

# Couplage photocatalyse-oxydation par le ferrate (VI) pour le traitement du colorant rhodamine 6G

## Coupling photocatalysts and ferrate oxidation for the removal of the dye rhodamine 6G

Vanessa Peings, Albéric Andrin, Mickael Le Behec, Sylvie Lacombe, Jérôme Frayret and Thierry Pigot

Volume 30, Number 1, 2017

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/1040061ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/1040061ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Peings, V., Andrin, A., Le Behec, M., Lacombe, S., Frayret, J. & Pigot, T. (2017). Couplage photocatalyse-oxydation par le ferrate (VI) pour le traitement du colorant rhodamine 6G. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 30(1), 35–39. <https://doi.org/10.7202/1040061ar>

Article abstract

A limiting factor in photocatalytic oxidation using UV irradiation of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is the recombination of conduction band electrons ( $e_{cb}^-$ ) with electron holes ( $h_{vb}^+$ ) on  $\text{TiO}_2$  surface. Coupling ferrate(VI),  $\text{Fe(VI)}$ , known as an “environmentally friendly” oxidant, with  $\text{UV/TiO}_2$  photocatalysis may involve an oxidation synergism arising from the  $\text{Fe(VI)}$  scavenging of  $e_{cb}^-$  and the corresponding beneficial formation of highly reactive  $\text{Fe(V)}$ . This study describes the results of coupling  $\text{P25 TiO}_2$  and  $\text{Fe(VI)}$  (pure or  $\text{Fe(VI)}$  matter synthesized in our laboratory) to remove the dye rhodamine 6G (R6G). Abatement kinetics for R6G, ( $[\text{R6G}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 8.00 \pm 0.05$ ), in presence of  $\text{TiO}_2$  ( $[\text{P25}] = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) illuminated under an UV source and/or  $\text{Fe(VI)}$  ( $[\text{Fe(VI)}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$ ) were followed by spectrophotometry. A synergism was highlighted during the treatment of R6G by  $\text{UV/TiO}_2$ /pure  $\text{Fe(VI)}$ , leading to a faster abatement and a better mineralization. However, this abatement was not reached when coupling  $\text{Fe(VI)}$  matter with  $\text{UV/TiO}_2$ . A study of the impact of the inorganic salts present in the  $\text{Fe(VI)}$  matter on the oxidative activities is presented. Sulfate,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{Fe(OH)}_3$  in particular lead to a high inhibition of  $\text{TiO}_2$  activity. The monitoring of hydroxyl radical ( $\text{OH}\cdot$ ) production highlighted a physical inhibition of the formation of  $\text{OH}\cdot$ , probably due to the formation of an inorganic salt layer at the surface of  $\text{TiO}_2$  and also to the scavenging of  $\text{OH}\cdot$  in the bulk solution.

# COUPLAGE PHOTOCATALYSE-OXYDATION PAR LE FERRATE (VI) POUR LE TRAITEMENT DU COLORANT RHODAMINE 6G

*Coupling photocatalysts and ferrate oxidation for the removal of the dye rhodamine 6G*

VANESSA PEINGS<sup>1\*</sup>, ALBÉRIC ANDRIN<sup>1</sup>, MICKAEL Le BECHEC<sup>1</sup>, SYLVIE LACOMBE<sup>1</sup>,  
JÉRÔME FRAYRET<sup>1,2</sup>, THIERRY PIGOT<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut des sciences analytiques et de physicochimie appliqués à l'environnement et aux matériaux (IPREM), CNRS UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64000 Pau, France

<sup>2</sup>PSI Environnement, 570, rue Peyrehitte, 65301 Lannemezan cedex, France

