Les vitesses initiales de dégradation ont parallèlement été mesurées (DVG). Une loi de vitesse de type Langmuir-Hinshelwood a été déterminée mais le sens des paramètres cinétiques a été discuté. Le suivi des conversions en fonction du temps de traitement appliqué a révélé des modifications cinétiques qui ont principalement été attribuées à des modifications de l'état de surface du photocatalyseur (cf. hydrophilisation induite).

Deux types de *stimulus* externe ont été appliqués pour en mesurer les effets sur la dégradation du n-C15. Si dans le cas du chlorure de sodium dissous, une vitesse de réaction et des conversions accrues ont été mesurées, un effet antagoniste a été observé lors du traitement sonophotocatalytique (UV+US/$TiO_2$) suggérant dès lors que les ultrasons avaient un effet négatif sur le traitement photocatalytique.

Enfin, un mécanisme réactionnel dans le cas de la dégradation photocatalytique du n-C15 a été proposé afin de déterminer une loi cinétique pouvant illustrer les différents phénomènes observés. Cependant, les études dans ce domaine devront être poursuivis afin d'en préciser les zones d'ombre, notamment concernant les produits réactionnels ; plus particulièrement, un suivi de l'évolution du $CO_2$ serait un plus quant à la compréhension complète du processus.

# CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Dans cette étude, la caractérisation, que ce soit du photoréacteur ou encore des échantillons d'eaux de cales, a représenté une part importante de ce travail (Chapitres B-I et B-II). Etape essentielle avant toute étude cinétique, elle aura permis (i) de compiler un certain nombre de paramètres, caractéristiques et autres données utiles et incontournables notamment concernant le photocatalyseur supporté (PC500/1048, Ahlstrom), (ii) de maîtriser l'échantillon de composition très variable et plus ou moins stable en proposant un protocole de préparation précis.

Dans le chapitre B-III, les résultats de l'étude de la dégradation par photocatalyse d'un échantillon de *type synthétique* ont été reportés. Il apparaît qu'un tel traitement est parfaitement applicable en vue du respect des réglementations en vigueur. Toutes les molécules présentent dans l'échantillon sont alors dégradables par photocatalyse, avec néanmoins des différences d'efficacité en fonction de la nature même de celles-ci : les alcanes linéaires semblent alors être les composés les plus réfractaires au traitement. Quelques points limitants ont par ailleurs été relevés et mesurés. En effet, si la dissolution de chlorure de sodium dans l'échantillon synthétique permet d'en augmenter la vitesse de dégradation, il n'en est en revanche pas de même pour ce qui est de l'hydrogénocarbonate de sodium. Une fois dissous, ce dernier diminue la probabilité d'oxydation des molécules organiques par les $OH^{\bullet}$ photogénérés, ceux-ci étant piégés par les $HCO_3^-$ adsorbés sur le photocatalyseur. L'efficacité du procédé s'en retrouve alors fortement affectée. De même, un échantillon dépourvu d'oxygène dissous, ou du moins en quantité réduite, est difficilement dégradé par photocatalyse. Ce chapitre aura permis de souligner les points sur lesquels orienter l'optimisation du procédé. Un suivi de la production de $CO_2$ (dissous, gazeux, *etc.*) et d'acides organiques à chaîne courte permettrait de mieux comprendre les mécanismes de dégradation et représenterait un enjeu particulièrement intéressant pour le futur.

Ainsi, le chapitre B-IV propose le recours à un traitement combiné photocatalyse + *air stripping* durant lequel l'oxygène nécessaire au procédé photocatalytique est apporté continuellement. Un échantillon d'eaux de cales de *type réel*, dans lequel la concentration en oxygène dissous est inférieure à 1 $mg.L^{-1}$, a alors été dégradé. L'étude montre que *via* ce traitement combiné, l'abattement de l'indice hydrocarbure est amélioré et permet, dans le cas d'un échantillon de concentration initiale de 40 ppm, de descendre en dessous de la limite fixée par MARPOL (15 ppm) en seulement 8h… contre plus de 15h lors d'un simple traitement par photocatalyse classique. Si les polluants les plus volatils sont alors simplement

transférés dans la phase gazeuse, les plus lourds semblent présenter une sensibilité au traitement photocatalytique accrue. Ce chapitre aura finalement permis, en suivant l'évolution de la composition de la phase gazeuse, de disposer d'un ensemble de données utiles afin d'envisager à présent un traitement en aval par photocatalyse des polluants y étant alors transférés. En effet, le traitement de l'air par photocatalyse fait l'objet d'une quantité importante de travaux de recherche publiée dans la littérature. La dégradation des composés présents dans les eaux de cales et transférés par *air stripping* dans la phase gazeuse y est alors particulièrement bien décrite. C'est ainsi que l'idée d'un photoréacteur permettant à la fois de traiter les deux phases tout en y apportant l'oxygène nécessaire a longuement mûri et le Laboratoire du Génie des Procédés Catalytiques (UMR 5285) en teste actuellement un prototype dans le cadre d'un projet en partenariat avec la DGA.

Le dernier chapitre présente une étude originale dans laquelle nous avons pu étudier la dégradation par photocatalyse d'une molécule modèle des eaux de cales et préalablement identifiée comme « réfractaire ». Les résultats de cette étude de la dégradation du pentadécane déposé directement sur le photocatalyseur aura permis en fonction du type de dépôt utilisé, par voie liquide ou par voie gazeuse, de mettre en évidence la formation de photoproduits et de proposer un mécanisme réactionnel. Ce dernier aura conduit à une loi de vitesse sur le modèle des études de cinétiques dites intrinsèques publiées dans la littérature et dans lesquelles les paramètres sont indépendants des propriétés du réacteur. Cependant, l'étude devra être poursuivie notamment en ce qui concerne la modélisation du champ lumineux puisque celui-ci est un paramètre incontournable de la loi cinétique proposée.

Enfin, les ultrasons ont été utilisés dans le but d'accroître l'efficacité de la dégradation (traitement combiné sonophotocatalytique). Si la dégradation s'est alors avérée plus efficace, l'effet synergique mesuré n'a cependant pas été à la hauteur de nos attentes : il semblerait en effet que la géométrie du réacteur soit dans notre cas la limite principale. De plus amples investigations dans cette voie permettraient malgré tout d'optimiser alors certainement le traitement de composés hydrophobes adsorbés préalablement sur un photocatalyseur. Cette dernière étude ouvre également le champ d'investigation vers d'autres traitements combinés peut-être plus adaptés par exemple en couplant la dégradation photocatalytique à un procédé biologique faisant intervenir des micro-organismes.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abdullah M.; G. K. C. Low et R. W. Matthews. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic-carbon over illuminated titanium-dioxide. *Journal of Physical Chemistry,* **1990,** 94 (17): 6820-6825.

Abu Sayed Md. Ship bilge water degrading marine environment. *The Daily Star,* **2011**: http://www.thedailystar.net/newDesign/news-details.php?nid=171896 (en ligne).

Adewuyi Y. G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* **2001,** 40 (22): 4681-4715.

AFCAN - Association Française des CApitaines de Navire. *Pollution par hydrocarbures et transport maritime*, **2006**: http://www.afcan.org/dossiers_juridiques/pollution_transport.html (en ligne).

Ahmed M. et S. C. George. Changes in the molecular composition of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analyses. *Organic Geochemistry,* **2004,** 35 (2): 137-155.

Almquist C. B. et P. Biswas. A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems. *Chemical Engineering Science,* **2001,** 56 (11): 3421-3430.

Alvarez-Idaboy J.; N. Mora-Diez; Russell J. Boyd et A. Vivier-Bunge. On the Importance of Prereactive Complexes in Molecule-Radical Reactions: Hydrogen Abstraction from Aldehydes by OH. *Journal of the American Chemical Society,* **2001,** 123 (9): 2018-2024.

Asselin M.; P. Drogui; S. K. Brar; H. Benmoussa et J. F. Blais. Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials,* **2008,** 151 (2-3): 446-455.

Bach R. D.; P. Y. Ayala et H. B. Schlegel. A reassessment of the bond dissociation energies of peroxides. An ab initio study. *Journal of the American Chemical Society,* **1996,** 118 (50): 12758-12765.

Barka N.; S. Qourzal; A. Assabbane; A. Nounah et Y. Ait-Ichou. Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by $TiO_2$-coated non-woven paper. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **2008,** 195 (2-3): 346-351.

Bellobono I. R.; F. Morazzoni; R. Bianchi; E. S. Mangone; R. Stanescu; C. Costache et P. M. Tozzi. Photosynthetic membranes - Part 73 - Laboratory-scale photomineralisation of n-alkanes in aqueous solution, by photocatalytic membranes immobilising titanium dioxide. *International Journal of Photoenergy,* **2005,** 7 (2): 79-85.

Bellobono I. R.; R. Stanescu; C. Costache; C. Canevali; F. Morazzoni; R. Scotti; R. Bianchi; E. S. Mangone; G. de Martini et P. M. Tozzi. Laboratory-scale photomineralization of n-alkanes in gaseous phase by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide. *International Journal of Photoenergy,* **2006**.

Berberidou C.; I. Poulios; N. P. Xekoukoulotakis et D. Mantzavinos. Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental,* **2007,** 74 (1-2): 63-72.

Bernal J. L.; J. R. P. Miguelez; E. N. Sanz et E. M. de la Ossa. Wet air oxidation of oily wastes generated aboard ships: kinetic modeling. *Journal of Hazardous Materials,* **1999,** 67 (1): 61-73.

Bickley. *100 years of photocatalysis*, 16 octobre 2009, IRCELYON - France (communication orale).

Blake N. R. et G. L. Griffin. Selectivity control during the photoassisted oxidation of 1-butanol on titanium-dioxide. *Journal of Physical Chemistry,* **1988,** 92 (20): 5697-5701.

Boulamanti A. K. et C. J. Philippopoulos. Photocatalytic degradation of C(5)-C(7) alkanes in the gas-phase. *Atmospheric Environment,* **2009,** 43 (20): 3168-3174.

Brezová V.; A. Blazková; E. Borosová; M. Ceppan et R. Fiala. The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous $TiO_2$ suspensions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* **1995,** 98 (2): 109-116.

Bruner L. et J. Kozak. Information on the photocatalysis I The light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures. *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie,* **1911,** 17: 354-360.

Brunk B. K.; G. H. Jirka et L. W. Lion. Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of phenanthrene: implications for pollutant trapping in estuaries. *Environmental Science & Technology,* **1997,** 31 (1): 119-125.

Buxton G. V.; C. L. Greenstock; W. P. Helman et A. B. Ross. Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals in aqueous-solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data,* **1988,** 17 (2): 513-886.

Campanella L.; M. Battilotti et C. Costanza. Studies on simulated ageing of paper by photochemical degradation. *Annali Di Chimica,* **2005,** 95 (11-12): 727-740.

Caplan J. A.; C. Newton et D. Kelemen. Technical report: Novel oil/water separator for treatment of oily bilgewater. *Marine Technology and SNAME News,* **2000,** 37 (2): 111-115.

Carp O.; C. L. Huisman et A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry,* **2004,** 32 (1-2): 33-177.

Cheng H. F.; Y. N. Hu; J. Luo et D. A. Sabatini. Multipass membrane air-stripping (MAS) for removing volatile organic compounds (VOCs) from surfactant micellar solutions. *Journal of Hazardous Materials,* **2009,** 170 (2-3): 1070-1078.

Chong Meng Nan; B. Jin; C. W. K. Chow et Chris Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research,* **2010,** 44 (10): 2997-3027.

Dagaut P.; T. J. Wallington; R. Z. Liu et M. J. Kurylo. A Kinetics Investigation of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Cyclic-Ketones and Diones - Mechanistic Insights. *Journal of Physical Chemistry,* **1988,** 92 (15): 4375-4377.

D'Auria M.; L. Emanuele; R. Racioppi et V. Velluzzi. Photochemical degradation of crude oil: Comparison between direct irradiation, photocatalysis, and photocatalysis on zeolite. *Journal of Hazardous Materials,* **2009,** 164 (1): 32-38.

Denisov E. T., Comprehensive chemical kinetics - The oxidation of alcohols, ketones, ethers, esters and acids in solution (Chapter 3). In Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H., Eds. Elsevier: 1980; pp 125-203.

Djeghri N.; M. Formenti; F. Juillet et S. J. Teichner. Photointeraction on surface of titanium-dioxide between oxygen and alkanes. *Faraday Discussions,* **1974,** 58: 185-193.

Doerffler W. et K. Hauffe. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis,* **1964a,** 3 (2): 156-170.

Doerffler W. et K. Hauffe. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis,* **1964b,** 3 (2): 171-178.

Drogui P.; M. Asselin; S. K. Brar; H. Benmoussa et J. F. Blais. Electrochemical removal of organics and oil from sawmill and ship effluents. *Canadian Journal of Civil Engineering,* **2009,** 36 (3): 529-539.

Dulay M. T.; D. Washington-Dedeaux et M. A. Fox. Surface photodeposition of metal-oxides by decomposition of several group IVA organometallics (benzyltrimethylsilanes and benzyltrimethylstannanes) on $TiO_2$. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry,* **1991,** 61 (1): 153-163.

Emeline A. V.; V. K. Ryabchuk et N. Serpone. Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections. *The Journal of Physical Chemistry B,* **2005,** 109 (39): 18515-18521.

Enriquez Rosado M. *Mécanismes photocatalytiques et relations activité-propriété de $TiO_2$ en phase gazeuse et aqueuse.* Thèse: Ecole Centrale de Lyon, 2002.

Ferraro G. et M. Pavliha. The European and International legal framework on monitoring and response to oil pollution from ships. *Journal of Environmental Monitoring,* **2010,** 12 (3): 574-580.

Foote C.S.; J.S. Valentine; A. Greenberg et J.F. Liebman. *Active oxygen in chemistry*. Chapman & Hall ed., **1995**.

Formenti M.; F. Juillet; Meriaude.P et S. J. Teichner. Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins. *Chemical Technology,* **1971**.

Fowler S. W. *Pollution in the Gulf: monitoring the marine environment*, **1993**.

Friedmann D.; C. Mendive et D. Bahnemann. $TiO_2$ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B-Environmental,* **2010,** 99 (3-4): 398-406.

Fujishima A. et K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature,* **1972,** 238 (5358): 37-38.

Gaya Umar Ibrahim et Abdul Halim Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews,* **2008,** 9 (1): 1-12.

Gerischer H. et A. Heller. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *The Journal of Physical Chemistry,* **1991,** 95 (13): 5261-5267.

Gerschel A. *Liaisons intermoléculaires. Les forces en jeu dans la matière condensée.* EDP Sciences ed., **1995**: 274 pages.

GESAMP. *Estimates of oil entering the marine environment from sea-based activities*, **2007**: 96 pages.

Ghidossi R.; D. Veyret; J. L. Scotto; T. Jalabert et P. Moulin. Ferry oily wastewater treatment. *Separation and Purification Technology,* **2009,** 64 (3): 296-303.

Grela M. A.; M. A. Brusa et A. J. Colussi. Efficiency of hot carrier trapping by outer-sphere redox probes at quantum dot interfaces. *The Journal of Physical Chemistry B,* **1999,** 103 (31): 6400-6402.

Grenelle de la mer (Groupe de travail n°13). *Pollutions marines*, **2010**: 40 pages.

Gross P. M.; J. H. Saylor et M. A. Gorman. Solubility studies. IV. The solubilities of certain slightly soluble organic compounds in water. *Journal of the American Chemical Society,* **1933,** 55 (2): 650-652.

Gryta M.; K. Karakulski et A. W. Morawski. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD. *Water Research,* **2001,** 35 (15): 3665-3669.

Guillard C.; P. Theron; P. Pichat et C. Petrier. Evaluation of 1-octanol degradation by photocatalysis and ultrasound using SPME. *Water Research,* **2002,** 36 (17): 4263-4272.

Gumy D.; C. Morais; P. Bowen; C. Pulgarin; S. Giraldo; R. Hajdu et J. Kiwi. Catalytic activity of commercial of $TiO_2$ powders for the abatement of the bacteria (E. coli) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point. *Applied Catalysis B: Environmental,* **2006,** 63 (1-2): 76-84.

Habibi M. H.; A. Hassanzadeh et S. Mahdavi. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous $TiO_2$ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry,* **2005,** 172 (1): 89-96.

Hamdaoui O. et E. Naffrechoux. An investigation of the mechanisms of ultrasonically enhanced desorption. *AIChE Journal,* **2007,** 53 (2): 363-373.

Harada Hisashi. Sonophotocatalytic decomposition of water using $TiO_2$ photocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry,* **2001,** 8 (1): 55-58.

Herrmann Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today,* **1999,** 53 (1): 115-129.

Herrmann J.-M. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis. *Topics in Catalysis,* **2006,** 39 (1-2): 3-10.

Herrmann J.-M.; C. Duchamp; M. Karkmaz; Bui Thu Hoai; H. Lachheb; E. Puzenat et C. Guillard. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials,* **2007,** 146 (3): 624-629.

Herrmann Jean-Marie. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental,* **2010a,** 99 (3-4): 461-468.

Herrmann Jean-Marie. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **2010b,** 216 (2-3): 85-93.

Izumi I.; F.-R. F. Fan et A. J. Bard. Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzoic acid and adipic acid on platinized titanium dioxide powder. The photo-Kolbe decarboxylative route to the breakdown of the benzene ring and to the production of butane. *The Journal of Physical Chemistry,* **1981,** 85 (3): 218-223.

Jeon J.; K. Kannan; B. J. Lim; K. G. An et S. D. Kim. Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles. *Journal of Environmental Monitoring,* **2011,** 13 (6): 1803-1810.

Jonker M. T. O. et B. Muijs. Using solid phase micro extraction to determine salting-out (Setschenow) constants for hydrophobic organic chemicals. *Chemosphere,* **2010,** 80 (3): 223-227.

Joseph C. G.; G. L. Puma; A. Bono et D. Krishnaiah. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry,* **2009,** 16 (5): 583-589.

Karakulski K.; A. Kozlowski et A. W. Morawski. Purification of oily wastewater by ultrafiltration. *Separations Technology,* **1995,** 5 (4): 197-205.

Karakulski K.; W. A. Morawski et J. Grzechulska. Purification of bilge water by hybrid ultrafiltration and photocatalytic processes. *Separation and Purification Technology,* **1998,** 14 (1-3): 163-173.

Kim M.-J.; K.-H. Choo et H.-S. Park. Photocatalytic degradation of seawater organic matter using a submerged membrane reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **2010,** 216 (2-3): 215-220.

Korbahti B. K. et K. Artut. Electrochemical oil/water demulsification and purification of bilge water using Pt/Ir electrodes. *Desalination,* **2010,** 258 (1-3): 219-228.

Kraeutler B. et A. J. Bard. Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on titanium dioxide powder. Decarboxylative route to alkanes. *Journal of the American Chemical Society,* **1978,** 100 (19): 5985-5992.

Krýsa J.; G. Waldner; H. Mestánková; J. Jirkovský et G. Grabner. Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate $TiO_2$ layer: Roles of adsorption processes and mechanistic complexity. *Applied Catalysis B: Environmental,* **2006,** 64 (3-4): 290-301.

Lair A. *Etude de la dégradation des hydrocarbures par photocatalyse: application au traitement des eaux de cales.* Thèse: Université Claude Bernard - Lyon 1, Lyon, 2007.

Lair A.; C. Ferronato; J.-M. Chovelon et J.-M. Herrmann. Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **2008,** 193 (2-3): 193-203.

Landau M. The phenomenon of photocatalyst. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences,* **1913,** 156: 1894-1896.

Lanin S.; E. Vlasenko; N. Kovaleva et Fam Zung. The adsorption properties of titanium dioxide. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry,* **2008,** 82 (12): 2152-2155.

Lysyj I. et E. C. Russell. Effectiveness of centralized bilge water treatment -- a field study. *Environment International,* **1979,** 2 (3): 177-182.

Mahdavi F.; T. C. Bruton et Y. Z. Li. Photoinduced reduction of nitro-compounds on semiconductor particles. *Journal of Organic Chemistry,* **1993,** 58 (3): 744-746.

Malato S.; P. Fernández-Ibáñez; M. I. Maldonado; J. Blanco et W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today,* **2009,** 147 (1): 1-59.

Mason T. J. Ultrasound in synthetic organic chemistry. *Chemical Society Reviews,* **1997,** 26 (6): 443-451.

Matsunaga T.; R. Tomoda; T. Nakajima et H. Wake. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters,* **1985,** 29 (1-2): 211-214.

Matsuzawa S.; J. Tanaka; S. Sato et T. Ibusuki. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using $TiO_2$: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **2002,** 149 (1-3): 183-189.

McCullagh C.; J. M. C. Robertson; D. W. Bahnemann et P. K. J. Robertson. The application of $TiO_2$ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review. *Research on Chemical Intermediates,* **2007,** 33 (3-5): 359-375.

McGregor Douglas. Methyl tertiary-butyl ether: studies for potential human health hazards. *Critical Reviews in Toxicology,* **2006,** 36 (4): 319-358.

Mead E. L.; R. G. Sutherland et R. E. Verrall. The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases. *Canadian Journal of Chemistry,* **1976,** 54 (7): 1114-1120.

MEPC.1/Circ.642. IMO (International Maritime Organization). *2008 revised guidelines for systems for handling oily wastes in machinery spaces of ships incorporating guidance notes for an integrated bilge water treatment system (IBTS)*, **2008**: 13 pages.