Reçu le 5 octobre 2016, accepté le 15 février 2017

## RÉSUMÉ

Un facteur limitant de l'oxydation photocatalytique du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sous irradiation UV est la recombinaison des électrons de la bande de conduction (e<sup>-</sup><sub>cb</sub>) avec les trous d'électron (h<sup>+</sup><sub>vb</sub>) à la surface de TiO<sub>2</sub>. Le couplage du ferrate(VI), Fe(VI), connu comme un oxydant respectueux de l'environnement, avec la photocatalyse UV/TiO<sub>2</sub> pourrait conduire à une synergie oxydative de par le piégeage de e<sup>-</sup><sub>cb</sub> par Fe(VI) et la consécutive formation de l'espèce hautement réactive Fe(V). Cette étude décrit les résultats du couplage TiO<sub>2</sub> commercial P25 avec Fe(VI) sous forme pure ou sous forme d'une matière synthétisée dans notre laboratoire (produit solide nommé Fe(VI) matter) pour l'abattement du colorant rhodamine 6G (R6G). Les cinétiques de transformation de R6G ([R6G]<sub>0</sub> = 10<sup>-5</sup> M; pH = 8,00 ± 0,05), en présence de TiO<sub>2</sub> ([P25] = 0,1 g·L<sup>-1</sup>) illuminé sous UV et/ou de Fe(VI) ([Fe(VI)]<sub>0</sub> = 10<sup>-4</sup> M) sont suivies par spectrophotométrie. Une synergie est mise en évidence lors du traitement de R6G par UV/TiO<sub>2</sub>/Fe(VI) pur, conduisant à une accélération de la transformation de R6G et à une minéralisation plus importante. Cependant, cet abattement n'est pas atteint lors

du couplage UV/TiO<sub>2</sub>/Fe(VI) matter. Une étude de l'impact de sels inorganiques présents dans Fe(VI) matter sur l'activité photocatalytique est présentée. Le sulfate, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, et le Fe(OH)<sub>3</sub> en particulier mènent à une forte inhibition de l'activité de TiO<sub>2</sub>. Le suivi de la production des radicaux hydroxyles (OH<sup>\*</sup>) montre une inhibition physique de leur production due à la formation d'une couche de sels inorganiques à la surface de TiO<sub>2</sub> et au piégeage de radicaux OH<sup>\*</sup> dans la solution.

**Mots-clés :** Ferrate(VI), photocatalyse, oxydation, synergie, colorant.

## ABSTRACT

A limiting factor in photocatalytic oxidation using UV irradiation of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is the recombination of conduction band electrons (e<sup>-</sup><sub>cb</sub>) with electron holes (h<sup>+</sup><sub>vb</sub>) on TiO<sub>2</sub> surface. Coupling ferrate(VI), Fe(VI), known as an "environmentally friendly" oxidant, with UV/TiO<sub>2</sub>

photocatalysis may involve an oxidation synergism arising from the Fe(VI) scavenging of  $e_{cb}^-$  and the corresponding beneficial formation of highly reactive Fe(V). This study describes the results of coupling P25 TiO<sub>2</sub> and Fe(VI) (pure or Fe(VI) matter synthesized in our laboratory) to remove the dye rhodamine 6G (R6G). Abatement kinetics for R6G, ( $[R6G]_0 = 10^{-5}$  M; pH = 8.00 ± 0.05), in presence of TiO<sub>2</sub> ( $[P25] = 0.1$  g·L<sup>-1</sup>) illuminated under an UV source and/or Fe(VI) ( $[Fe(VI)]_0 = 10^{-4}$  M) were followed by spectrophotometry. A synergism was highlighted during the treatment of R6G by UV/TiO<sub>2</sub>/pure Fe(VI), leading to a faster abatement and a better mineralization. However, this abatement was not reached when coupling Fe(VI) matter with UV/TiO<sub>2</sub>. A study of the impact of the inorganic salts present in the Fe(VI) matter on the oxidative activities is presented. Sulfate, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and Fe(OH)<sub>3</sub> in particular lead to a high inhibition of TiO<sub>2</sub> activity. The monitoring of hydroxyl radical (OH·) production highlighted a physical inhibition of the formation of OH·, probably due to the formation of an inorganic salt layer at the surface of TiO<sub>2</sub> and also to the scavenging of OH· in the bulk solution.