MEPC.1/Circ.677. IMO (International Maritime Organization). *Guide to diagnosing contaminants in oily bilge water to maintain, operate and troubleshoot bilge water treatment systems*, **2009**: 37 pages.

Merabet S.; D. Robert; J. V. Weber; M. Bouhelassa et S. Benkhanouche. Photocatalytic degradation of indole in UV/$TiO_2$: optimization and modelling using the response surface methodology (RSM). *Environmental Chemistry Letters,* **2009,** 7 (1): 45-49.

Miller J.M. *Chromatography: concepts and contrasts*. Wiley ed., New-York, **1988**.

Minabe T.; D. A. Tryk; P. Sawunyama; Y. Kikuchi; K. Hashimoto et A. Fujishima. $TiO_2$-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry,* **2000,** 137 (1): 53-62.

Minero C.; V. Maurino et E. Pelizzetti. Photocatalytic transformations of hydrocarbons at the sea water air interface under solar radiation. *Marine Chemistry,* **1997,** 58 (3-4): 361-372.

Misch B.; A. Firus et G. Brunner. An alternative method of oxidizing aqueous waste in supercritical water: oxygen supply by means of electrolysis. *Journal of Supercritical Fluids,* **2000,** 17 (3): 227-237.

Mohajerani M.; M. Mehrvar et F. Ein-Mozaffari. Recent achievements in combination of ultrasonolysis and other advanced oxidation processes for wastewater treatment. *International Journal of Chemical Reactor Engineering,* **2010,** 8.

Moyer E. E. et P. T. Kostecki. *MTBE remediation handbook*. Springer ed., **2003**: 670 pages.

Mukherji A.; C. H. Sun; S. C. Smith; G. Q. Lu et L. Z. Wang. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped $Ba_5Ta_4O_{15}$ under solar irradiation. *Journal of Physical Chemistry C,* **2011,** 115 (31): 15674-15678.

Nakajima A.; M. Tanaka; Y. Kameshima et K. Okada. Sonophotocatalytic destruction of 1,4-dioxane in aqueous systems by HF-treated $TiO_2$ powder. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry,* **2004,** 167 (2-3): 75-79.

Netherlands National Water Board - Water Unit. *Discharges of bilge water by inland navigation*, **2008**: 7 pages.

Nievas M. L.; M. G. Commendatore; N. L. Olivera; J. L. Esteves et V. Bucala. Biodegradation of bilge waste from Patagonia with an indigenous microbial community. *Bioresource Technology,* **2006,** 97 (18): 2280-2290.

NIST. NDRL/NIST Solution Kinetics Database. **2002**: http://kinetics.nist.gov/solution/ (en ligne).

Nozik A. J. et R. Memming. Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces. *The Journal of Physical Chemistry,* **1996,** 100 (31): 13061-13078.

Ohtani B. Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chemistry Letters,* **2008,** 37 (3): 217-229.

Ohtani B. Photocatalysis A to Z--What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews,* **2010,** 11 (4): 157-178.

Okamoto K.; Y. Yamamoto; H. Tanaka; M. Tanaka et A. Itaya. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over $TiO_2$ powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan,* **1985,** 58 (7): 2015-2022.

Ollis D. F. Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: an illuminating approach. *The Journal of Physical Chemistry B,* **2005,** 109 (6): 2439-2444.

Patel B. H.; P. Paricaud; A. Galindo et G. C. Maitland. Prediction of the salting-out effect of strong electrolytes on water + alkane solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* **2003,** 42 (16): 3809-3823.

Peiró A. M.; J. A. Ayllón; J. Peral et X. Doménech. $TiO_2$-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental,* **2001,** 30 (3-4): 359-373.

Pelizzetti E.; C. Minero; V. Maurino; H. Hidaka; N. Serpone et R. Terzian. Photocatalytic degradation of dodecane and of some dodecyl derivatives. *Annali Di Chimica,* **1990,** 80 (1-2): 81-87.

Peller J.; O. Wiest et P. V. Kamat. Synergy of combining sonolysis and photocatalysis in the degradation and mineralization of chlorinated aromatic compounds. *Environmental Science & Technology,* **2003,** 37 (9): 1926-1932.

Peng H.; A. Y. Tremblay et D. E. Veinot. The use of backflushed coalescing microfiltration as a pretreatment for the ultrafiltration of bilge water. *Desalination,* **2005,** 181 (1-3): 109-120.

Peters Ruud J. B.; Ed W. B. de Leer et Johanna F. M. Versteegh. Identification of halogenated compounds produced by chlorination of humic acid in the presence of bromide. *Journal of Chromatography A,* **1994,** 686 (2): 253-261.

Pigeot-Remy S.; F. Simonet; E. Errazuriz-Cerda; J. C. Lazzaroni; D. Atlan et C. Guillard. Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets. *Applied Catalysis B-Environmental,* **2011,** 104 (3-4): 390-398.

Piscopo A.; D. Robert et J. V. Weber. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in $TiO_2$ aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental,* **2001,** 35 (2): 117-124.

Price G. J. et M. McCollom. The effect of high-intensity ultrasound on Diesel fuels. *Ultrasonics Sonochemistry,* **1995,** 2 (2): S67-S70.

Przepiórski J. Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials,* **2006,** 135 (1-3): 453-456.

Rafqah S.; G. Mailhot et M. Sarakha. Highly efficient photodegradation of the pesticide metolcarb induced by Fe complexes. *Environmental Chemistry Letters,* **2006,** 4 (4): 213-217.

Satuf M. L.; R. J. Brandi; A. E. Cassano et O. M. Alfano. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study. *Applied Catalysis B-Environmental,* **2008,** 82 (1-2): 37-49.

Schwarz H. A. et R. W. Dodson. Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium(II) and the oxidation potential of hydroxyl(aq). *The Journal of Physical Chemistry,* **1984,** 88 (16): 3643-3647.

Schweich D. *Génie de la réaction chimique*. Tec & Doc ed., **2001**: 318.

Selli E. Synergistic effects of sonolysis combined with photocatalysis in the degradation of an azo dye. *Physical Chemistry Chemical Physics,* **2002,** 4 (24): 6123-6128.

Serpone N.; J. M.; S. Horikoshi et H. Hidaka. Photocatalyzed oxidation and mineralization of C1-C5 linear aliphatic acids in UV-irradiated aqueous titania dispersions--kinetics, identification of intermediates and quantum yields. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **2005,** 169 (3): 235-251.

Shaw D. G.; A. Maczynski; G. T. Hefter; M. Kleinschmidt; D. Mackay; P. A. Meyers; H. Miyamoto et W. Y. Shiu. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with water and seawater---Revised and updated Part 12. $C_5$-$C_{26}$ Hydrocarbons with seawater. *Journal of Physical and Chemical Reference Data,* **2006,** 35 (2): 785-838.

Shimizu Y.; S. Sugimoto; S. Kawanishi et N. Suzuki. Photoinduced Organic Transformation - Selective Synthesis of Ethylene-Glycol or Formic-Acid and Methyl Formate from Methanol in the Presence of Hydrogen-Peroxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan,* **1990,** 63 (1): 97-101.

Shimura K. et H. Yoshida. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy & Environmental Science,* **2011,** 4 (7): 2467-2481.

Sivaraman C.; A. Ganguly et S. Mutnuri. Biodegradation of hydrocarbons in the presence of cyclodextrins. *World Journal of Microbiology & Biotechnology,* **2010,** 26 (2): 227-232.

Sokmen M.; D. W. Allen; A. T. Hewson et M. R. Clench. Photocatalytic oxidative degradation of 2-methylthiophene in suspensions of $TiO_2$: identification of intermediates and degradation pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry,* **2001,** 141 (1): 63-67.

Staudinger J. et P. V. Roberts. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere,* **2001,** 44 (4): 561-576.

Sturini M.; F. Soana et A. Albini. Reaction paths in the titanium dioxide photocatalysed degradation of dodecane and some of its derivatives. *Tetrahedron,* **2002,** 58 (15): 2943-2950.

Subramanian M. et A. Kannan. Effect of dissolved oxygen concentration and light intensity on photocatalytic degradation of phenol. *Korean Journal of Chemical Engineering,* **2008,** 25 (6): 1300-1308.

Suslick K. S.; J. J. Gawienowski; P. F. Schubert et H. H. Wang. Alkane sonochemistry. *Journal of Physical Chemistry,* **1983,** 87 (13): 2299-2301.

Suslick K. S.; D. A. Hammerton et R. E. Cline. The sonochemical hot-spot. *Journal of the American Chemical Society,* **1986,** 108 (18): 5641-5642.

Tan Seng Sing; Linda Zou et Eric Hu. Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using $TiO_2$ pellets. *Catalysis Today,* **2006,** 115 (1-4): 269-273.

Taylor P. *Mechanism and synthesis (Molecular World - Book 10)*. Open University, Royal Society of Chemistry ed., **2002**.

Theron P.; P. Pichat; C. Guillard; C. Petrier et T. Chopin. Degradation of phenyltrifluoromethylketone in water by separate or simultaneous use of $TiO_2$ photocatalysis and 30 or 515 kHz ultrasound. *Physical Chemistry Chemical Physics,* **1999,** 1 (19): 4663-4668.

Tomaszewska M.; A. Orecki et K. Karakulski. Treatment of bilge water using a combination of ultrafiltration and reverse osmosis. *Desalination,* **2005,** 185 (1-3): 203-212.

Torres R. A.; J. I. Nieto; E. Combet; C. Petrier et C. Pulgarin. Influence of $TiO_2$ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water. *Applied Catalysis B-Environmental,* **2008,** 80 (1-2): 168-175.

Tremblay A. Y.; H. Peng et D. E. Veinot. Design and performance of an inorganic MF/polymeric UF hybrid system for the treatment of a difficult waste stream containing both colloidal and micron sized particles. *Desalination,* **2002,** 149 (1-3): 151-152.

Turekian K.K. *Oceans*. Prentice-Hall ed., **1968**.

van Wezel A.; L. Puijker; C. Vink; A. Versteegh et P. de Voogt. Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas. *Chemosphere,* **2009,** 76 (5): 672-676.

Vildozo D. *Performance study of photocatalytic oxidation for the abatement of volatile organic compounds from indoor air environments.* Thèse: Université Claude Bernard - Lyon1, Lyon, 2010.

Vildozo D.; C. Ferronato; M. Sleiman et J.-M. Chovelon. Photocatalytic treatment of indoor air: Optimization of 2-propanol removal using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B-Environmental,* **2010,** 94 (3-4): 303-310.

Vincent G.; A. Queffeulou; P. M. Marquaire et O. Zahraa. Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **2007,** 191 (1): 42-50.