**Key Words:** Ferrate(VI), photocatalysis, oxidation, synergy, dye.

## 1. INTRODUCTION

Le ferrate(VI), Fe(VI), est un produit prometteur dans la filière du traitement des eaux de par ses propriétés oxydantes, coagulantes et désinfectantes. Son potentiel redox est de 2,20 V en milieu acide et 0,72 V en milieu basique (WOOD, 1958). Sa forme réduite Fe(OH)<sub>3</sub> est non toxique d'où le caractère respectueux de l'environnement de Fe(VI). Son efficacité a été démontrée sur des contaminants organiques et inorganiques tels que des pharmaceutiques, métaux, composés organiques azotés et soufrés (SHARMA, 2011, 2013).

L'oxydation photocatalytique associant l'irradiation UV du dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> avec Fe(VI) permet dans certains cas d'améliorer le procédé photocatalytique (SHARMA *et al.*, 2010; YUAN *et al.*, 2006). Classiquement, ce dernier entraîne la génération de porteurs de charge lorsqu'un photon suffisamment énergétique ( $h\nu \geq$  bande d'énergie de TiO<sub>2</sub>) fait passer un  $e^-$  ( $e_{cb}^-$ ) de la bande de valence à la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>. Un trou chargé positivement ( $h_{vb}^+$ ) se trouve alors sur la bande de valence (HOFFMANN *et al.*, 1995). Les électrons et les trous migrent à la surface de la particule, entraînant des réactions d'oxydation ou de réduction, ou se recombinaient, diminuant l'efficacité du traitement. La présence de Fe(VI) inhiberait la recombinaison de la paire électron-trou à la surface de TiO<sub>2</sub>, en acceptant un  $e_{cb}^-$  pour former Fe(V) (SHARMA *et al.*, 2010). Fe(V) étant plus réactif, il va oxyder des espèces

difficilement oxydables par Fe(VI). Cette synergie permet d'abattre efficacement des composés tels que l'ammoniac, l'acide formique, le dibutyl phtalate (SHARMA et CHENAY, 2008; LI *et al.*, 2008).

Le nombre d'études portant sur ce couplage demeurant pauvre, ce travail porte sur le couplage du TiO<sub>2</sub> commercial P25 avec Fe(VI) sous forme pure ou sous forme d'une matière plus économique (Fe(VI) matter) pour traiter la rhodamine 6G. L'étude des impacts des sels présents dans Fe(VI) matter, des concentrations en photocatalyseur et de l'ajout différé du ferrate lors du traitement est réalisée.

## 2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 2.1 Réactifs

Le ferrate(VI) synthétisé au laboratoire selon le brevet FR 2908128 (CASTETBON *et al.*, 2008) est nommé Fe(VI) matter. La composition du solide obtenu (sous forme de pastilles) est 15-18 % K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, 20-26 % KOH, 2-3 % Fe(OH)<sub>3</sub> et des sels formés à partir de Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Le prix de Fe(VI) matter est estimé à 20 €/kg avec le procédé de synthèse actuel. Le ferrate de potassium pur (90 %) provient de Sigma-Aldrich, son prix est supérieur à 1 800 \$/kg. Le photocatalyseur est le dioxyde de titane en poudre P25 (80 % anatase/20 % rutile, EVONIK, 99,5 %). La rhodamine 6G (R6G 99 %), l'acide téréphtalique (98 %) et les sels Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (puretés supérieures à 99 %) proviennent de Sigma-Aldrich.

### 2.2 Protocoles expérimentaux

Pour le traitement de R6G, la solution ( $[R6G] = 10^{-5}$  M) est illuminée en présence de Fe(VI) pur ou Fe(VI) matter ( $[Fe(VI)] = 10^{-4}$  M) et/ou du photocatalyseur P25 ( $[P25] = 0,1$  g·L<sup>-1</sup>) par des lampes UV (4 LED 365 nm,  $4,5 \times 10^{17}$  photons·s<sup>-1</sup>, déterminé par actinométrie au ferrioxalate) à pH 8,00 ± 0,05. La température du milieu réactionnel est maintenue à 25 ± 2 °C à l'aide d'une ventilation. Une agitation magnétique assure l'homogénéité du mélange et permet une oxygénation provenant de l'air ambiant. Lors de chaque traitement, des échantillons sont prélevés, l'action de Fe(VI) est stoppée par du sulfite de sodium, puis ils sont filtrés à 0,45 µm pour éliminer les particules avant analyse.

### 2.2 Méthodes analytiques

La concentration en Fe(VI) est déterminée par mesure

de l'absorbance à 510 nm et celle de R6G à 530 nm, avec le spectrophotomètre Perkin Elmer UV-850. La détermination du carbone organique total (COT) est faite sur le COTmètre TOC-L de Shimadzu. La méthode de quantification indirecte des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  consiste en l'ajout d'acide téréphtalique ( $[\text{AT}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) dans une solution de  $\text{TiO}_2$  ( $[\text{P25}] = 0,01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,00 \pm 0,05$ ) avec ou sans présence de sels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (résultant de la décomposition d'une solution de ferrate) ( $[\text{sel}] = 10^{-5} \text{ M}$ ). Cette solution est irradiée par une LED 365 nm fournissant  $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (irradiance déterminée par un radiomètre). Le nombre de photons émis, qui interviendra dans le calcul de l'efficacité photonique, a ainsi été calculé, il est de  $1,78 \times 10^{15} \text{ photons}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'acide hydrotéréphtalique (AHT), obtenu par la réaction de AT avec  $\text{OH}^\bullet$  et sa quantification se fait par mesure de la fluorescence à 420 nm (spectromètre de fluorescence, Edimbourg Instrument).

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Transformation de R6G et minéralisation

Des essais d'adsorption de R6G sur  $\text{TiO}_2$  dans l'obscurité montrent qu'elle est négligeable ( $<5 \%$  en 1 h). La figure 1 représente l'évolution de la concentration normalisée en R6G au cours du temps et selon les traitements. La synergie est mise en évidence lors du traitement UV/ $\text{TiO}_2$ /Fe(VI) pur, car la transformation totale de R6G est accélérée comparée aux traitements UV/ $\text{TiO}_2$  et Fe(VI) pur, et qu'elle n'est pas le résultat de l'addition des deux effets (si dans l'idéal ils étaient distincts) (Figure 1a). La mesure du COT montre de plus que la minéralisation est de 70 % contre 44 % et 36 % respectivement lors des traitements UV/ $\text{TiO}_2$  et Fe(VI) pur. Il est intéressant de noter que cette synergie est observée malgré le fait que la solution de ferrate(VI) à  $10^{-4} \text{ M}$  a une transmission égale à 82 % à 365 nm dans le dispositif expérimental; les photons absorbés ne sont alors plus disponibles pour générer la paire électron-trou à la surface de  $\text{TiO}_2$ . Lorsque Fe(VI) matter est utilisé, seul ou avec UV/ $\text{TiO}_2$ /Fe(VI) matter, l'abattement de R6G est partiel et ne conduit pas à une minéralisation (Figure 1b). La synergie n'est plus visible lorsque Fe(VI) matter est introduit dès que la photocatalyse est démarrée, mais elle a lieu si l'ajout de ferrate est différé de 10 min (traitement UV/ $\text{TiO}_2$ /Fe(VI) matter différé). Les sels présents dans Fe(VI) matter dus au procédé de synthèse inhibent l'oxydation par Fe(VI) et la réaction photocatalytique (traitement UV/ $\text{TiO}_2$ /sels Fe(VI) matter). Dans le cas UV/ $\text{TiO}_2$ /Fe(VI) matter différé, la synergie observée pourrait être due à la baisse de pH de la solution mesurée après 10 min de photocatalyse ( $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$ ). Les cinétiques de dégradation d'un polluant par Fe(VI) sont fortement dépendantes du pH car les différentes espèces

prises en jeu ont leur propre réactivité. À  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$  la forme monoprotinée de Fe(VI) est prédominante [ $\text{pKa}(\text{HFeO}_4^-/\text{FeO}_4^{2-}) = 7,3 \pm 0,1$ ] or celle-ci à un pouvoir oxydant plus grand que  $\text{FeO}_4^{2-}$ . De plus, la répulsion électrostatique avec  $\text{TiO}_2$  négativement chargée (point de charge nulle P25  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,8-6,8$ ) est plus faible avec la forme monoprotinée que non protonée de Fe(VI). La photoréduction de Fe(VI) à la surface de  $\text{TiO}_2$  est donc plus effective lorsque le pH diminue (SHARMA *et al.*, 2001). Il est également possible que le nombre de sites actifs de  $\text{TiO}_2$  augmente lorsque le pH diminue si la formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  diminue, minimisant le nombre de particules qui peuvent s'adsorber à la surface du photocatalyseur.