Virot M.; T. Chave; S. I. Nikitenko; D. G. Shchukin; T. Zemb et H. Mohwald. Acoustic Cavitation at the Water-Glass Interface. *Journal of Physical Chemistry C,* **2010,** 114 (30): 13083-13091.

Vulliet E.; C. Emmelin; J.-M. Chovelon; C. Guillard et J.-M. Herrmann. Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous $TiO_2$. *Applied Catalysis B: Environmental,* **2002,** 38 (2): 127-137.

WHO (World Health Organization). *Economic and health effects of increasing coverage of low cost household drinking-water supply and sanitation interventions to countries off-track to meet MDG target 10*, **2007**: 53 pages.

Woo O. T.; W. K. Chung; K. H. Wong; A. T. Chow et P. K. Wong. Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Intermediates identification and toxicity testing. *Journal of Hazardous Materials,* **2009,** 168 (2-3): 1192-1199.

Wood P. M. The Potential Diagram for Oxygen at pH 7. *Biochemical Journal,* **1988,** 253 (1): 287-289.

Woytowich D. L.; C. W. Dalrymple; F. W. Gilmore et M. G. Britton. Electrocoagulation (cure) treatment of ship bilgewater for the United-States coast guard in Alaska. *Marine Technology Society Journal,* **1993,** 27 (1): 62-67.

Yang S. Y.; Y. X. Chen; L. P. Lou et X. N. Wu. Involvement of chloride anion in photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences-China,* **2005,** 17 (5): 761-765.

Yates J. T. Photochemistry on $TiO_2$: Mechanisms behind the surface chemistry. *Surface Science,* **2009,** 603 (10-12): 1605-1612.

Youn Na Kyoung; Jung Eun Heo; Oh Shim Joo; Hyunjoo Lee; Jaehoon Kim et Byoung Koun Min. The effect of dissolved oxygen on the 1,4-dioxane degradation with $TiO_2$ and Au-$TiO_2$ photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials,* **2010,** 177 (1-3): 216-221.

Zalazar C. S.; C. A. Martin et A. E. Cassano. Photocatalytic intrinsic reaction kinetics. II: Effects of oxygen concentration on the kinetics of the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid. *Chemical Engineering Science,* **2005,** 60 (15): 4311-4322.

Zhang R. B.; L. Gao et Q. H. Zhang. Photodegradation of surfactants on the nanosized $TiO_2$ prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium. *Chemosphere,* **2004,** 54 (3): 405-411.

Ziolli R. L. et W. F. Jardim. Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of $TiO_2$. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **2002,** 147: 205-212.

# LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

## ARTICLES SCIENTIFIQUES

1. Analysis of gas phase intermediates and mineralisation during the photocatalytic oxidation of organic pollutants: a critical step towards the performance evaluation, **D. CAZOIR**, D. VILDOZO, M. SLEIMAN, C. FERRONATO, L. FINE, J.-M. CHOVELON*, *Int. J Environ. Anal Chem,* **2011**, DOI:10.1080/03067319.2011.592945.

2. Treatment of bilge water by a photocatalytic process: a new approach considering both aqueous and gaseous phases, **D. CAZOIR***, L. FINE, C. FERRONATO, J.-M. CHOVELON, *Water Research* (soumis).

3. Photocatalytic degradation of pentadecane: a kinetic study, **D. CAZOIR***, C. FERRONATO, J.-M. CHOVELON (en rédaction).

## COMMUNICATIONS ORALES

1. Dégradation des eaux de fond de cales par photocatalyse, **D. CAZOIR**, L. FINE, C. FERRONATO, J.-M. CHOVELON. Colloque franco-québécois « Infectiologie et Chimie de l'Environnement », Lyon, **FRANCE**, Mai **2010**.

2. Development of an analytical approach for the study of photocatalytic degradation of organic pollutants in air, **D. CAZOIR**, D. VILDOZO, M. SLEIMAN, C. FERRONATO, L. FINE, J.-M. CHOVELON. 6$^{th}$ European conference on pesticides and related organic micropollutants in the environment and 12$^{th}$ symposium on chemistry and fate of modern pesticides, Matera, **ITALY**, September **2010**.

## COMMUNICATIONS PAR AFFICHE

1. Photocatalytic treatment of a real bilge water sample: a new approach considering both aqueous and gaseous phases, **D. CAZOIR***, L. FINE, C. FERRONATO, J.-M. CHOVELON. 6$^{th}$ European meeting of Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA6), Prague, **CZECH REPUBLIC**, June **2010**.

2. Photocatalytic treatment of a real bilge water sample: a new approach considering both aqueous and gaseous phases, **D. CAZOIR***, L. FINE, C. FERRONATO, J.-M. CHOVELON. Journée de la Société Chimique de France (Rhône-Alpes), Grenoble, **FRANCE**, Juin **2010**.

3. A new Diffused Aeration Photocatalytic Reactor (DAPR) for organics removal from oil-in-water samples: study of the positive effect of air-stripping, **D. CAZOIR***, L. FINE, C; FERRONATO, J.-M. CHOVELON. Journée scientifique de la DGA, Paris, **FRANCE**, Mai **2011**.

4. A new Diffused Aeration Photocatalytic Reactor (DAPR) for organics removal from oil-in-water samples: study of the positive effect of air-stripping, **D. CAZOIR***, L. FINE, C; FERRONATO, J.-M. CHOVELON. Journée de la Société Chimique de France (Rhône-Alpes), Chambéry, **FRANCE**, Juin **2011**.

5. A new Diffused Aeration Photocatalytic Reactor (DAPR) for organics removal from

oil-in-water samples: study of the positive effect of air-stripping, **D. CAZOIR***, L. FINE, C; FERRONATO, J.-M. CHOVELON. Journées Européennes de la Photocatalyse, Bordeaux, **FRANCE**, Septembre **2011**.

6. A new Diffused Aeration Photocatalytic Reactor (DAPR) for organics removal from oil-in-water samples: study of the positive effect of air-stripping, **D. CAZOIR***, L. FINE, C; FERRONATO, J.-M. CHOVELON. The 16$^{th}$ International Conference on $TiO_2$ Photocatalysis : Fundamentals and applications ($TiO_2$-16), San Diego, **CALIFORNIA (U.S.A.)**, November **2011**.

# ANNEXES

# Annexe 1 : extraits de la résolution MEPC.117(52)

**ANNEX 2**

**RESOLUTION MEPC.117(52)**

**Adopted on 15 October 2004**

**AMENDMENTS TO THE ANNEX OF THE PROTOCOL OF 1978 RELATING TO THE INTERNATIONAL CONVENTION FOR THE PREVENTION OF POLLUTION FROM SHIPS, 1973**

**(Revised Annex I of MARPOL 73/78)**

THE MARINE ENVIRONMENT PROTECTION COMMITTEE,

RECALLING article 38(a) of the Convention on the International Maritime Organization concerning the functions of the Marine Environment Protection Committee (the Committee) conferred upon it by international conventions for the prevention and control of marine pollution,

NOTING article 16 of the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973 (hereinafter referred to as the "1973 Convention") and article VI of the Protocol of 1978 relating to the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973 (hereinafter referred to as the "1978 Protocol") which together specify the amendment procedure of the 1978 Protocol and confer upon the appropriate body of the Organization the function of considering and adopting amendments to the 1973 Convention, as modified by the 1978 Protocol (MARPOL 73/78),

HAVING CONSIDERED the text of the revised Annex I of MARPOL 73/78,

1. ADOPTS, in accordance with article 16(2)(b), (c) and (d) of the 1973 Convention, the revised Annex I of MARPOL 73/78, the text of which is set out at the annex to the present resolution, each regulation being subject to separate consideration by the Parties pursuant to article 16(2)(f)(ii) of the 1973 Convention;

2. DETERMINES, in accordance with article 16(2)(f)(iii) of the 1973 Convention, that the revised Annex I of MARPOL 73/78 shall be deemed to have been accepted on 1 July 2006, unless, prior to that date, not less than one-third of the Parties or Parties, the combined merchant fleets of which constitute not less than 50 per cent of the gross tonnage of the world's merchant fleet, have communicated to the Organization their objection to the amendments;

3. INVITES the Parties to note that, in accordance with article 16(2)(g)(ii) of the 1973 Convention, the revised Annex I of MARPOL 73/78 shall enter into force on 1 January 2007 upon its acceptance in accordance with paragraph 2 above;

4. REQUESTS the Secretary-General, in conformity with article 16(2)(e) of the 1973 Convention, to transmit to all Parties to MARPOL 73/78 certified copies of the present resolution and the text of the revised Annex I of MARPOL 73/78 contained in the annex; and

5. REQUESTS FURTHER the Secretary-General to transmit copies of the present resolution and its annex to the Members of the Organization which are not Parties to MARPOL 73/78.

## CHAPTER 3 - REQUIREMENTS FOR MACHINERY SPACES OF ALL SHIPS

## PART A CONSTRUCTION

**Regulation 12**
*Tanks for oil residues (sludge)*

1 Every ship of 400 gross tonnage and above shall be provided with a tank or tanks of adequate capacity, having regard to the type of machinery and length of voyage, to receive the oil residues (sludge) which cannot be dealt with otherwise in accordance with the requirements of this Annex, such as those resulting from the purification of fuel and lubricating oils and oil leakages in the machinery spaces.

2 Piping to and from sludge tanks shall have no direct connection overboard, other than the standard discharge connection referred to in regulation 13.

3 In ships delivered after 31 December 1979, as defined in regulation 1.28.2, tanks for oil residues shall be designed and constructed so as to facilitate their cleaning and the discharge of residues to reception facilities. Ships delivered on or before 31 December 1979, as defined in regulation 1.28.1, shall comply with this requirement as far as is reasonable and practicable.

## Regulation 13

*Standard discharge connection*

To enable pipes of reception facilities to be connected with the ship's discharge pipeline for residues from machinery bilges and from sludge tanks, both lines shall be fitted with a standard discharge connection in accordance with the following table:

Standard dimensions of flanges for discharge connections

| ***Description*** | **Dimension** |
|---|---|
| Outside diameter | 215 mm |
| Inner diameter | According to pipe outside diameter |
| Bolt circle diameter | 183 mm |
| Slots in flange | 6 holes 22 mm in diameter equidistantly placed on a bolt circle of the above diameter, slotted to the flange periphery. The slot width to be 22 mm |
| Flange thickness | 20 mm |
| Bolts and nuts: quantity, diameter | 6, each of 20 mm in diameter and of suitable length |
| The flange is designed to accept pipes up to a maximum internal diameter of 125 mm and shall be of steel or other equivalent material having a flat face. This flange, together with a gasket of oil-proof material, shall be suitable for a service pressure of 600 kPa. | |

## PART B EQUIPMENT

**Regulation 14**
*Oil filtering equipment*

1 Except as specified in paragraph 3 of this regulation any ship of 400 gross tonnage and above but less than 10,000 gross tonnage shall be fitted with oil filtering equipment complying with paragraph 6 of this regulation. Any such ship which may discharge into the sea ballast water retained in fuel oil tanks in accordance with regulation 16.2 shall comply with paragraph 2 of this regulation.