#### 3.2 Impacts des sels présents dans Fe(VI) matter et de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

L'influence des sels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  produit de décomposition de Fe(VI) sur l'abattement de R6G par UV/ $\text{TiO}_2$  et Fe(VI) a été étudiée. Les sels ont été introduits à la concentration  $[\text{sel}] = 10^{-4} \text{ M}$ , car ils sont présents dans Fe(VI) matter dans le même ordre de grandeur que Fe(VI). Les abattements en R6G après 2 h de traitement sont indiqués dans le tableau 1. La colonne  $\Sigma$ sels représente l'ajout de tous les sels présents dans Fe(VI) matter. Dans le cas du traitement UV/ $\text{TiO}_2$  une solution de Fe(VI) matter dégradée (Fe[VI] transformé en  $\text{Fe}[\text{OH}]_3$ ) est injectée; pour le traitement Fe(VI) pur le résultat indiqué est l'abattement lors du traitement par Fe(VI) matter (les teneurs en Fe(VI) introduites restent identiques). Il a été vérifié que les sels présents dans Fe(VI) matter n'absorbent pas à 365 nm et donc ne modifient pas l'absorption des photons. Aussi, la dispersion des particules de  $\text{TiO}_2$  dépendant de facteurs tels que la nature des ions coexistant et la force ionique des solutions, l'étude de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) des suspensions de  $\text{TiO}_2$  a été réalisée. Les phénomènes d'agrégation sont négligeables à ces faibles concentrations en sel, même pour la somme des sels ( $\Sigma$ sels) qui correspond à une force ionique inférieure à 1 mM.

On constate que  $\text{SO}_4^{2-}$  inhibe fortement l'activité de UV/ $\text{TiO}_2$ , suivi par  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , tandis que  $\text{Cl}^-$  et  $\text{HCO}_3^-$  ont un impact négligeable. Un suivi de la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  en présence des différents sels a été effectué. Les concentrations en  $\text{TiO}_2$  et sels ont été divisées par dix par rapport aux essais de traitement de R6G pour une mesure correcte de la fluorescence (absorbance de la solution  $> 0,1$  si  $\text{TiO}_2 = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  donc phénomènes de réflexion non négligeables). L'addition de l'acide téréphtalique (AT) et des sels a été soit simultanée, soit les sels ont été agités avec  $\text{TiO}_2$  pendant 1 h dans le noir avant l'introduction de AT et l'irradiation. L'adsorption de AT est considérée négligeable, car inférieure à 2 % en 30 min. Les mesures de  $\text{OH}^\bullet$  lors de l'ajout de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sont non viables, car AT s'adsorbe et reste piégé à la surface des particules de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Les efficacités photoniques mesurées sont indiquées dans le tableau 2.

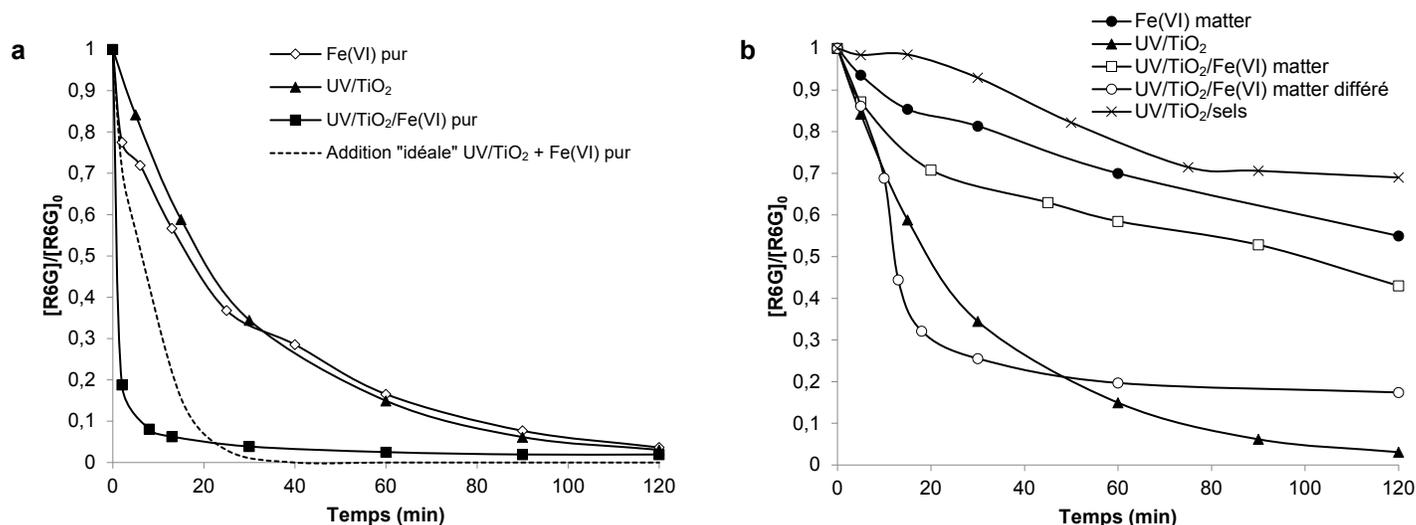


Figure 1. Évolution de la concentration en colorant rhodamine 6G (R6G) selon le traitement appliqué avec a) l'utilisation de Fe(VI) pur et b) l'utilisation de Fe(VI) matter.

*Decay of the dye rhodamine 6G (R6G) according to the applied treatment with a) the use of pure Fe(VI) and b) the use of Fe(VI) matter.*

Tableau 1. Abatement de la concentration en colorant rhodamine 6G (R6G) en fonction des traitements appliqués.

*Table 1. Decay of the dye rhodamine 6G (R6G) according to the applied treatment.*

Traitement	UV/TiO <sub>2</sub>						Fe(VI) pur					
	Non	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe(III)	Σsels	Non	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe(III)	Σsels
Abatement R6G (%)	97	62	94	100	88	31	96	85	95	96	96	44

Tableau 2. Efficacités photoniques de la photocatalyse UV/TiO<sub>2</sub> en présence de sels.

*Table 2. Photonic efficiencies of UV/TiO<sub>2</sub> photocatalysis in the presence of salts.*

Sel	Non	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ads	Cl <sup>-</sup> ads	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ads	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Efficacité photonique (%)	0,101	0,030	0,030	0,030	0,038	0,041	0,020

La diminution de production de OH<sup>•</sup> ne venant pas d'un effet d'agrégation des particules de TiO<sub>2</sub>, il est probable que ce soit l'adsorption des sels à la surface de TiO<sub>2</sub> qui diminue le nombre de sites actifs en formant une couche de sels inorganiques à la surface de TiO<sub>2</sub>. La nature du sel adsorbé semble ne pas avoir d'impact, révélant une inhibition purement physique. Lorsque les sels sont introduits simultanément avec le début de l'irradiation (comme le cas des traitements où Fe(VI) matter est utilisé), les sels SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cl<sup>-</sup> inhibent moins la photocatalyse, tandis que HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en solution réduit plus la production de OH<sup>•</sup> que quand il est adsorbé. Lorsque les sels ne sont pas adsorbés, l'inhibition est alors dite chimique, les sels vont piéger des OH<sup>•</sup> en solution ou des trous d'électrons selon leur nature chimique. L'ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est par exemple susceptible de piéger un radical OH<sup>•</sup> pour former CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>. Les cinétiques