2 Except as specified in paragraph 3 of this regulation any ship of 10,000 gross tonnage and above shall be fitted with oil filtering equipment complying with paragraph 7 of this regulation.

3 Ships, such as hotel ships, storage vessels, etc., which are stationary except for non-cargo-carrying relocation voyages need not be provided with oil filtering equipment. Such ships shall be provided with a holding tank having a volume adequate, to the satisfaction of the Administration, for the total retention on board of the oily bilge water. All oily bilge water shall be retained on board for subsequent discharge to reception facilities.

4 The Administration shall ensure that ships of less than 400 gross tonnage are equipped, as far as practicable, to retain on board oil or oily mixtures or discharge them in accordance with the requirements of regulation 15.6 of this Annex.

5 The Administration may waive the requirements of paragraphs 1 and 2 of this regulation for:

.1 any ship engaged exclusively on voyages within special areas, or

.2 any ship certified under the International Code of Safety for High-Speed Craft (or otherwise within the scope of this Code with regard to size and design) engaged on a scheduled service with a turn-around time not exceeding 24 hours and covering also non-passenger/cargo-carrying relocation voyages for these ships,

.3 with regard to the provision of subparagraphs .1 and .2 above, the following conditions shall be complied with:

.1 the ship is fitted with a holding tank having a volume adequate, to the satisfaction of the Administration, for the total retention on board of the oily bilge water;

.2 all oily bilge water is retained on board for subsequent discharge to reception facilities;

.3 the Administration has determined that adequate reception facilities are available to receive such oily bilge water in a sufficient number of ports or terminals the ship calls at;

.4 the International Oil Pollution Prevention Certificate, when required, is endorsed to the effect that the ship is exclusively engaged on the voyages within special areas or has been accepted as a high-speed craft for the purpose of this regulation and the service is identified; and

.5 the quantity, time, and port of the discharge are recorded in the Oil Record Book Part I.

6 Oil filtering equipment referred to in paragraph 1 of this regulation shall be of a design approved by the Administration and shall be such as will ensure that any oily mixture discharged into the sea after passing through the system has an oil content not exceeding 15 parts per million. In considering the design of such equipment, the Administration shall have regard to the specification recommended by the Organization.*

7 Oil filtering equipment referred to in paragraph 2 of this regulation shall comply with paragraph 6 of this regulation. In addition, it shall be provided with alarm arrangement to indicate when this level cannot be maintained. The system shall also be provided with arrangements to ensure that any discharge of oily mixtures is automatically stopped when the oil content of the effluent exceeds 15 parts per million. In considering the design of such equipment and approvals, the Administration shall have regard to the specification recommended by the Organization.*

## PART C CONTROL OF OPERATIONAL DISCHARGE OF OIL

**Regulation 15**
*Control of discharge of oil*

1 Subject to the provisions of regulation 4 of this annex and paragraphs 2, 3, and 6 of this regulation, any discharge into the sea of oil or oily mixtures from ships shall be prohibited.

### A. Discharges outside special areas

2 Any discharge into the sea of oil or oily mixtures from ships of 400 gross tonnage and above shall be prohibited except when all the following conditions are satisfied:

.1 the ship is proceeding en route;

.2 the oily mixture is processed through an oil filtering equipment meeting the requirements of regulation 14 of this Annex;

.3 the oil content of the effluent without dilution does not exceed 15 parts per million;

---

* Refer to the Recommendation on International Performance and Test Specification for Oily-Water Separating Equipment and Oil Content Meters, adopted by the Organization by Assembly resolution A.393(X), or the Guidelines and specifications for Pollution Prevention equipment for Machinery space Bilges of Ships, adopted by the Marine Environment Protection Committee by resolution MEPC.60(33), or the revised guidelines and specification for pollution prevention equipment for machinery space bilges of ships, adopted by the Marine Environment Protection Committee by resolution MEPC.107(49).

.4 the oily mixture does not originate from cargo pump room bilges on oil tankers; and

.5 the oily mixture, in case of oil tankers, is not mixed with oil cargo residues.

**B. Discharges in special areas**

3 Any discharge into the sea of oil or oily mixtures from ships of 400 gross tonnage and above shall be prohibited except when all of the following conditions are satisfied:

.1 the ship is proceeding en route;

.2 the oily mixture is processed through an oil filtering equipment meeting the requirements of regulation 14.7 of this Annex;

.3 the oil content of the effluent without dilution does not exceed 15 parts per million;

.4 the oily mixture does not originate from cargo pump room bilges on oil tankers; and

.5 the oily mixture, in case of oil tankers, is not mixed with oil cargo residues.

4 In respect of the Antarctic area, any discharge into the sea of oil or oily mixtures from any ship shall be prohibited.

5 Nothing in this regulation shall prohibit a ship on a voyage only part of which is in a special area from discharging outside a special area in accordance with paragraphs 2 of this regulation.

**C. Requirements for ships of less than 400 gross tonnage in all areas except the Antarctic area**

6 In the case of a ship of less than 400 gross tonnage, oil and all oily mixtures shall either be retained on board for subsequent discharge to reception facilities or discharged into the sea in accordance with the following provisions :

.1 the ship is proceeding en route;

.2 the ship has in operation equipment of a design approved by the Administration that ensures that the oil content of the effluent without dilution does not exceed 15 parts per million;

.3 the oily mixture does not originate from cargo pump room bilges on oil tankers; and

.4 the oily mixture, in case of oil tankers, is not mixed with oil cargo residues.

## D. General requirements

7 Whenever visible traces of oil are observed on or below the surface of the water in the immediate vicinity of a ship or its wake, Governments of Parties to the present Convention should, to the extent they are reasonably able to do so, promptly investigate the facts bearing on the issue of whether there has been a violation of the provisions of this regulation. The investigation should include, in particular, the wind and sea conditions, the track and speed of the ship, other possible sources of the visible traces in the vicinity, and any relevant oil discharge records.

8 No discharge into the sea shall contain chemicals or other substances in quantities or concentrations which are hazardous to the marine environment or chemicals or other substances introduced for the purpose of circumventing the conditions of discharge specified in this regulation.

9 The oil residues which cannot be discharged into the sea in compliance with this regulation shall be retained on board for subsequent discharge to reception facilities.

**Regulation 16**
*Segregation of oil and water ballast and carriage of oil in forepeak tanks*

1 Except as provided in paragraph 2 of this regulation, in ships delivered after 31 December 1979, as defined in regulation 1.28.2, of 4,000 gross tonnage and above other than oil tankers, and in oil tankers delivered after 31 December 1979, as defined in regulation 1.28.2, of 150 gross tonnage and above, no ballast water shall be carried in any oil fuel tank.

2 Where the need to carry large quantities of oil fuel render it necessary to carry ballast water which is not a clean ballast in any oil fuel tank, such ballast water shall be discharged to reception facilities or into the sea in compliance with regulation 15 of this Annex using the equipment specified in regulation 14.2 of this Annex, and an entry shall be made in the Oil Record Book to this effect.

3 In a ship of 400 gross tonnage and above, for which the building contract is placed after 1 January 1982 or, in the absence of a building contract, the keel of which is laid or which is at a similar stage of construction after 1 July 1982, oil shall not be carried in a forepeak tank or a tank forward of the collision bulkhead.

4 All ships other than those subject to paragraphs 1 and 3 of this regulation shall comply with the provisions of those paragraphs as far as is reasonable and practicable.

**Regulation 17**
*Oil Record Book, Part I - Machinery space operations*

1 Every oil tanker of 150 gross tonnage and above and every ship of 400 gross tonnage and above other than an oil tanker shall be provided with an Oil Record Book Part I (Machinery Space Operations). The Oil Record Book, whether as a part of the ship's official log-book or otherwise, shall be in the Form specified in appendix III to this Annex.

2 The Oil Record Book Part I shall be completed on each occasion, on a tank-to-tank basis if appropriate, whenever any of the following machinery space operations takes place in the ship:

.1 ballasting or cleaning of oil fuel tanks;

.2 discharge of dirty ballast or cleaning water from oil fuel tanks;

.3 collection and disposal of oil residues (sludge and other oil residues);

.4 discharge overboard or disposal otherwise of bilge water which has accumulated in machinery spaces; and

.5 bunkering of fuel or bulk lubricating oil.

3 In the event of such discharge of oil or oily mixture as is referred to in regulation 4 of this Annex or in the event of accidental or other exceptional discharge of oil not excepted by that regulation, a statement shall be made in the Oil Record Book Part I of the circumstances of, and the reasons for, the discharge.

4 Each operation described in paragraph 2 of this regulation shall be fully recorded without delay in the Oil Record Book Part I, so that all entries in the book appropriate to that operation are completed. Each completed operation shall be signed by the officer or officers in charge of the operations concerned and each completed page shall be signed by the master of ship. The entries in the Oil Record Book Part I, for ships holding an International Oil Pollution Prevention Certificate, shall be at least in English, French or Spanish. Where entries in an official national language of the State whose flag the ship is entitled to fly are also used, this shall prevail in case of a dispute or discrepancy.

5 Any failure of the oil filtering equipment shall be recorded in the Oil Record Book Part I.

6 The Oil Record Book Part I, shall be kept in such a place as to be readily available for inspection at all reasonable times and, except in the case of unmanned ships under tow, shall be kept on board the ship. It shall be preserved for a period of three years after the last entry has been made.

7 The competent authority of the Government of a Party to the present Convention may inspect the Oil Record Book Part I on board any ship to which this Annex applies while the ship is in its port or offshore terminals and may make a copy of any entry in that book and may require the master of the ship to certify that the copy is a true copy of such entry. Any copy so made which has been certified by the master of the ship as a true copy of an entry in the ship's Oil Record Book Part I shall be made admissible in any judicial proceedings as evidence of the facts stated in the entry. The inspection of an Oil Record Book Part I and the taking of a certified copy by the competent authority under this paragraph shall be performed as expeditiously as possible without causing the ship to be unduly delayed.

# Annexe 2 : extraits de la norme ISO 9377-2 : 2000

INTRANORMES pour : MINISTERE DE LA DEFENSE



# Qualité de l'eau — Détermination de l'indice hydrocarbure —

## Partie 2:
## Méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse

### 1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 9377 spécifie une méthode pour la détermination de l'indice hydrocarbure dans les eaux au moyen d'une chromatographie en phase gazeuse. La présente méthode est applicable aux eaux de surface, aux eaux résiduaires et aux eaux des stations d'épuration et permet la détermination de l'indice hydrocarbure pour des concentrations supérieures à 0,1 mg/l.

La présente méthode n'est pas applicable à la détermination quantitative de la teneur en huile minérale volatile. Toutefois, sur la base du profil des pics du chromatogramme, il est possible d'obtenir des informations d'ordre qualitatif concernant la composition de la contamination de l'huile minérale.

NOTE 1 Pour la détermination de la teneur en huiles minérales des sols et sédiments, voir l'ISO/TR 11046.

NOTE 2 Il convient que la concentration en masse de la graisse d'origine animale et végétale dans l'échantillon pour essai ne dépasse pas 150 mg/l, car il est possible que la capacité d'adsorption de la garniture des colonnes pour purification ne soit pas suffisante pour des valeurs plus élevées.

NOTE 3 Dans le cas d'eaux résiduaires très polluées, contenant en particulier une grande quantité d'agents de surface, une perte de rendement peut se produire.

### 2 Références normatives

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 9377. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente partie de l'ISO 9377 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

ISO 5667-3:1994, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.*

ISO 8466-1:1990, *Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance — Partie 1: Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage.*

© ISO 2000 – Tous droits réservés 

## 3 Terme et définition

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 9377, le terme et la définition suivants s'appliquent.

**3.1**
**indice hydrocarbure par GC-FID**
somme des concentrations des composés extractibles par un solvant hydrocarboné, dont le point d'ébullition est compris entre 36 °C et 69 °C, non adsorbés par le Florisil[1)] et dont les temps de rétention, en chromatographie, sont compris entre ceux du *n*-décane ($C_{10}H_{22}$) et du *n*-tétracontane ($C_{40}H_{82}$)

NOTE Les substances conformes à cette définition sont des hydrocarbures aliphatiques à longue chaîne ou ramifiés, alicycliques, aromatiques ou aromatiques substitués.

## 4 Interférences

Les composés de faible polarité (par exemple hydrocarbures halogénés) et des concentrations élevées de substances polaires peuvent interférer avec la détermination.

Les substances tensio-actives interférent avec la phase d'extraction.

## 5 Principe

Extraction de l'échantillon d'eau à l'aide d'un agent d'extraction. Élimination des substances polaires par purification avec du Florisil. Analyse d'une aliquote purifiée par chromatographie capillaire, en utilisant une colonne non polaire et un détecteur à ionisation de flamme (FID). Mesurage de l'aire totale de pics entre le *n*-décane et le *n*-tétracontane. Quantification de la concentration en huiles minérales par rapport à un étalon externe composé de deux huiles minérales spécifiées. Calcul de l'indice hydrocarbure.

Il est essentiel que les essais réalisés dans le cadre de la présente partie de l'ISO 9377 soient effectués par un personnel convenablement qualifié.

Il convient d'étudier si des problèmes particuliers nécessiteront la spécification de conditions complémentaires et, le cas échéant, dans quelle mesure.

## 6 Réactifs

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue et convenir à leur utilisation spécifique. L'adéquation des réactifs et des solutions doit être vérifiée en effectuant un essai à blanc.

**6.1 Eau**, pour la préparation des solutions.

Utiliser de l'eau distillée ou de l'eau produite par un générateur d'eau pure capable d'éliminer les traces de composés organiques, par exemple par passage sur charbon actif.

**6.2 Agent d'extraction**.

Solvant hydrocarboné ou mélange d'hydrocarbures, dont les points d'ébullition sont compris entre 36 °C et 69 °C.

Des essais de répétabilité sont nécessaires pour tout changement de l'agent d'extraction.

---

1) Florisil est le nom commercial désignant une substance à diatomées préparée, composée principalement de silicate de magnésium anhydre. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente partie de l'ISO 9377 et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.


© ISO 2000 – Tous droits réservés

**6.3 Sulfate de sodium, anhydre**, $Na_2SO_4$.

**6.4 Sulfate de magnésium heptahydraté,** $MgSO_4,7H_2O$.

**6.5 Acide minéral,** par exemple l'acide chlorhydrique, $c$(HCl) = 12 mol/l ($\rho$ = 1,19 g/ml).

**6.6 Acétone,** $C_3H_6O$.

**6.7 Florisil,** granulométrie 150 µm à 250 µm (60 mesh à 100 mesh), chauffé à 140 °C pendant 16 h et conservé dans un dessiccateur.

**6.8 Mélanges d'huiles minérales**.

**6.8.1 Mélange étalon**[2)].

Peser avec précision des quantités égales de deux types différents d'huile minérale (type A et type B, aucun ne contenant d'additifs) et ajouter suffisamment de solvant d'extraction (6.11.2) pour obtenir une concentration d'hydrocarbure totale d'environ 10 mg/ml.

Il convient que le type A montre des pics discrets sur le chromatogramme. Le carburant diesel sans additifs en est un exemple. Voir également l'EN 590 pour davantage d'information. Il convient que le type B ait une plage d'ébullition supérieure à celle du type A et qu'il présente des signaux non résolus sur le chromatogramme. L'huile lubrifiante sans additifs avec une plage d'ébullition comprise entre 325 °C et 460 °C constitue un exemple de ce type.

**6.8.2 Mélange d'étalonnage**.

Préparer au moins cinq solutions d'étalonnage différentes en diluant des aliquotes du mélange étalon (6.8.1) avec le solvant d'extraction (6.11.2). Les concentrations suivantes peuvent être appropriées:

0 (blanc), 0,2 mg/ml, 0,4 mg/ml, 0,6 mg/ml, 0,8 mg/ml et 1,0 mg/ml.

Des concentrations plus élevées peuvent être recommandées pour d'autres applications.

Conserver le mélange d'étalonnage hermétiquement fermé dans un réfrigérateur (4 °C à 8 °C). Il est stable pendant six mois au maximum.

**6.8.3 Étalon de contrôle qualité (QC)**.

Préparer, conformément à 6.8.1, une solution étalon dans l'acétone (6.6) à une concentration en masse de 1 mg/ml par exemple. Il convient que la concentration exacte soit égale à environ mille fois le domaine de travail.

NOTE Lorsqu'une huile lubrifiante est utilisée pour le contrôle qualité, la solution mère est facilement préparée dans l'agent d'extraction (6.2), puis diluée dix fois dans l'acétone avant de doper l'eau de contrôle qualité.

Conserver la solution hermétiquement fermée dans un réfrigérateur (4 °C à 8 °C). Elle reste stable pendant six mois au maximum.

**6.9 Mélange étalon de *n*-alcanes** pour un essai de performance du système.

Dissoudre les *n*-alcanes ayant des nombres de carbone pairs ($C_{20}$, $C_{40}$ et au moins trois *n*-alcanes supplémentaires) dans l'agent d'extraction (6.2) pour obtenir des concentrations d'environ 50 µg/ml des composés

---

2) Ces étalons sont disponibles auprès de:

Fachgruppe I.2 – Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – Richard-Willstätter-Strasse 11 – D-12489 Berlin, Allemagne. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente partie de l'ISO 9377 et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif des produits ainsi désignés.

© ISO 2000 – Tous droits réservés

individuels. Il peut être nécessaire d'utiliser un solvant différent, par exemple de l'heptane, pour la première solution; dans ce cas, diluer cette première solution avec l'agent d'extraction (6.2).

Conserver le mélange étalon hermétiquement fermé dans un réfrigérateur. Il reste stable pendant six mois au maximum.

NOTE 1 Cette solution est utilisée pour vérifier dans quelle mesure le système de chromatographie en phase gazeuse est approprié pour la résolution des *n*-alcanes ainsi que pour la réponse du détecteur.

NOTE 2 Cette solution est utilisée pour donner des informations sur les temps de rétention des *n*-alcanes afin de caractériser les hydrocarbures dans l'échantillon.

**6.10 Composés de référence**.

**6.10.1 *n*-Décane**, $C_{10}H_{22}$.

**6.10.2 *n*-Tétracontane**, $C_{40}H_{82}$.

**6.10.3 *n*-Eicosane**, $C_{20}H_{42}$.

**6.11 Solvant d'extraction avec composés de référence**.

**6.11.1 Solution mère du solvant d'extraction**.

Dissoudre 20 mg de *n*-tétracontane (6.10.2) dans l'agent d'extraction (6.2), puis ajouter 20 µl de *n*-décane (6.10.1) et diluer avec l'agent d'extraction jusqu'à 1 000 ml.

Stocker la solution hermétiquement fermée dans un réfrigérateur. Elle reste stable pendant six mois au maximum.

NOTE Le *n*-tétracontane n'est que moyennement soluble dans l'agent d'extraction. Un léger chauffage ou un traitement aux ultrasons permet d'accélérer le processus de dissolution.

**6.11.2 Solution étalon du solvant d'extraction**.

Immédiatement avant utilisation, diluer la solution mère (6.11.1) avec dix fois le volume d'agent d'extraction.

**6.12 Solution d'essai de stéarate de stearyle**, $C_{36}H_{72}O_2$.

Dissoudre 200 mg de stéarate de stearyle dans 100 ml de solvant d'extraction (6.11.2).

NOTE Cette solution est utilisée pour vérifier l'efficacité de la procédure de purification.

Stocker la solution hermétiquement fermée dans un réfrigérateur. Elle reste stable pendant six mois au maximum.

## 7 Appareillage

**7.1 Verrerie courante de laboratoire**.

Nettoyer toute la verrerie selon les modes opératoires habituels pour ce type d'analyse et vérifier la pureté (mesurage du blanc). Si nécessaire, rincer la verrerie avec l'agent d'extraction (6.2) et renouveler la vérification du blanc.

**7.2 Chromatographe en phase gazeuse**, équipé d'un système d'injection non sélectif et d'un détecteur à ionisation de flamme.


© ISO 2000 – Tous droits réservés

**7.3 Colonne pour chromatographie en phase gazeuse**, en silice fondue, avec l'une des phases stationnaires suivantes:

non polaire, immobilisée, 100 % diméthylpolysiloxane, ou 95 % diméthyl / 5 %-diphénylpolysiloxane ou polysiloxane modifié

et correspondant aux caractéristiques suivantes:

longueur: 5 m à 30 m

diamètre interne: 0,25 mm à 0,53 mm

épaisseur de film: 0,25 µm à 1,2 µm

Pour un exemple, voir l'annexe B.

Il est recommandé d'utiliser une précolonne (par exemple 2 m, 0,53 mm de diamètre interne, silice fondue désactivée).

**7.4 Système de traitement de données** approprié pour l'intégration de la surface totale du chromatogramme, pour la compensation du «dégorgement de colonne» ainsi que pour la réintégration après avoir tracé une nouvelle ligne de base.

**7.5 Flacons d'échantillonnage**, en verre, de 250 ml et 1 000 ml de capacité, fermés par des bouchons en verre rodés ou par des bouchons à vis, revêtus de PTFE (polytétrafluoroéthylène).

Le flacon d'échantillonnage doit permettre une extraction directement à partir du flacon.