d'adsorption des sels sont à mesurer pour différencier la part de l'inhibition dite physique de l'inhibition dite chimique et approfondir l'interprétation de ces observations.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est également responsable de la diminution de la capacité oxydative de Fe(VI) (Tableau 1). Ces seuls sels étudiés ne suffisent cependant pas à expliquer les baisses d'activités pour les deux types de traitement, car l'ajout de la totalité des sels présents dans Fe(VI) matter (Σsels) conduit à une plus forte inhibition que l'addition des effets des sels étudiés. Le contre-ion Na<sup>+</sup> a un effet négligeable sur les phénomènes d'oxydation mais l'impact des autres cations présents dans Fe(VI) matter est à considérer : l'influence de Ca<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup> fera l'objet d'une étude future. Toutefois la dégradation de R6G conduite avec une concentration en TiO<sub>2</sub> multipliée par cinq permet de pallier

aux impacts des sels, la synergie du couplage UV/5\*TiO<sub>2</sub>/Fe(VI) étant notable comparée au traitement UV/5\*TiO<sub>2</sub> seul.

#### 4. CONCLUSION

La synergie lors du couplage UV/TiO<sub>2</sub>/Fe(VI) pur a été mise en évidence dans les conditions expérimentales de l'étude, menant à une rapide disparition de R6G et une minéralisation de 70 %. L'utilisation du Fe(VI) fabriqué selon le brevet FR 2908128 dans le couplage entraîne une diminution de l'efficacité des traitements oxydatifs. Des essais de complexation de Fe(III) (par ex. tampon phosphate) vont être effectués dans le but de limiter son adsorption sur TiO<sub>2</sub>. De plus en différant l'ajout de Fe(VI) matter la synergie peut être à nouveau présente. L'hypothèse que cette amélioration est due au pH plus faible au moment de l'ajout ouvre des perspectives pour les futurs travaux. Il est en effet nécessaire d'étudier l'influence de paramètres tels que le pH mais aussi les concentrations en photocatalyseur et Fe(VI). La formation de Fe(V) requiert confirmation, la spectroscopie paramagnétique de résonance électronique pourrait être un outil adéquat.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

UNICEF (2010a). CASTETBON A., N. COSTARRAMONE et C. BOESINGER (2008). *Procédé de préparation de ferrates de métaux alcalins*. Brevet français, No 2908128.

HOFFMANN M.R., S.T. MARTIN, W. CHOI et D.W. BAHNEMANN (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69-96.

LI X.Z., B.L. YUAN et N. GRAHAM (2008). Degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution by a combined ferrate and photocatalytic oxidation process. Dans : *Ferrates: Synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment*. SHARMA V.K. (Éditeur), ACS Symposium Series, Vol. 985, American Chemical Society, Washington, DC, États-Unis, Chap. 22, pp. 364-377.

SHARMA V.K. (2011). Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)–kinetics and mechanisms: A review. *J. Environ. Manage.*, 92 (4), 1051-1073.

SHARMA V.K. (2013). Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and mechanism. *Coordin. Chem. Rev.*, 257, 495-510.

SHARMA V.K., C.R BURNETT, W. RIVERA et V.N. JOSHI (2001). Heterogeneous photocatalytic reduction of ferrate(VI) in UV-Irradiated titania suspensions. *Langmuir*, 17, 4598-4601.

SHARMA V.K. et B.V.N CHENAY (2008). Heterogeneous photocatalytic reduction of Iron(VI): Effect of ammonia and formic acid: Enhancement of photocatalytic oxidation of ammonia and formic acid in presence of Iron(VI). Dans : *Ferrates: Synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment*. SHARMA V.K. (Éditeur), ACS Symposium Series, Vol. 985, American Chemical Society, Washington, DC, États-Unis, Chap. 21, pp. 350-363.

SHARMA V.K., N.J.D. GRAHAM, X.Z. LI et B.L. YUAN (2010). Ferrate(VI) enhanced photocatalytic oxidation of pollutants in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 17, 453-461.

WOOD R.H. (1958). The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2038-2041.

YUAN B., Y. LI, X. HUANG, H. LIU et J. QU (2006). Fe(VI)-assisted photocatalytic degradation of microcystin-LR using titanium dioxide. *J. Photoch. Photobio. A*, 178, 106-111.