**7.6 Centrifugeuse**.

**7.7 Tubes à centrifuger**, de 100 ml de capacité, avec bouchon (à vis) approprié.

**7.8 Microséparateur** (voir l'exemple à la Figure A.2), ou autre dispositif approprié à la séparation des phases.

**7.9 Colonnes pour purification**, en verre, comportant un filtre en verre fritté de porosité 2 (voir l'exemple à la Figure A.1).

**7.10 Appareil Kuderna-Danish**, muni d'un flacon de 250 ml, ou tout autre appareil de concentration adapté, par exemple un évaporateur rotatif avec vide contrôlé.

**7.11 Agitateur magnétique avec barreau**, de longueur appropriée pour assurer un mélange total.

## 8 Échantillonnage et conservation des échantillons

L'échantillonnage et la conservation doivent se faire conformément à l'ISO 5667-3.

Remplir un flacon d'échantillonnage (7.5) à environ 90 % avec l'échantillon, fermer hermétiquement et peser ($m_1$). Conserver l'échantillon à environ 4 °C et l'extraire le plus tôt possible mais dans un délai de 4 jours au maximum.

Si nécessaire, conserver l'échantillon sur le lieu du prélèvement en l'acidifiant avec un acide minéral (6.5) pour atteindre un pH de 2.

La conservation de l'échantillon sur le lieu du prélèvement est recommandée pour les échantillons d'eaux de surface et souterraines. Si des teneurs élevées d'acides humiques sont présentes dans les eaux souterraines, perceptibles par une teinte jaune brunâtre de l'échantillon, il convient de ne pas acidifier afin d'éviter la précipitation des acides humiques au pH spécifié.

NOTE Si la formation d'émulsions ou une concentration d'huiles d'origine animale et végétale > 150 mg/l sont attendues, il est conseillé de prélever également un plus petit volume d'échantillon dans un flacon d'échantillonnage de 250 ml.

© ISO 2000 – Tous droits réservés

# 9 Mode opératoire

## 9.1 Essai à blanc

Effectuer des essais à blanc pour chaque série d'essais conformément à 9.3 et en utilisant l'ensemble des réactifs et de la verrerie de la même manière que pour les échantillons.

## 9.2 Détermination du rendement

Déterminer le rendement à intervalles réguliers, de préférence pour chaque série d'essais, en utilisant 900 ml d'eau (6.1) auxquels 1,0 ml de l'étalon QC (6.8.3) a été ajouté. Effectuer l'essai en commençant au 9.3 et calculer le rendement. S'assurer que le rendement est compris entre 80 % et 110 %.

## 9.3 Mode opératoire d'extraction

Si nécessaire, refroidir l'échantillon à environ 10 °C, afin d'éviter des pertes de l'agent d'extraction par évaporation.

Acidifier l'échantillon à pH 2 en ajoutant de l'acide minéral (6.5) si cela n'a pas été fait sur le lieu du prélèvement (voir l'article 8).

Ajouter environ 80 g de sulfate de magnésium (6.4) par 900 ml d'échantillon afin d'éviter les émulsions.

NOTE 1 L'ajout de sulfate de magnésium n'est pas nécessaire s'il est certain que les échantillons ne forment pas d'émulsions.

Ajouter 50 ml de solution étalon du solvant d'extraction (6.11.2) et un barreau magnétique, fermer la bouteille et agiter vigoureusement pendant 30 min à l'aide de l'agitateur magnétique (7.11).

Retirer le bouchon et le remplacer par le microséparateur (7.8).

Ajouter suffisamment d'eau (6.1) pour permettre la récupération de la couche d'agent d'extraction du microséparateur; transférer celle-ci dans une colonne pour purification (7.9) et procéder conformément à 9.4.

Lors du transfert de la phase organique dans la colonne pour purification, veiller à éviter de transférer l'eau car elle risque de recouvrir la surface du sulfate de sodium. Il est recommandé de transférer la couche organique en plusieurs étapes à l'aide d'une pipette ou, si l'on utilise un microséparateur (7.8) (voir Figure A.2), de positionner le ménisque en dessous du robinet.

Dans le cas d'émulsions fortes, centrifuger l'extrait comme suit. Transférer la phase d'agent d'extraction ainsi que l'émulsion dans un tube à centrifuger de 100 ml (7.7) et fermer le tube. Briser l'émulsion par centrifugation de l'extrait.

NOTE 2 Une centrifugation de 10 min à 15 min est généralement suffisante.

L'extraction par agitation peut être appropriée, mais l'efficacité de celle-ci doit être vérifiée.

## 9.4 Mode opératoire de purification

Transférer la phase d'agent d'extraction (voir 9.3) dans une petite colonne (voir Figure A.1) remplie de 2 g de Florisil (6.7) et recouverte d'une couche de 2 g de sulfate de sodium (6.3).

NOTE 1 Un prérinçage de la colonne avec quelques millilitres d'agent d'extraction (6.2) peut être utile pour éviter la formation de cannelures.

Laisser percoler la phase d'agent d'extraction, suivie par 10 ml supplémentaires d'agent d'extraction (6.2), à travers la colonne, dans un appareil de concentration approprié (7.10).

Rincer la colonne avec environ 10 ml d'agent d'extraction (6.2).

 © ISO 2000 – Tous droits réservés

NOTE 2 En alternative, et sous réserve que les résultats soient équivalents à ceux obtenus avec la colonne contenant le Florisil, il est possible d'utiliser d'autres modes opératoires pour purifier l'extrait utilisant la même quantité de Florisil, par exemple agitation de l'extrait total avec 2 g de Florisil durant 30 min sur un dispositif d'agitation.

## 9.5 Concentration

En utilisant le dispositif d'évaporation (7.10), concentrer l'extrait à un volume d'environ 6 ml.

Concentrer ensuite l'extrait jusqu'à l'obtention d'un volume légèrement inférieur à 1 ml à l'aide d'un léger courant d'azote. Compléter avec l'agent d'extraction (6.2) jusqu'à l'obtention d'un volume de 1,0 ml ou calculer le volume exact de l'extrait concentré par pesée. Transférer une aliquote de l'extrait final dans une fiole à septum pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

NOTE Il est possible d'omettre la concentration de l'extrait à 1,0 ml si un indice élevé d'hydrocarbure est prévu ou si une grande quantité, par exemple 100 µl, de l'extrait partiellement ou non concentré est injectée au moyen d'un «système d'injection pour volumes importants».

Lors de l'utilisation d'une injection de volume important, il est nécessaire de porter l'extrait à un volume connu, par exemple 50 ml ou 100 ml, après traitement par le Florisil. Dans ce cas, il convient que la concentration de la solution d'étalonnage (6.8) et la concentration du mélange d'étalonnage de *n*-alcanes (6.9) soient proportionnellement inférieures.

Laisser égoutter le flacon d'échantillonnage vide pendant 5 min. Fermer le flacon avec le bouchon utilisé précédemment et déterminer sa masse ($m_2$) à 1 g près.

## 9.6 Essai d'aptitude du Florisil

Vérifier l'aptitude du Florisil à intervalles réguliers et à chaque fois qu'un nouveau lot de Florisil sec est utilisé, de la manière suivante.

Utiliser une solution étalon de stéarate de stearyle (6.12) et une solution d'étalonnage d'huiles minérales (6.8).

Effectuer le mode opératoire de purification (9.4) avec 10 ml de solution de stéarate de stearyle, puis ajouter l'agent d'extraction (6.11.2) pour obtenir un volume de 25 ml. Transférer une aliquote de la solution purifiée dans une fiole à septum et analyser par chromatographie en phase gazeuse (voir 9.7). Mesurer les aires de pic du stéarate de stearyle après traitement au Florisil. Diluer 0,5 ml de solution de stéarate de stearyle avec l'agent d'extraction (6.11.2) jusqu'à 25 ml et analyser par chromatographie en phase gazeuse. Calculer le rapport des aires de pic pour le stéarate de stearyle pour la solution traitée et la solution non traitée. Il convient que ce rapport soit inférieur à 1. Dans le cas contraire, activer le Florisil conformément à 6.7.

Effectuer le mode opératoire de purification (9.4) avec 10 ml de solution d'étalonnage d'huiles minérales à 2 mg/ml (6.8), puis ajouter la solution étalon du solvant d'extraction (6.11.2) jusqu'à obtenir un volume de 25 ml. Transférer une aliquote de la solution purifiée dans une fiole à septum et analyser par chromatographie en phase gazeuse.

Déterminer le rendement en huile minérale sur la base de l'aire de pic entre $C_{10}$ et $C_{40}$ dans la solution d'étalonnage traitée (avec Florisil) et non traitée. Il convient que le rendement soit au moins égal à 80 %. Si ce critère n'est pas respecté, rincer le lot de Florisil avec une grosse quantité d'eau et activer le Florisil comme indiqué en 6.7. Si ce nouvel essai montre que le critère n'est pas encore satisfait, choisir un autre lot de Florisil avec un numéro de lot différent.

## 9.7 Détermination par chromatographie en phase gazeuse

### 9.7.1 Réglage du chromatographe en phase gazeuse

Choisir une colonne capillaire avec l'une des phases stationnaires spécifiées (voir 7.3 et l'annexe B) pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Régler le chromatographe jusqu'à l'obtention d'une séparation optimale. Les pics du chromatogramme du mélange étalon de *n*-alcanes (6.9) doivent être séparés à la ligne de base. Il convient que la réponse relative (aire de pic) du *n*-tétracontane ($C_{40}H_{82}$), comparée avec le *n*-eicosane ($C_{20}H_{42}$),

© ISO 2000 – Tous droits réservés

soit au moins égale à 0,8. Dans le cas contraire, la discrimination du système d'injection est trop élevée et le système d'injection doit être optimisé ou remplacé.

### 9.7.2 Étalonnage

#### 9.7.2.1 Généralités

Pour l'étalonnage, une distinction est faite entre l'étalonnage initial, l'étalonnage de routine et la vérification de la validité de la courbe d'étalonnage. L'étalonnage initial détermine le domaine de travail et la linéarité de la fonction d'étalonnage conformément à l'ISO 8466-1. Effectuer cet étalonnage lorsque l'appareil est utilisé pour la première fois.

Dans la phase suivante, établir le domaine de travail définitif et effectuer l'étalonnage de routine. Répéter cet étalonnage après les opérations de maintenance (par exemple le remplacement de la colonne capillaire), après la réparation des systèmes de chromatographie en phase gazeuse et dans le cas où les systèmes n'ont pas été utilisés pendant une longue période, ou si les critères de validité ne peuvent pas être respectés. Vérifier la validité de l'étalonnage initial avec chaque série d'échantillons à analyser.

Corriger tous les chromatogrammes du dégorgement de colonne. À cette fin, réaliser des chromatogrammes à blanc (chromatogrammes avec seulement du solvant) et utiliser ceux-ci pour une correction de la ligne de base.

#### 9.7.2.2 Étalonnage initial

Établir le domaine de travail préliminaire en analysant au moins cinq dilutions du mélange d'étalonnage (6.8). Effectuer l'essai de linéarité conformément à l'ISO 8466-1.

#### 9.7.2.3 Étalonnage de routine

Après l'examen du domaine de travail définitif, analyser un minimum de cinq dilutions du mélange d'étalonnage (6.8). Calculer la fonction d'étalonnage par une analyse de régression linéaire des aires de pic corrigées. La sensibilité réelle de la méthode peut être estimée à partir de la fonction de régression calculée.

#### 9.7.2.4 Vérification de la validité de la fonction d'étalonnage

Vérifier la validité de la fonction d'étalonnage par rapport à l'étalonnage de routine pour chaque lot d'échantillons en analysant une solution étalon tous les dix échantillons. La concentration de cette solution étalon doit se situer entre 40 % et 80 % du domaine de travail. Vérifier que les résultats individuels ne diffèrent pas de plus de 10 % de la droite d'étalonnage de travail. **Si ce critère est satisfait, la fonction d'étalonnage est considérée comme valide.** Dans le cas contraire, effectuer un nouvel étalonnage conformément à 9.7.2.3.

Pour des lots importants d'échantillons, le nombre d'analyses de la solution étalon peut être réduit sous réserve que le résultat moyen soit calculé à partir d'au moins trois mesurages.

### 9.7.3 Mesurage

Mesurer l'échantillon, les solutions d'étalonnage et la solution d'essai à blanc au moyen du chromatographe en phase gazeuse.

À intervalles réguliers, enregistrer un chromatogramme (chromatogramme à blanc) en injectant l'agent d'extraction (6.2) et en analysant dans les mêmes conditions que pour l'échantillon. Utiliser un chromatogramme de l'agent d'extraction pour corriger les aires de pic des chromatogrammes des échantillons.

NOTE Une augmentation du «dégorgement de colonne» peut indiquer une contamination du système d'injection ou de la colonne.


© ISO 2000 – Tous droits réservés

### 9.7.4 Paramètres d'intégration

Intégrer le chromatogramme entre le *n*-décane ($C_{10}H_{22}$) et le *n*-tétracontane ($C_{40}H_{82}$). Démarrer l'intégration juste après le pic de *n*-décane au niveau du signal face au pic de solvant (S à la Figure B.3). Mettre un terme à l'intégration juste avant le début du pic de *n*-tétracontane sur le même niveau de signal (E à la Figure B.3). Vérifier tous les chromatogrammes visuellement pour garantir une intégration correcte. Tracer une ligne droite de S à E. Marquer le début et la fin de l'intégration sur le chromatogramme.

NOTE 1 Des exemples de chromatogrammes sont présentés à l'annexe B.

La présence de pics entre le pic du solvant et celui du *n*-décane indique que l'échantillon contient probablement des hydrocarbures volatils à faible point d'ébullition. Il convient de mentionner cela dans le rapport d'essai.

Des pics discrets ou une augmentation du niveau de la ligne de base à la fin du chromatogramme (temps de rétention supérieur à celui du *n*-tétracontane) indiquent que l'échantillon contient probablement des hydrocarbures ayant un point d'ébullition élevé. Il convient de mentionner cela dans le rapport d'essai.

NOTE 2 La gamme des nombres de carbone des *n*-alcanes présents dans l'échantillon est déterminée en comparant le chromatogramme de l'extrait d'échantillon avec celui de la solution étalon des *n*-alcanes (6.9). La plage d'ébullition correspondante peut être définie à partir de l'annexe C.

## 9.8 Calculs

Calculer l'indice hydrocarbure à l'aide de l'équation suivante:

$$\rho = \frac{(A_{\mathrm{m}} - b) \cdot f \cdot V \cdot w}{a \cdot (m_1 - m_2)}$$

où

$\rho$ est l'indice hydrocarbure, en milligrammes par litre;

$a$ est la pente de la fonction d'étalonnage, en litres par milligramme;

$A_{\mathrm{m}}$ est l'aire de pic intégrée de l'extrait d'échantillon, en unités correspondant à l'instrument;

$f$ est tout facteur de dilution de l'extrait d'échantillon;

$m_1$ est la masse, en grammes, du flacon d'échantillonnage rempli;

$m_2$ est la masse, en grammes, du flacon d'échantillonnage vide;

$w$ est la masse volumique, en grammes par millilitre, de l'échantillon d'eau (pour les eaux naturelles, il est possible d'utiliser 1,00 g/ml);

$V$ est le volume, en millilitres, de l'extrait final;

$b$ est l'ordonnée à l'origine, en unités correspondant à l'instrument.

## 9.9 Expression des résultats

Exprimer la concentration de l'huile minérale dans l'eau comme l'indice hydrocarbure, en milligrammes par litre, avec deux chiffres significatifs.

EXEMPLES

Indice hydrocarbure 15 mg/l

Indice hydrocarbure 2,9 mg/l

© ISO 2000 – Tous droits réservés

## 10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit faire référence à la présente partie de l'ISO 9377 et contenir les informations suivantes:

a) l'identité de l'échantillon;

b) l'indice hydrocarbure, en milligrammes par litre;

c) toute particularité observée pendant l'essai;

d) toute action non spécifiée dans la présente partie de l'ISO 9377 et susceptible d'avoir influencé les résultats.

Les renseignements qualitatifs suivants peuvent également être fournis dans le rapport:

e) la plage d'ébullition de l'huile minérale détectée sur la base du temps de rétention relatif par rapport au point d'ébullition du mélange d'étalonnage des *n*-alcanes;

f) toute présence d'hydrocarbures volatils;

g) toute présence d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition élevé.

## 11 Fidélité

Un essai interlaboratoires, réalisé en été 1999, a fourni les valeurs données dans le Tableau 1.

**Tableau 1 — Données de fidélité**

| Numéro d'échantillon | $L$ | $n$ | NAP | $\overline{\overline{x}}$ | $x_{soll}$ | WFR | $s_R$ | $CV_R$ | $s_r$ | $CV_r$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | % | mg/l | mg/l | % | mg/l | % | mg/l | % |
| 1 | 35 | 127 | 15,3 | 3,04 | 2,99 | 101,6 [a] | 0,291 | 9,6 | 0,092 | 3,0 |
| 2 | 35 | 134 | 13,6 | 0,57 | 0,70 | 82,0 | 0,192 | 33,5 | 0,037 | 6,5 |
| 3 | 38 | 142 | 10,1 | 3,61 | 4,00 | 90,3 [b] | 0,763 | 21,1 | 0,210 | 5,8 |
| 4 | 41 | 156 | 0,6 | 0,74 | 1,04 | 71,1 [c] | 0,300 | 40,5 | 0,105 | 14,1 |

$L$ est le nombre de laboratoires après élimination des aberrants;

$n$ est le nombre de résultats après élimination des aberrants;

NAP sont les valeurs aberrantes;

$\overline{\overline{x}}$ est la moyenne totale des résultats après élimination des aberrants;

$x_{soll}$ est la valeur réelle;

WFR est le rendement;

$s_r$ est l'écart-type de répétabilité;

$CV_r$ est le coefficient de variation de répétabilité;

$s_R$ est l'écart-type de reproductibilité;

$CV_R$ est le coefficient de variation de reproductibilité.

[a] Deux participants à l'essai interlaboratoires ont rencontré des problèmes avec la qualité de l'éther de pétrole.

[b] Échantillon contenant des agents de surface en concentration dix fois supérieure aux hydrocarbures.

[c] Échantillon contenant une concentration élevée en $C_{12}$ méthyle ester.


© ISO 2000 – Tous droits réservés

## TRAITEMENT D'EAUX HUILEUSES PAR PHOTOCATALYSE HETEROGENE : APPLICATION A LA DEPOLLUTION DES EAUX DE CALES.

Afin de réduire la quantité d'hydrocarbures déversés dans le milieu marin, les navires de la flotte marchande et, depuis peu, les navires militaires sont tenus de contrôler leurs rejets huileux. Par exemple, seules les eaux de cales dont la concentration en huile (indice hydrocarbure) est inférieure à 15 ppmv peuvent être déversées en mer (Marpol 73/78). Au-delà de cette teneur, et si le stockage à bord n'est pas envisageable, un traitement avant rejet devient alors inévitable.

Cependant, les traitements actuels des eaux de cales se sont avérés jusqu'ici insuffisants. La photocatalyse hétérogène, méthode largement utilisée dans le cas du traitement d'effluents gazeux et liquides, a ainsi été proposée dans ce travail.

L'abattement de l'indice hydrocarbure a été suivi par analyse GC-MS. Dès lors, après avoir mis en évidence la faisabilité et les limites du procédé *batch*, un réacteur photocatalytique à aération diffusée (DAPR) a été développé afin de remédier au manque d'oxygène dissous de l'effluent réel. Comparativement au traitement dans le réacteur *batch*, une meilleure efficacité de la dégradation a été observée dans le DAPR. Cependant, l'analyse parallèle (ATD-GC-MS) de l'évolution de la composition de la phase gazeuse a montré qu'une quantité non négligeable de composés organiques volatils (COV) y étaient alors émis. Enfin, les n-alcanes ont été identifiés comme étant les composés les plus réfractaires au traitement photocatalytique et le pentadécane a alors été choisi comme polluant modèle des eaux de cales pour une analyse cinétique.

MOTS CLES:
*Photocatalyse - $TiO_2$ - Eaux de Cales - Indice Hydrocarbure - Alcane - Pentadécane - Cinétique - Analyse.*

## TREATMENT OF OILY WATER BY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS: APPLICATION TO THE BILGE WATER REMEDIATION.

In order to reduce the marine oil pollution, ships have to control their hydrocarbon dumping at sea. For example, only bilge water that has a hydrocarbon oil index less than 15 ppmv can be discharged at sea (Marpol 73/78). Otherwise, effluents have to be stored on board or treated.

In this study, heterogeneous photocatalysis was proposed as an alternative method to the current treatments that are still not efficient enough.

Oil removal was monitored by GC-MS analysis. Then, by demonstrating the feasibility and limitations of the batch process, we developed a diffused aeration photocatalytic reactor (DAPR). In this case, better results were obtained than in the batch reactor because the problem of the lack of dissolved oxygen in the real effluent was solved by supplying air continuously. However, volatile organic compounds were then found by monitoring (ATD-GC-MS) the evolution of the gaseous phase composition. Finally, we showed that linear alkanes were the most resistant compounds to the photocatalytic treatment and thereby, pentadecane was chosen as a model pollutant of bilge water for a kinetic study.

KEYWORDS:

*Photocatalysis - $TiO_2$ - Bilge Water - Hydrocarbon Oil Index - Alkane - Pentadecane - Kinetic - Analysis.*

IRCELYON - Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
UMR 5256 CNRS - Université Claude Bernard Lyon 1
2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex