

Université Abou Bakr Belkaïd

-TLEMCEM-

Faculté des Sciences

Département de Chimie



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

Mémoire de :

MAGISTER

En Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

**ELIMINATION DU 4-CHLOROPHÉNOL PAR DES
PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE**

Présenté par :

Benbachir Hayet

Soutenu devant le jury composé de :

Président :

Mr Bachir Mostefa Kara

Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

Examineurs :

Mme Sofia Kara Slimane

Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

Mr Omar Abderrahim

Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

Rapporteur :

Mme Malika Mokhtari

Professeur à l'Université de Tlemcen

Dédicaces

A la mémoire de celle qui nous manquera

toujours, Professeur Yacouta-Nour Aicha

A mon père, ma mère, mes frères et sœurs,

qui m'ont toujours soutenu et aidé à réaliser mon rêve

À tous ceux qui me sont chers

en témoignage de ma profonde affection

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette étude ont été réalisés au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement « L.C.I.E » de l'université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen, sous la direction du Professeur Mokhtari Malika.

Je prie Mme. Mokhtari Malika, Professeur à l'université de Tlemcen, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements et de mon profond respect pour la bienveillance avec laquelle elle a guidé mes travaux, pour son soutien, ainsi que pour les conseils qu'elle m'a prodigués.

Monsieur B. Mostéfa Kara, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen, m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'il soit assuré de mes sentiments de respects et de haute considération.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame S. Kara Slimane et Mr O. Abderrahim, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en me faisant l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier le Professeur D. Chaâbane Sari, directeur du laboratoire LAPRONA, M^{me}. N. Bendimrad ainsi que Mme. F. Atik pour m'avoir autorisé à analyser tous les échantillons de ce travail sur le spectrophotomètre de leur laboratoire.

Enfin je remercie tous les enseignants ainsi que tous mes collègues du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement « L.C.I.E ».

Table des matières

Liste des tableaux	5
Liste des figures.....	8
Introduction générale	13
CHAPITRE I : Étude Bibliographique.....	16
I.1. Etude bibliographique sur le 4-Chlorophénol.....	17
I.1.1. INTRODUCTION.....	17
I.1.2. Les phénols.....	17
I.1.3. Les chlorophénols	18
I.1.3.1. Origine/fabrication	18
I.1.3.2. Utilisations	19
I.1.3.3. utilisation spécifique de quelques chlorophénols	20
I.1.3.4. Les doses permises de quelques chlorophénols	21
I.1.4. LE 4-CHLOROPHENOL	22
I.1.5. Effets sur la santé	22
I.2. Les procédés d'oxydation avancée	24
I.2.1. INTRODUCTION.....	24
I.2.2. LES RADICAUX HYDROXYLES	25
I.2.2.1. Cinétique de réaction des radicaux HO•	26
I.2.2.2. Mécanismes de dégradation.....	28
I.2.2.3. Réactivité des radicaux hydroperoxyde et superoxyde (HO_2^{\bullet} / O_2^{\bullet})	29
I.2.3. PRODUCTION DES RADICAUX HO• : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE.....	30
I.2.3.1. Procédés d'ozonation.....	30
I.2.3.1.1. Ozonation (O_3)	30
I.2.3.1.2. Peroxozonation (H_2O_2/O_3)	32
I.2.3.2. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	33
I.2.3.2.1. Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse ..	34
I.2.3.2.2. Paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	35
I.2.3.2.3. Inconvénients du système Fenton	37
I.2.3.2.4. Spéciation du fer (II) et (III) en fonction du pH.....	37
I.2.3.3. Procédés photochimiques	38

I.2.3.3.1. Photodissociation directe (UV)	38
I.2.3.3.2. Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV)	42
I.2.3.3.3. Photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV)	43
I.2.3.3.4. Photolyse de H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ / UV)	43
I.2.3.3.5. Photocatalyse homogène (système H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV) : procédé Photo-Fenton.....	44
I.2.3.3.6. Photocatalyse hétérogène (TiO ₂)	46
I.2.3.4. <i>procédé électrochimique d'oxydation avancée</i>	48
I.2.3.5. <i>Sonolyse</i>	50
I.2.3.6. <i>Plasma non thermique</i>	52
I.2.4. COMPARAISON DES POA.....	52
I.2.5. CONCLUSION	55
CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques	57
II.1. Produits chimiques.....	58
II.2. Les dispositifs expérimentaux	59
II.2. 1. MONTAGE UTILISE	59
II.3. Méthodologies analytiques	60
II.3.1. SPECTROSCOPHOTOMETRIE UV – VISIBLE	60
II.3.2. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE PAR HPLC	62
II.3.2.1. <i>Présentation de la méthode</i>	62
II.3.2.2. <i>Équipements et conditions opératoires</i>	62
II.3.2.3. <i>Analyse des produits intermédiaires par chromatographie liquide a haute performance (HPLC)</i>	63
II.4. Mesure de la DCO (demande chimique en oxygène)	63
II.5. Mesure des ions chlorures.....	63
II.6. Mesure de pH	64
CHAPITRE III : Dégradation de 4-CP par les POA.....	65
III.1. Introduction	66
III.2. Oxydation du 4-Chlorophénol par H ₂ O ₂ seul (addition d'un seul coup)	66
III.3. Oxydation du 4-Chlorophénol par le procédé Fenton (addition d'un seul coup) .	71
III.4. Oxydation du 4-Chlorophénol par les procédés (H ₂ O ₂ seul et Fenton) (addition goutte à goutte)	74
III.5. Oxydation de 4-Chlorophénol par des procédés utilisant les radiations UV.....	76

III.5.1. OXYDATION PAR UV SEUL.....	76
III.5.2. IDENTIFICATION DES PRODUITS INTERMEDIAIRES	82
III.5.3. OXYDATION DE 4-CHLOROPHENOL PAR LE PROCEDE (UV/H ₂ O ₂)	83
III.5.4. OXYDATION DE 4-CHLOROPHENOL PAR LE PROCEDE PHOTO-FENTON (UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).....	91
III.5.5. OXYDATION DE 4-CHLOROPHENOL PAR LE PROCEDE (UV/Fe ²⁺).....	95
III.6. Comparaison des procédés d'oxydation avancée mise en jeu dans ce travail	97
III.6.1. COMPARAISON ENTRE LES PROCEDES (H ₂ O ₂ SEUL ET FENTON)	97
III.6.2. COMPARAISON ENTRE LES PROCEDES (SANS UV ET AVEC UV)	98
III.6.3. COMPARAISON ENTRE LES PROCEDES UV, UV/H ₂ O ₂ ET UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	99
CHAPITRE IV : Effet de différents sels sur la dégradation de 4-CP	101
IV.1. Introduction.....	102
IV.2. Effet de la concentration de bicarbonates (HCO ₃ ⁻) sur la dégradation de 4-CP ..	102
IV.3. Effet de la concentration des ions chlorures (Cl ⁻) sur la dégradation de 4-CP	106
IV.4. Effet des ions phosphate (HPO ₄ ²⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻) sur la dégradation de 4-CP	110
IV.5. Effet des ions sulfates (SO ₄ ²⁻) sur la dégradation de 4-CP.....	115
IV.6. Dégradation de 4-CP dans deux eaux minérales.....	120
IV.7: Conclusion	121
Conclusion générale	124
Références bibliographiques.....	127
Annexe	137

Liste des tableaux

Chapitre I: Étude bibliographique

Tableau.I.1: Concentrations maximales acceptables de CPs dans l'eau potable et les objectifs de qualité esthétique	21
Tableau.I.2: Seuils de perception olfactive de quelques chlorophénols	21
Tableau.I.3: Le potentiel d'oxydo-réduction d'agents oxydants en milieu acide pH=0 (T=25°C)	25
Tableau.I.4: Comparaison des constantes de vitesse de réaction d'ozone et des radicaux hydroxyles sur quelques composés	26
Tableau.I.5: Constantes cinétiques de réaction des radicaux HO• sur des composés aliphatiques dérivés du méthane CH ₃ R	27
Tableau.I.6: Constantes cinétiques de réaction des radicaux HO• sur des composés aromatiques mono et poly-substitués	27
Tableau I.7: Réactions des radicaux HO• affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire	28
Tableau.I.8: Mode d'action du radical HO• sur les composés organiques et minéraux (étapes initiales)	29
Tableau.I.9: Mécanisme de décomposition de H ₂ O ₂ par Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ en solution aqueuse	35
Tableau.I.10: Expressions des équations cinétiques de photolyse en rayonnement monochromatique	41
Tableau.I.11: Comparaison des procédés d'oxydation avancée	53

Chapitre II: procédés expérimentaux et méthodes analytiques

Tableau.II.1: Fournisseurs et pureté des réactifs utilisés.....	58
Tableau.II.2: Caractéristiques physico-chimiques du 4-Chlorophénol	59

Chapitre III: Dégradation de 4-CP par les POA

Tableau III.1: Effet de rapport sur la dégradation de 4-CP par procédé H ₂ O ₂ seul.....	69
Tableau.III.2: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par H ₂ O ₂ seul (addition d'un seul coup). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre	71
Tableau.III.3: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre	74
Tableau.III.4: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul)	80

Tableau.III.5: Effet de la concentration sur la photolyse de 4-CP. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.....	82
Tableau.III.6: Les temps de rétention des produits détectés	83
Tableau.III.7: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	87
Tableau.III.8: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.....	89
Tableau.III.9: Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.....	90
Tableau.III.10: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.....	91
Tableau.III.11: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton.....	93
Tableau.III.12: Effet du rapport sur la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.....	95
Tableau.III.13: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre	95
Tableau.III.14: Effet de l'addition des ions ferreux sur la photolyse de 4-CP. Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre	97

Chapitre IV : Effet de différents sels sur la dégradation de 4-CP

Tableau.IV.1: Effet de la concentration de bicarbonate sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H ₂ O ₂)	104
Tableau.IV.2: Effet de la concentration de bicarbonates sur la dégradation de 4-CP les deux procédés (UV seul et UV/H ₂ O ₂). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.....	106
Tableau.IV.3: Effet de la concentration des ions chlorure sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H ₂ O ₂)	108
Tableau IV.4: Effet de la concentration des chlorures sur la dégradation de 4-CP. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.....	110
Tableau.IV.5: Effet de la concentration de phosphate sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H ₂ O ₂)	114
Tableau.IV.6: Effet de la concentration de phosphate sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H ₂ O ₂). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.....	115

Tableau.IV.7: Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H ₂ O ₂)	118
Tableau.IV.8: Effet de la concentration de sulfates sur la dégradation de 4-CP. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.....	119
Tableau.VI.9: Composition des eaux minérales utilisées	120

Liste des figures

Chapitre I: Étude bibliographique

Figure. I.1: Structure de différents chlorophénols	19
Figure. I.2: Mécanisme de l'ozonation du 4-Chlorophénol	32
Figure. I.3: Spéciation des espèces solubles de Fe (III)	38
Figure. I.4: Mécanisme de photolyse du 4-CP	42
Figure. I.5: Schéma des réactions chimiques lors la réaction de Photo-Fenton	46
Figure. I.6: Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photo-catalytique	47
Figure. I.7: Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles	51

Chapitre II: Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

Figure. II.1: Photo du réacteur utilisé	60
Figure. II.2: Balayage spectrale de 4-Chlorophénol (pH = 6,81)	61
Figure. II.3: Balayage spectrale de 4-Chlorophénol (pH = 10,06)	62

Chapitre III: Dégradation de 4-CP par les procédés d'oxydation avancée

Figure. III.1: Spectres d'absorption de 4-CP, 4-CC, HQ, BQ en fonction de λ	67
Figure. III.2: Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé H_2O_2 seul (addition d'un seul coup)	67
Figure. III.3: Réaction entre l'ion HOO^- et le 4-CP	68
Figure. III.4: Evolution de la dégradation de 4-CP par le procédé H_2O_2 seul pour les différents pH (addition d'un seul coup)	69
Figure. III.5: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par H_2O_2 seul (addition d'un seul coup)	69
Figure. III.6: Evolution des produits intermédiaires en fonction du temps	70
Figure. III.7: Effet du rapport R sur le rendement de dégradation du 4-CP par H_2O_2 seul (addition d'un seul coup) : exploitation cinétique	71
Figure. III.8: Décomposition du 4-CP par le procédé Fenton à une gamme de pH de 2 à 4..	72
Figure. III.9: Décomposition du 4-CP par le procédé Fenton à différents rapports	73
Figure. III.10: Effet du rapport R sur le rendement de dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup) : exploitation cinétique.....	74

Figure. III.11: Dégradation de 4-CP par les procédés H ₂ O ₂ seul et Fenton (addition goutte à goutte)	75
Figure. III.12: Dégradation de 4-CP par les procédés H ₂ O ₂ et Fenton (addition goutte à goutte) : exploitation cinétique.....	76
Figure. III.13: Dégradation du 4-CP par photolyse directe pour différents pH	77
Figure. III.14: a) Evolution de la concentration des ions chlorures formés par dégradation du 4-CP en fonction du temps par photolyse directe	
b) Evolution de la benzoquinone en fonction du temps par photolyse directe ...	78
Figure. III.15: Evolution de pH en fonction du temps par photolyse directe.....	79
Figure. III.16: Effet de la concentration sur la dégradation du 4-CP par photolyse directe...	79
Figure. III.17: Effet de la concentration sur le rendement de dégradation de 4-CP par photolyse directe	81
Figure. III.18: Evolution de la benzoquinone lors de la dégradation par photolyse directe de 4-CP pour les différentes concentrations	81
Figure. III.19: Dégradation de 4-CP par photolyse direct: exploitation cinétique	82
Figure. III.20: Effet de rapport sur la dégradation de 4-CP et sur l’abattement de la DCO par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	84
Figure. III.21: Evolution de la benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	85
Figure. III.22: Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	86
Figure. III.23: effet de la concentration de 4-CP sur la dégradation par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	86
Figure. III.24: Effet de la concentration de 4-CP sur le rendement de dégradation par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	88
Figure. III.25: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂). Exploitation cinétique	89
Figure. III.26: Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂). Exploitation cinétique	90
Figure. III.27: Effet de la concentration de 4-CP sur la dégradation par le procédé (UV/H ₂ O ₂). Exploitation cinétique	91
Figure. III.28: Evolution de la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton	92
Figure. III.29: Evolution de la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton en variant la concentration initiale	93
Figure. III.30: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton.....	94

Figure. III.31: Effet du rapport sur la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺). Exploitation cinétique.....	94
Figure. III.32: Effet de la concentration de 4-CP sur la dégradation par le procédé photo-Fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺). Exploitation cinétique	95
Figure. III.33: Evolution de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/Fe ²⁺) et UV seul ...	96
Figure. III.34: Evolution de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/Fe ²⁺). Exploitation cinétique	97
Figure. III.35: Comparaison entre les procédés H ₂ O ₂ seul et Fenton.....	98
Figure. III.36: Comparaison entre les procédés avec UV et sans UV	98
Figure. III.37: Comparaison entre les procédés UV, UV/H ₂ O ₂ et UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	99

Chapitre IV : Effet de différents sels sur la dégradation de 4-CP

Figure. IV.1: Effet de la concentration de bicarbonate sur l'évolution de la dégradation de 4-CP par le procédé UV seul	102
Figure. IV.2: Effet de la concentration de bicarbonate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	103
Figure. IV.3: Evolution de la dégradation de 4-CP et la formation de la benzoquinone par le procédé (UV/H ₂ O ₂) en présence de bicarbonate	104
Figure. IV.4: Effet de la concentration de bicarbonate sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV et UV/H ₂ O ₂)	105
Figure. IV.5: Evolution de la dégradation de 4-CP a différentes concentrations de sel bicarbonate. Exploitation cinétique.....	105
Figure. IV.6: Effet de la concentration des ions Cl ⁻ sur la dégradation de 4-CP par le procédé UV seul.....	106
Figure. IV.7: Effet de la concentration des ions Cl ⁻ sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	107
Figure. IV.8: Evolution de la benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂) en présence des ions chlorures	108
Figure. IV.9: Effet de la concentration des ions Cl ⁻ sur la dégradation de 4-CP par le procédé selon deux différents procédés	109
Figure. IV.10: Evolution de la dégradation de 4-CP a différentes concentrations de NaCl. Exploitation cinétique	110
Figure. IV.11: Effet du pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence de phosphate.....	111

Figure. IV.12: Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂) en présence de phosphate	111
Figure. IV.13: Effet de la concentration du phosphate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul)	112
Figure. IV.14: Effet de la concentration de phosphate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	113
Figure. IV.15: Evolution de la benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂) en présence des ions phosphate	113
Figure. IV.16: Effet de la concentration de phosphates sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H ₂ O ₂)	114
Figure. IV.17: Evolution de la dégradation de 4-CP a différentes concentrations de phosphate. Exploitation cinétique	115
Figure. IV.18: Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul)	116
Figure. IV.19: Evolution de l'absorbance de la benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé UV en présence des ions sulfates	116
Figure. IV.20: Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂)	117
Figure. IV.21: Evolution de la benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H ₂ O ₂) en présence des ions sulfates	118
Figure. IV.22: Effet de la concentration de sulfates sur le rendement de dégradation pour les deux procédés (UV et UV/H ₂ O ₂)	118
Figure. IV.23: Evolution de la dégradation de 4-CP a différentes concentrations de sulfate. Exploitation cinétique	119
Figure IV.24: Evolution de la dégradation de 4-CP dans l'eau minérale par photolyse directe	120

Introduction générale

Le caractère banal de l'eau qui nous environne fait parfois oublier que ce liquide qui nous est si familier s'avère en réalité le fluide le plus indispensable à la vie.

L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Au cours du XX^{ème} siècle, les rejets domestiques et industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Ces diverses pollutions ne sont pas sans impact sur le milieu naturel et la santé humaine. L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose.

En fait, pendant les dernières trois décennies, la recherche sur l'impact de la pollution chimique s'est concentrée presque exclusivement sur les polluants organiques persistants, (POPs). Aujourd'hui, ces composés sont moins appropriés pour beaucoup de premiers pays du monde parce que des émissions ont été sensiblement réduites par l'élimination de plusieurs des sources dominantes de pollution.

En particulier, les composés organiques volatils (COV) des carburants et les dissolvants industriels sont généralement les contaminants trouvés dans la sous-surface, les pesticides et les phénols en eaux souterraines. Les polluants organiques persistants sont des composés organiques à longue vie qui deviennent concentrés pendant qu'ils se déplacent par la chaîne alimentaire. Ils sont également connus en tant que toxines persistantes que bioaccumulations ou en tant que produits chimiques pseudo-ostrogéniques. Ils ont des effets toxiques sur la reproduction animale, le développement, et la fonction immunologique.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques. Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (ou POA). Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Les POA incluent des procédés d'oxydation en phase homogène ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réactif de Fenton), O_3 (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), ...) des procédés photochimiques (UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène), O_3/UV ,...), des procédés électrochimiques directs et indirects, des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électrons, ...) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide).

En ce qui concerne le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), les principales limitations de ce système sont la nécessité d'opérer à pH acide (pH voisin de 3). L'utilisation des irradiations UV permet d'augmenter l'efficacité de dégradation de manière significative.

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation en phase homogène (H_2O_2 seul, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), ou photochimiques sur l'oxydation du 4-Chlorophénol. Ce produit a été choisi à cause de sa forte utilisation comme intermédiaire pharmaceutique ou comme intermédiaire pour la synthèse des teintures, les fongicides, les pesticides....

Ce travail est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur le 4-Chlorophénol et son impact environnemental, puis il sera présenté une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ($\text{HO}\bullet$).

Dans le deuxième chapitre, est présenté l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation de 4-Chlorophénol étudié par les procédés (H_2O_2 seul, Fenton, UV seul, UV/ H_2O_2 , photo-Fenton). En premier lieu, une étude

Introduction générale

des conditions opératoires optimales de dégradation de 4-Chlorophénol a été effectuée. En second lieu, les résultats obtenus vont être exploités pour le traitement de ce polluant.

Cette partie sera suivie des résultats obtenus sur l'étude de l'effet de différents sels minéraux sur la vitesse de dégradation ainsi qu'une étude comparative de différents procédés d'oxydation avancée utilisés pour la dégradation du 4-Chlorophénol.

Chapitre 1

Etude bibliographique

I.1. Etude bibliographique sur le 4-Chlorophénol

I.1.1. INTRODUCTION

Les composés chlorés sont des substances fortement toxiques et persistantes qui tendent à s'accumuler dans l'environnement, causant des effets collatéraux divers dans les systèmes nerveux d'une variété d'organismes. Parmi les composés chlorés, les chlorophénols (CPs) ont été caractérisés comme polluants de première-priorité près de l'union européenne (EU) et l'Agence américaine De Protection De l'Environnement (US EPA), et représentent une spéciale menace pour les milieux aqueux et la santé publique dus à leur hydro solubilité relativement élevée. En conséquence, il est nécessaire de prendre des mesures pour le développement et l'application des procédés économiques, simples et efficaces pour la destruction de ces composés en parallèle à la minimisation de leur utilisation [1].

I.1.2. LES PHENOLS

Les phénols, un groupe de composés organiques, sont des polluants nocifs aux organismes à de basses concentrations et bon nombre d'entre eux ont été classifiés en tant que polluants dangereux en raison de leur potentiel de nuire à la santé des personnes. Il convient de noter que la contamination de l'eau potable par des composés phénoliques, même à une concentration de $0,005 \text{ mg l}^{-1}$ pourrait provoquer des problèmes significatifs de goût et d'odeur la rendant inutilisable. La consommation humaine de l'eau contaminée par le phénol peut causer des douleurs graves menant aux dommages des capillaires aboutissant finalement à la mort. Les sources de pollution les plus importantes contenant des phénols et des composés phénoliques tels que des nitrophénols, des chlorophénols et d'autres halo-phénols, sont les eaux usagées du fer, du coke, du pétrole, des pesticides, de la peinture, des pharmacies, du bois préservant des produits chimiques, et des industries de papier et de pulpe [2].

Les méthodes courantes pour éliminer des composés phénoliques des eaux usées incluent la dégradation microbienne, l'adsorption sur le charbon actif, l'oxydation chimique (utilisation des agents tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou le chlore), l'extraction par solvants d'incinération et l'irradiation. Les méthodes de traitements d'adsorption et d'oxydation devenu excessivement cher quand de basses concentrations effluents doivent être réalisées. Des eaux usées contenant le phénol dans la gamme $5-500 \text{ mg.l}^{-1}$ sont considérées appropriées au traitement par des processus biologiques. Une large variété des cultures mixtes et cultures pure des micro-organismes sont même capables de dégrader des phénols et des composés phénoliques dans des conditions aérobies et anaérobies.

Étonnant, bien que le traitement biologique ait montré de grandes promesses, la dégradation microbienne de ces composés est vue comme méthode non rentable. En effet, le traitement biologique des composés phénoliques est limité par les propriétés intrinsèques de ces composés dû à leur toxicité ; la biodégradation est lente et les micro-organismes dégradants doivent être exposés à de basses concentrations en substrats [3,4]. C'est la raison pour laquelle des technologies douces doivent être explorées [5, 6, 7, 8].

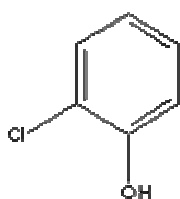
I.1.3. LES CHLOROPHENOLS

Un chlorophénol est un isomère d'un phénol avec un ou plusieurs atomes de chlore liés au cycle benzénique.

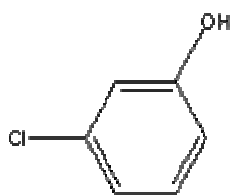
I.1.3.1. Origine/fabrication

La plupart des chlorophénols revêtant une importance économique sont obtenus par chloration directe du phénol à l'aide de gaz chloré. Certains chlorophénols peuvent aussi être formés par la chloration de matières humiques ou d'acides carboxyliques naturels au cours de la chloration de l'eau potable des réseaux publics de distribution.

Les phénols sont chlorés très facilement à sec aux positions ortho- et para- non occupées dans le cycle benzénique. Le phénol lui-même est transformé par le chlore, d'abord en un mélange d'ortho-chlorophénol et de para-chlorophénol, en 2,4-dichlorophénol, puis en 2,4,6-trichlorophénol [9]. On compte 19 congénères des chlorophénols : trois mono-, six substances isomères chacune des di-, tri-, ainsi que de trois substances isomères tétra-, et le pentachlorophénol:



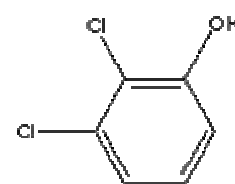
2-chlorophénol



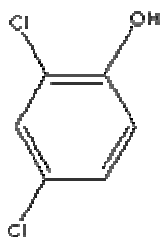
3-chlorophénol



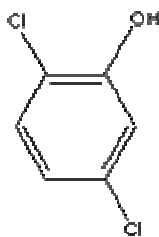
4-chlorophénol



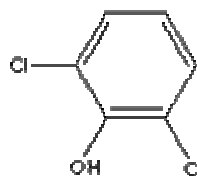
2,3-dichlorophénol



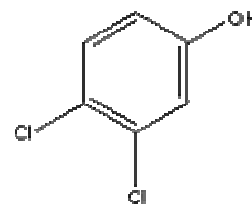
2,4-dichlorophénol



2,5-dichlorophénol



2,6-dichlorophénol



3,4-dichlorophénol

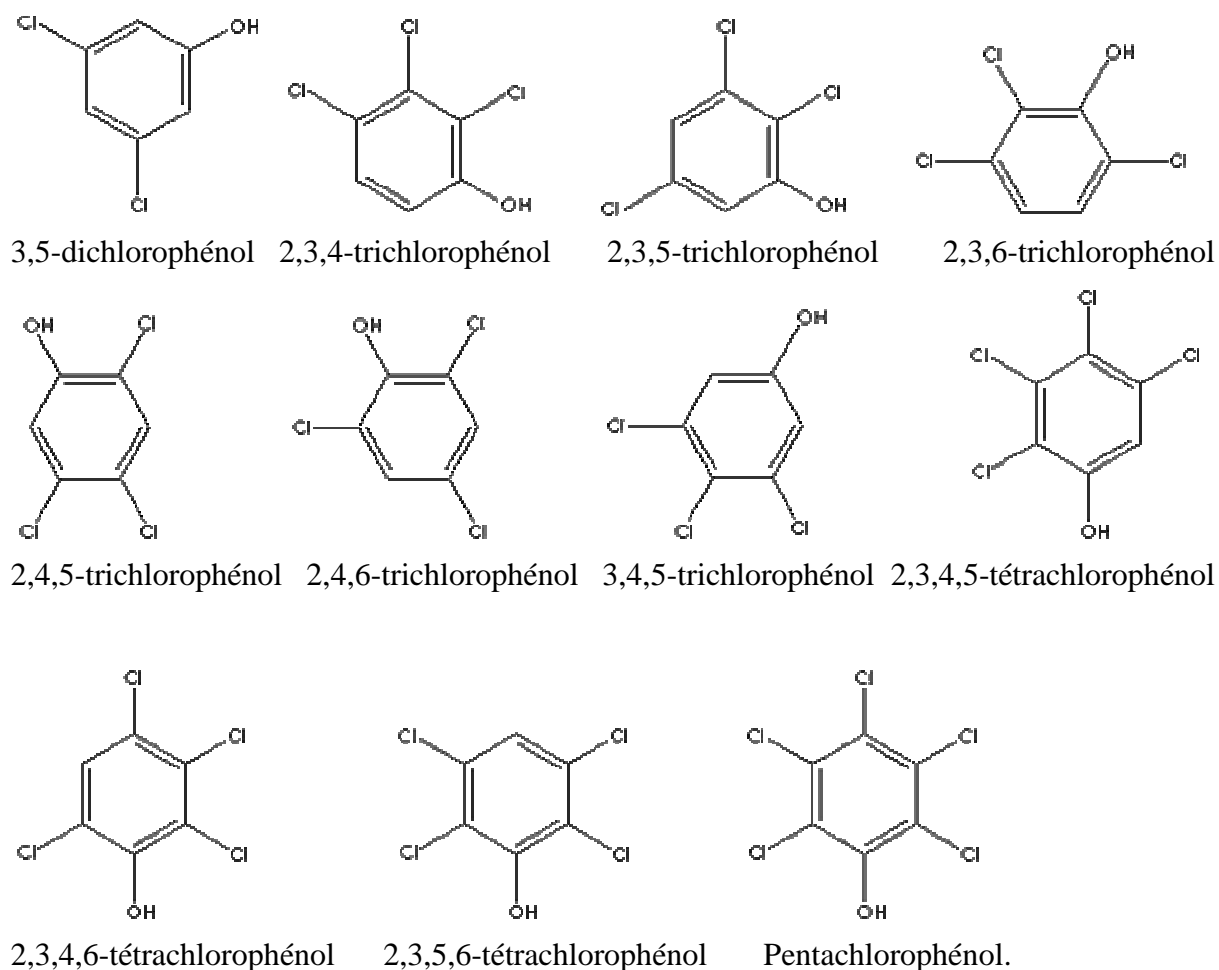


Figure. I.1 : Structure de différents chlorophénols.

Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-chlorophénol qui est un liquide dont le point de fusion se trouve à 9°C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains, y compris le pentachlorophénol (solubilité: 9,6 mg/l à 20°C).

Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaire élevé [10]. En raison de leur toxicité élevée de la matière organique, de la bioaccumulation, de l'émission forte d'odeur et de la persistance dans l'environnement, les composés aromatiques chlorés constituent une classe importante des contaminants de l'eau et de l'air [11].

1.1.3.2. Utilisations

En raison de leurs propriétés antimicrobiennes de large spectre, les CPs sont largement répandus dans l'industrie et dans la vie quotidienne, et en raison de leur stabilité et hydro solubilité, les phénols chlorés sont généralement présents dans l'eau usagée industrielle.

Ils sont employés dans les peintures, le cuir, comme agents de préservation pour le bois aussi bien que des désinfectants. En outre, ils sont généralement appliqués dans beaucoup de processus industriels comme intermédiaires de synthèse ou matières premières dans la fabrication des herbicides, des fongicides, des pesticides, des insecticides, des produits pharmaceutiques et des colorants. Les CPs peuvent être également produits comme intermédiaires pendant l'incinération de rebut, le blanchissement de la pulpe avec du chlore, et dans la désinfection de l'eau potable. La plupart des CPs posent des problèmes graves à l'environnement [9, 12, 13].

1.1.3.3. utilisation spécifique de quelques chlorophénols

- **2-chlorophénol** : Utilisé pour la fabrication de dichlorophénols supérieurs : 2,4 ; 2,4,6-trichlorophénol; pentachlorophénol.

- **4-chlorophénol** : Employé pour la production des colorants, drogues et fongicides.

- **2,4-dichlorophénol** : Avec le bis méthylène, le formaldéhyde forme des composés utilisés comme agent antimites, un antiseptique et un désinfectant de semences. Le 2,4-dichlorophénol, avec l'acide chloracétique forme l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), utilisé comme un herbicide et défoliant, également utilisé pour augmenter la production de latex des arbres à caoutchouc et en contrôle de la chute des fruits.

- **2,4,6-trichlorophénol** : Utilisé comme bactéricide et fongicide.

- **2,4,5-trichlorophénol** : a des applications similaires, et peut également être converti en hexachlorophène ou bithio (trichlorophénol) utilisés comme germicides dans le savon; un agent efficace contre les vers blancs dans le bétail.

Le 2,4,5 – trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T) ou l'acide 2,4,5-trichlorophénoxypropionique (2,4,5-TCPPA), tous les deux sont largement utilisés comme herbicides.

- **Tétrachlorophénol** : est utilisé dans la fabrication des insecticides et les bactéricide et est utilisé comme conservateur pour latex, de bois et de cuir.

- **Le pentachlorophénol** : est un désinfectant, un fongicide, et plus fortement utilisé

pour la conservation du bois. Il est principalement utilisé pour protéger le bois de la pourriture fongique, mais le matériel technique peut également être largement utilisé dans les tours de refroidissement des centrales électriques, considérés comme additifs aux adhésifs à base d'amidon, de légumes, des protéines animales, des bardeaux, les murs de brique, les blocs de béton, l'isolation, produits d'étanchéité pipe, les solutions photographiques, des textiles et dans la boue de forage dans l'industrie pétrolière [10].

1.1.3.4. Les doses permises de quelques chlorophénols

Les concentrations maximales acceptables (CMA) dans l'eau potable et les objectifs de qualité esthétique (OE) pour les quatre chlorophénols suivants sont représentés dans le tableau I.1 [10]:

Tableau.I.1: Concentrations maximales acceptables de CPs dans l'eau potable et les objectifs de qualité esthétique.

	CMA	OE
	µg/l	µg/l
2,4-dichlorophénol	900	≤ 0,3
2,4,6-trichlorophénol	5	≤ 2
2,3,4,6- tétrachlorophénol	100	≤ 1
pentachlorophénol	60	≤ 30

Les seuils de perception olfactive pour certains chlorophénols sont représentés dans le tableau I.2.

Tableau.I.2: Seuils de perception olfactive de quelques chlorophénols.

Chlorophénols	Seuil de perception olfactive (en µg/L)
2-chlorophénol	0,1
3-chlorophénol	0,1
4-chlorophénol	0,1
2,3-dichlorophénol	0,04
2,4-dichlorophénol	0,3
2,5-dichlorophénol	0,5
2,6-dichlorophénol	0,2
3,4-dichlorophénol	0,3
2,4,5-trichlorophénol	1,0
2,4,6-trichlorophénol	2,0
2,3,4,6-tétrachlorophénol	1,0
pentachlorophénol	30

I.1.4. LE 4-CHLOROPHENOL

Le 4-chlorophénol (4-CP) est un produit organique connu sous différents noms : para-chlorophénol, 4-chloro-1-hydroxybenzène; 4-Hydroxychlorobenzène; p-Chlorfénol (tchèque), l'acide p-Chlorophénique.

Le 4-CP est un hydrocarbure chloré, un composé modérément toxique. C'est un solide cristallin avec une odeur phénolique. Il est disponible en cristaux, blanc cassé ou de couleur ocre clair selon la pureté du composé, ou en poudre.

C'est un composé d'intérêt spécial en raison de sa toxicité élevée et une faible biodégradabilité, c'est une matière première pour la fabrication d'agents antiseptiques comme le 2-benzyl-4-chlorophénol, il peut aussi être converti en un analgésique l'acétophénétidine. Il est principalement utilisé comme intermédiaire pharmaceutique ; intermédiaire organique (par exemple comme intermédiaire pour la synthèse de chlorophénols supérieurs; les teintures, les fongicides, les pesticides...).

C'est un composé faiblement acide de forte odeur, il est préparé par hydrolyse alcaline de chlorobenzène approprié [14, 15].

Le 4-CP est déchargé dans l'environnement comme sous-produit de diverses activités industrielles, y compris le blanchissement chloré du papier et de la chloration de l'eau potable, affaiblissement de drogue, et par l'intermédiaire de la perte des industries de charbon, de gaz et pétrolières. L'Agence de protection de l'environnement (EPA) et l'union européenne (EU) ont marqué des chlorophénols en tant que " polluants prioritaires ", qui signifient qu'ils doivent être constamment surveillés dans l'environnement aquatique et qu'une valeur de 0,5 mg/l est la haute limite permise de ces composés dans l'eau publiquement fournie. En raison de la toxicité du 4-CP et persistance élevée dans l'environnement, l'attention a été concentrée sur son déplacement des milieux aqueux [16].

I.1.5. EFFETS SUR LA SANTE

Les chlorophénols sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation ou par contact avec la peau. Ils s'accumulent surtout dans le foie et les reins, à un degré moindre, dans le cerveau, les muscles et les tissus adipeux. Ils sont fixés par les glucuronides et les sulfates dans le foie [17].

Les chlorophénols sont éliminés à l'état libre et sous forme de composés principalement dans l'urine, et une proportion beaucoup plus faible est éliminée dans les matières fécales. Les effets toxiques des chlorophénols sont directement proportionnels à leur degré de chloration. L'exposition aiguë de l'homme aux phénols peu chlorés cause des tressaillements, des

spasmes, des tremblements, des phénomènes de faiblesse et d'ataxie, des convulsions et des évanouissements.

L'intoxication aiguë par le pentachlorophénol se caractérise par les symptômes suivants: faiblesse générale, fatigue, ataxie, maux de tête, anorexie, sudation, hyper pyrexie, nausées, vomissements, tachycardie, douleurs abdominales, spasmes finaux et mort. Ils ont évalué la dose de pentachlorophénol mortelle par ingestion à 29 µg/kg chez l'homme. L'Organisation mondiale de la santé a examiné les données sur l'action du 2,4,5 trichlorophénol, du 2,4,6-trichlorophénol et du pentachlorophénol, et a conclu que, au moment de l'étude, les données étaient insuffisantes pour évaluer leur pouvoir cancérogène.

Boutwell et Bosch ont étudié le pouvoir cancérogène des phénols moins chlorés. Ils ont observé l'apparition de papillomes particuliers à certains emplacements après application des solutions du 2-chlorophénol et du 2,4-dichlorophénol sur la peau des souris, sans addition d'inducteurs de tumeurs. Quand les expérimentateurs ont utilisé l'inducteur 9,10-diméthyl- 1,2-benzanthracène, ils ont observé l'apparition de cancers à l'emplacement traité chez certaines souris. Toutefois, ces données sont insuffisantes pour faire l'évaluation appropriée du pouvoir cancérogène de ces chlorophénols [10].

I.2. Les procédés d'oxydation avancée

I.2.1. INTRODUCTION

L'oxydation chimique devient nécessaire lorsque la solution à traiter contient des polluants non biodégradables réfractaires aux traitements conventionnels de dépollution. L'oxydation peut être réalisée, soit par des procédés classiques (oxydation chimique, catalytique ou électrochimique) mettant en œuvre par exemple un oxydant tel que (Cl_2 , ClO_2 ou O_3), soit par des procédés d'oxydation avancée (POA) qui font intervenir une espèce fortement oxydante telle que le radical hydroxyle.

Les POA sont capables d'éliminer complètement les polluants par une minéralisation totale. Il existe de nombreux POA qui utilisent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques.

Les POA sont utilisés: pour oxyder des composés minéraux toxiques (les cyanures), oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes, en prétraitement avant un traitement biologique ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO.

En effet, les POA sont tous basés sur la production et l'utilisation in situ d'un oxydant très fort, le radical hydroxyle (HO^\bullet), obtenu par quatre procédés :

- La photolyse de l'eau ;
- La photolyse de H_2O_2 ;
- La réaction de Fenton ;
- La photocatalyse.

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence [18]:

- Ils n'induisent pas de pollution secondaire,
- Ils ne sont pas toxiques,
- Ils ne sont pas corrosifs pour l'équipement,
- Ils sont très réactifs,
- Ils sont simples à produire et à utiliser,
- Ils ne sont pas rejetés dans l'environnement.

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories [19]:

- Les procédés d'oxydation homogène : par exemple : Fenton, O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
- La photolyse homogène UV : par exemple : UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 .
- La photolyse hétérogène : par exemple : UV/ TiO_2 .

- La radiolyse : HO^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^- , sont produites par rayon γ .
- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés à partir de réactifs formés par électrochimie ou à partir du solvant aqueux.

I.2.2. LES RADICAUX HYDROXYLES

Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant (tableau I.3). Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer facilement tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux.

Tableau.I.3: Le potentiel d'oxydo-réduction d'agents oxydants en milieu acide pH=0 (T=25°C).

Réaction rédox	E° (V/ENH) (pH=0)
$\text{XeF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$2\text{OF}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
$\text{HO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,7
$\text{HO} + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}^-$	2,33
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^+$	1,76
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,57

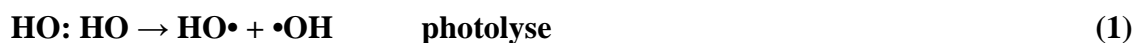
Les oxydants puissants comme XeF, OF₂ ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités sous formes réduites et leur propension à former des trihalométanes cancérigènes avec les matériaux organiques. Ainsi seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène : (HO, O, O₃ et H₂O₂), sont attractifs pour les traitements de l'eau [18].

Le radical hydroxyle HO• est l'espèce d'oxydation la plus puissante après le fluor. Le but de la plupart des POA est de produire ce radical dans l'eau. Par exemple, le radical d'hydroxyle peut oxyder un éventail de composés organiques environ 10⁹ plus rapidement que l'ozone (tableau I.4).

Tableau.I.4: Comparaison des constantes de vitesse de réaction d'ozone et des radicaux hydroxyles sur quelques composés.

Composé organique	Constante de vitesse ($M^{-1}s^{-1}$)	
	O ₃	HO•
Benzène	2	$7,8 \times 10^9$
Toluène	14	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	0,75	4×10^9
Trichloroéthylène	17	4×10^9
Tétrachloroéthylène	< 0,1	$1,7 \times 10^9$
n-butanol	0,6	$4,6 \times 10^9$
t-butanol	0,03	$0,4 \times 10^9$

Un radical libre n'est pas une espèce ionique mais il est formé par clivage d'une liaison (équation 1).



Chaque HO• est non chargé et deux HO• se recombineront pour former HOOH (non chargé également). Le symbole "•" indique le centre radical et représente un électron non apparié. Une fois qu'une réaction de radical libre a été lancée par la photolyse, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, la chaleur ect..., une série de réactions simples s'ensuivra [20].

1.2.2.1. Cinétique de réaction des radicaux HO•

La vitesse de l'oxydation dépendra de la concentration du radical, de la concentration d'oxygène et de la concentration du polluant. Beaucoup de facteurs peuvent affecter la concentration du radical, telle que le pH, la température, la présence des ions, le type de polluant, aussi bien que la présence des extracteurs tels que l'ion bicarbonate, qui est un piège radical efficace [20].

a) constante cinétique de réaction avec les composés organiques

La vitesse cinétique de l'étape initiale de réaction du radical HO• sur le substrat S (équation 2) est décrite par une loi cinétique d'ordre 2 (équation 3) [21].



$$v = -\frac{d[S]}{dt} = -\frac{d[\text{HO}\bullet]}{dt} = k [S][\text{HO}\bullet] \quad (3)$$

La constante cinétique d'ordre 2 (k) est généralement comprise entre 10^7 et 10^{10} l.mol⁻¹ en solution aqueuse [21].

Chapitre I : Étude Bibliographique

Le tableau (I.5) et (I.6) met en évidence l'effet du groupement fonctionnel –R dans le cas des dérivés du méthane et des aromatiques mono et polysubstitués respectivement sur la vitesse de réaction avec le radical hydroxyle [21].

Tableau.I.5: Constantes cinétiques de réaction des radicaux HO• sur des composés aliphatiques dérivés du méthane CH₃R.

composé	R	$10^{-7} \times k_{HO\cdot} (M^{-1}s^{-1})$
Méthane	-H	11
Méthanol	-OH	97
Méthylamine	-NH ₂	420
Ion méthylammonium	-NH ₃ ⁺	3,5
Diméthyl éther	-OCH ₃	100
Acétone	-COCH ₃	11
Acétonitrile	-CN	2,2
Acétamide	-CONH ₂	19
Ion acétate	-COO ⁻	9
Acide acétique	-COOH	1,6
Acétaldéhyde	-CHO	73

Tableau.I.6: Constantes cinétiques de réaction des radicaux HO• sur des composés aromatiques mono et poly-substitués.

Composé aromatique monosubstitué	R	$10^{-9} \times k_{HO\cdot} (M^{-1}.s^{-1})$	Composé aromatique polysubstitués	$10^{-9} \times k_{HO\cdot} (M^{-1}.s^{-1})$
Benzène	-H	7,8	Fluorobenzène	10
Phénol	-OH	14	Phthalates	4
Aniline	-NH ₂	15	Trichlorobenzène	4
Anisole	-OCH ₃	5,4	Dichlorobenzene	5
Toluène	-CH ₃	3	PCBs	6
Ethylbenzène	-CH ₂ CH ₃	7,5	PAHs	1
Ac benzoïque	-COOH	4,3	Lindane	5,2
Ion benzoate	-COO ⁻	5,9	Atrazine	2,6
Benzaldéhyde	-CHO	4,4	Simazine	2,8
Acétophénone	-C(O)CH ₃	5,9	Alachlor	7
Nitrobenzène	-NO ₂	3,9	Carbofurane	7
Benzamide	-CONH ₂	3,4	Pentachlorophenol	4
Chlorobenzène	-Cl	5,5	Dinoseb	4

Parmi les différentes classes de composés organiques, on peut remarquer que les radicaux hydroxyles :

- réagissent plus rapidement sur les composés insaturés que sur les composés aliphatiques ;
- Réagissent plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH₂...) que sur ceux qui portent des groupements désactivants (-NO₂, -COOH...);
- Présentent une réactivité relativement faible sur les composés aliphatiques tels que les acides carboxyliques qui sont des sous –produits d’oxydation.
- Les radicaux réagissent plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les polysubstitués.

Le temps de demi-vie des radicaux HO• est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau. Ainsi les réactions d’oxydation ne peuvent être exécutées avec succès que dans des milieux homogènes. Par conséquent tous les substituants diminuant la solubilité des molécules dans l’eau défavorisent la dégradation, c’est le cas notamment des chaînes alkyles [22].

b) Réactions parasites

En pratique, il faut noter que les radicaux HO• peuvent être consommés par des ions bicarbonates présents dans les eaux à traiter ou par les réactifs utilisés pour génération tel que H₂O₂, O₃, Fe²⁺ (tableau I.7). Ces réactions vont avoir une conséquence négative sur l’efficacité du traitement ainsi que sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation.

Tableau I.7: Réactions des radicaux HO• affectant l’efficacité de l’oxydation radicalaire.

réactions	k _{HO•} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Référence (s)
HO• + H ₂ O ₂ → HO ₂ • + H ₂ O	2,7×10 ⁷	21, 23
HO• + Fe ²⁺ → HO ⁻ + Fe ³⁺	7,5×10 ⁹	21
HO• + HO ₂ • → H ₂ O + O ₂	6,0×10 ⁹	24
HO• + O ₃ → HO ₂ • + O ₂	2,0×10 ⁹	25
HO• + HCO ₃ ⁻ → HO ⁻ + HCO ₃ •	8,5×10 ⁶	21
HO• + CO ₃ ²⁻ → HO ⁻ + CO ₃ • ⁻	3,9×10 ⁸	21

1.2.2.2. Mécanismes de dégradation

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives à durée de vie très courte. Ils sont généralement peu ou pas sélectifs. Ils réagissent sur les substances selon trois types de réaction [21]:

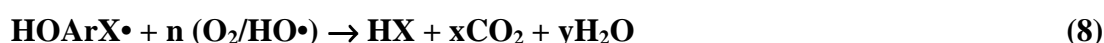
- arrachement d’un atome d’hydrogène ;



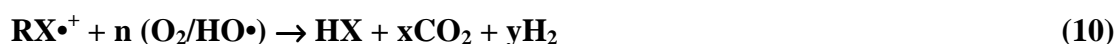
Le radical libre R• réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO•, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant [21] :



- addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique ;



- et transfert d'électron.



Le tableau (I.8) montre que ces réactions sont très rapides à cause de constantes de vitesse qui sont très élevées [26].

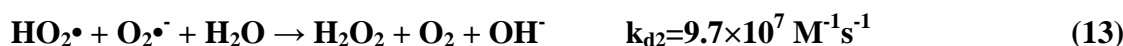
Tableau.I.8: Mode d'action du radical HO• sur les composés organiques et minéraux (étapes initiales).

Mode de réaction	exemple	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
Arrachement d'un atome d'hydrogène	$\text{RH} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	10 ⁷ -10 ⁹
Addition sur des liaisons non saturées	$\begin{array}{c} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + \text{HO}\cdot \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \diagdown \text{C} - \dot{\text{C}}\text{H} \diagup \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Transfert d'électron	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	7,5 10 ⁹
	$\text{CO}_3^{2-} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{HO}^- + \text{CO}_3^{\cdot-}$	3,9 10 ⁸

I.2.2.3. Réactivité des radicaux hydroperoxyde et superoxyde (HO₂[•]/O₂[•])

Les radicaux HO₂[•]/O₂[•] sont formés lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau, de la décomposition des radicaux ROO•, de la réduction électrochimique du dioxygène (Electro-Fenton) ou encore par réaction de HO• avec H₂O₂. Ils sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des composés organiques que le radical HO•. Seules certaines classes de composés organiques, comme les polyphénols, réagissent avec ces radicaux.

Dans l'eau pure, la recombinaison des radicaux HO₂[•]/O₂[•] conduit à la formation du peroxyde d'hydrogène et du dioxygène (réactions de dismutation 12, 14) et la cinétique est optimale à pH= pKa= 4,8 [27].



Par contre, ces réactions jouent un rôle important dans la production de HO•, dans les réactions de propagation et en particulier dans les procédés O₃/OH⁻ et O₃/H₂O₂ et dans les systèmes Fe²⁺/H₂O₂ ou Fe³⁺/H₂O₂.

I.2.3. PRODUCTION DES RADICAUX HO• : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

I.2.3.1. Procédés d'ozonation

I.2.3.1.1. Ozonation (O₃)

L'ozone (O₃, E° = 2,07 V), bien qu'étant utilisé dès le début du 20^{ème} siècle en traitement des eaux destinées à la consommation, n'a pourtant fait réellement l'objet de travaux de recherche sur les mécanismes de réaction avec les composés organiques et minéraux qu'à partir des années 60-70. Compte tenu de sa sélectivité, l'ozone peut être qualifié d'oxydant électrophile comme le montre notamment sa réactivité sur les composés aromatiques simples [28].

L'ozone se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (réaction 15) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (réaction 16), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (réaction 17). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [29].



L'ozonation est largement utilisée pour désinfecter l'eau potable et son efficacité à l'oxydation des matières organiques est déjà bien établie. L'utilisation pratique de l'ozonation pour le traitement des eaux usées, cependant, est limitée par sa demande d'énergie élevée. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [30]. De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O₃ dans l'eau : environ 0,1 mM à 293 K et son transfert de masse est un facteur limitant [31].

Toutefois, la faible réactivité de l'ozone avec certains polluants organiques (composés saturés, composés chlorés, pesticides, etc...) a conduit au développement scientifique puis industriel (dans les années 80) de plusieurs procédés nouveaux à base d'ozonation pour améliorer le pouvoir oxydant de cette technique conduisant à la réduction du temps de réaction nécessaire et une diminution de ses coûts d'énergie. Ceux-ci ont généralement consisté à activer l'ozone, soit en augmentant le pH du milieu, soit en ajoutant du peroxyde d'hydrogène, ou encore en l'irradiant par UV. Dans les trois cas, le but recherché (et atteint) est la production de radicaux hydroxyle fortement oxydants et moins sélectifs. Plusieurs approches ont été prises [32].

➤ **Action de l'ozone sur les composés phénoliques (de type 4-CP)**

L'attaque électrophile de l'ozone constitue, en série aromatique, le mécanisme initial le plus probable. Cette attaque conduit à une hydroxylation, suivie le plus souvent de la formation de composés quinoniques ou pseudo-quinoniques. L'ouverture du cycle aromatique se produit alors probablement par cycloaddition 1,3-dipolaire avec formation de composés aliphatiques porteurs de fonction carbonyles et carboxyles.

Dans le cas de l'ozonation du 4-chlorophénol, KUO et HUANG précisent que la molécule d'ozone réagit par attaque électrophile selon trois voies (Figure I.2). L'ozone attaque en position ortho ou méta pour former le catéchol, ou peut cliver la liaison C-Cl, avant l'ouverture du cycle aromatique pour former des acides aliphatiques, comme l'acide oxalique [33].

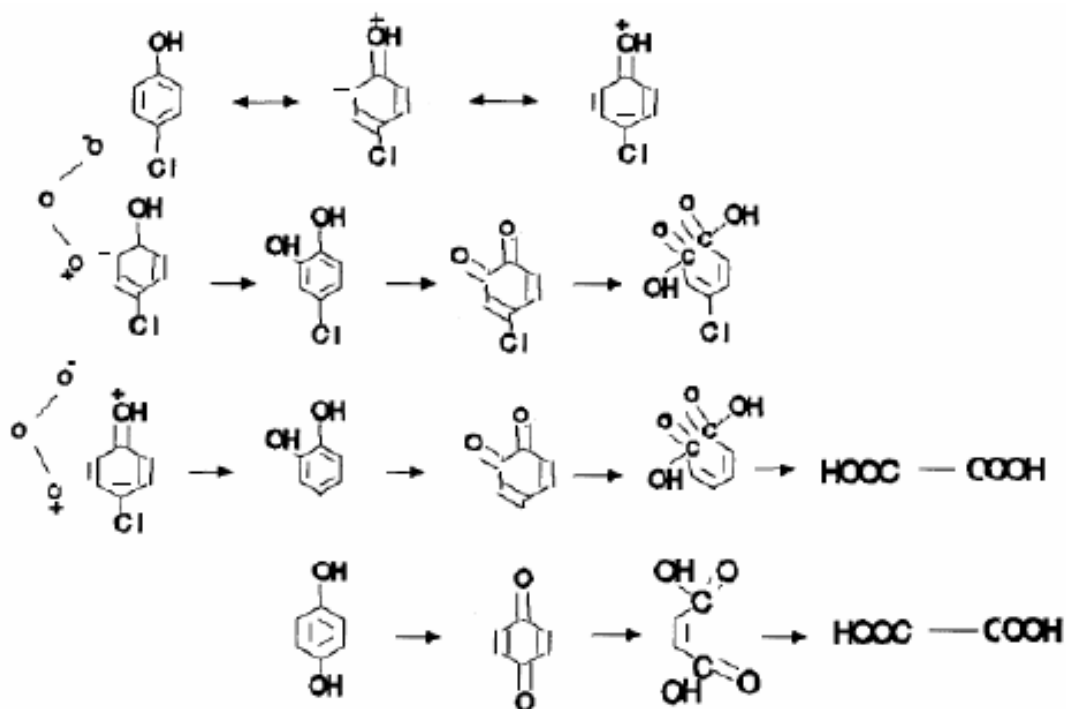


Figure. I.2: Mécanisme de l'ozonation du 4-Chlorophénol.

I.2.3.1.2. Peroxozonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

La combinaison du peroxyde d'hydrogène avec l'ozone permet d'accélérer la décomposition de l'ozone en espèces radicalaires, très réactives et peu sélectives et, ainsi, de favoriser la voie d'oxydation indirecte de l'ozone sur les composés organiques.

D'après les chercheurs, l'initiation du mécanisme radicalaire d'oxydation conduisant à la décomposition de l'ozone peut être obtenue par attaque de l'ozone sur l'anion hydroperoxyde HO_2^- , selon les réactions suivantes [34].



Le bilan de la réaction laisse donc apparaître une production théorique d'une mole de radical hydroxyle par mole d'ozone et par demi-mole de peroxyde d'hydrogène :



Pour des valeurs faibles de pH, la molécule de H_2O_2 n'est pas dissociée et réagit lentement avec l'ozone. Quand le pH augmente, la concentration en anion HO_2^- augmente dans le milieu. A partir d'un pH de 5, la vitesse de décomposition de l'ozone est nettement accélérée

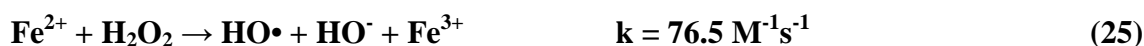
en présence de peroxyde d'hydrogène, comme le montrent les constantes de vitesse ci-dessous.



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et dépend de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO^\cdot et le type de polluant. En revanche, l'ozonation et la peroxyozonation présentent l'avantage par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent [35].

1.2.3.2. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Fenton décrit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, connu sous le terme de « réactif de Fenton », était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [36, 37, 38, 39]. La réaction de Fenton (équation 25) a été employée comme source puissante des radicaux hydroxyles libérés par la décomposition du H_2O_2 en présence des ions ferreux [1].



Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques (R^\cdot ou ROO^\cdot en présence d'oxygène), (Tableau I.9). Les radicaux organoperoxydes se décomposent pour générer des sous produits plus oxygénés ; fragmentation des sous produits par clivage des liaisons carbone-carbone, et des radicaux secondaires ($\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^\cdot$, R^\cdot , RO^\cdot , etc.) [40]. Des études récentes ont montré que d'autres ions intermédiaires comme les ions ferryles ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$) peuvent aussi oxyder la matière organique en plus des HO^\cdot [41].

Les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques suivant les mécanismes détaillés au paragraphe I.2.2.2 pour conduire à la minéralisation de la matière organique.

Toutefois le désavantage du réactif « Fenton » est que les catalyseurs homogènes ne peuvent pas être retenus dans le processus provoquant ainsi la pollution d'eau supplémentaire [42].

I.2.3.2.1. Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse

La réaction de Fenton consiste à oxyder du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux avec une constante de vitesse bimoléculaire de l'ordre de $53 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ selon l'équation (26) dans laquelle Fe(II) représente Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})^+$, et Fe(III) les espèces à l'état d'oxydation (III) du fer sous forme de (Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$,...) [43].



Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le fer (II) et (III) peuvent être découpées en quatre types :

(1) L'hydrolyse de Fe(III) : (Eq. 27 à 32).

(2) L'étape d'initiation : du mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe (II) ou Fe (III) : Pour le système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, H_2O_2 est décomposé catalytiquement par Fe^{3+} en milieu acide. Le mécanisme réactionnel cité par de nombreux chercheurs implique la formation des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes [44, 45].

Des études spectrophotométriques ont montré que la réaction de H_2O_2 avec Fe^{3+} conduit essentiellement à la formation des complexes Fe (III)-hydroperoxyde de formule suivante : $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ (Eq. 35 à 37), et leur décomposition moléculaire en Fe^{2+} et radicaux hydroperoxyde $\text{HO}_2\bullet$ (Eq. 38 à 40). $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ se forme à partir de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$ (réaction 36) qui est l'espèce dominante à $\text{pH} > 2-3$ (Eq.27).

(3) Les étapes de propagation de chaîne : L'étape initiale de réaction de Fenton (Eq. 27) passerait par la formation d'un complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ou $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ qui se décomposerait en milieu acide en $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]$ puis $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (Eq. 28).

Dans les réactions (41 à 45), le fer oscille entre les formes Fe (II) et Fe (III) par réaction avec les radicaux $\text{HO}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$ et $\text{O}_2\bullet^-$, tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction (46) et les radicaux hydroperoxyde produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq. 47).

(4) Les réactions de terminaison : impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq.48 à 52).

Tableau.I.9: Mécanisme de décomposition de H₂O₂ par Fe²⁺ ou Fe³⁺ en solution aqueuse.

N°	réaction	Constante de réaction	référence
Hydrolyse Fe(III)			
27	Fe ³⁺ +H ₂ O = [Fe ^{III} (OH)] ²⁺ + H ⁺	2.9×10 ⁻³ M, (pKa=2.3)	46
28	Fe ³⁺ +2H ₂ O = Fe(OH) ₂ ⁺ +2H ⁺	7.62×10 ⁻⁷ M ²	46
39	[Fe ^{III} (OH)] ²⁺ +H ₂ O = Fe(OH) ₂ ⁺ +H ⁺	pKa=3.6	47
30	Fe(OH) ₂ ⁺ +H ₂ O = Fe(OH) _{3(s)} +H ⁺	pKa=7.9	47
31	2Fe ³⁺ +2H ₂ O = Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ +2H ⁺	0.8×10 ⁻³ M	47
32	Fe ³⁺ +3H ₂ O = Fe(OH) ₃ ⁰ +3H ⁺	1×10 ⁻¹² M	47
Initiation			
33	Fe ²⁺ +H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ +HO ⁻ +HO	53M ⁻¹ s ⁻¹	48
	[Fe ^{II} (H ₂ O) ₆] ²⁺ +H ₂ O ₂ → [Fe ^{II} (HO ₂ ⁻)(H ₂ O) ₅] ⁺ +H ⁺		
34	[Fe ^{II} (HO ₂ ⁻)(H ₂ O) ₅] ⁺ → [Fe ^{III} (HO)(H ₂ O) ₅]+HO		49
	[Fe ^{III} (HO)(H ₂ O) ₅] → [Fe ^{III} (H ₂ O) ₆]+H ₂ O		
35	Fe ³⁺ +3/2H ₂ O ₂ = [Fe ^{III} (HO)(HO ₂)] ⁺ +H ⁺	K=3.1×10 ⁻³	50
36	[Fe ^{III} (OH)] ²⁺ +H ₂ O ₂ = [Fe ^{III} (OH)(HO ₂)] ⁺ +H ⁺	K=2.0×10 ⁻⁴	50
37	Fe ³⁺ +H ₂ O ₂ → [Fe ^{III} (HO ₂)] ²⁺ +H ⁺	3.1×10 ⁻³	48
38	[Fe ^{III} (HO ₂)] ²⁺ → Fe ²⁺ +HO ₂ •	2.3×10 ⁻⁴ s ⁻¹	48
39	[Fe ^{III} (OH)(HO ₂)] ⁺ → Fe ²⁺ +HO ₂ +HO ⁻	2.7×10 ⁻³ s ⁻¹	48
40	[Fe(HO ₂)] ²⁺ + [Fe(OH)] ²⁺ → 2Fe ²⁺ +O ₂ +H ₂ O	5×10 ⁷ (M ⁻¹ s ⁻¹)	48
Propagation de chaîne (réaction des radicaux oxygénés)			
41	Fe ²⁺ +HO → Fe ³⁺ +HO ⁻	47×10 ⁸ M ⁻¹ s ⁻¹	48
42	Fe ²⁺ +HO ₂ → Fe ³⁺ +HO ₂ ⁻	8×10 ⁵ M ⁻¹ s ⁻¹	48
43	Fe ³⁺ +HO ₂ → Fe ²⁺ +O ₂ +H ⁺	<2×10 ³ M ⁻¹ s ⁻¹	51
44	Fe ³⁺ +O ₂ → Fe ²⁺ +O ₂	5×10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	47
45	Fe ²⁺ +O ₂ ⁻ +H ⁺ → Fe ^{III} (HO ₂) ²⁺	1.2×10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹	51
46	HO+H ₂ O ₂ → HO ₂ +H ₂ O	3.0×10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	48
47	O ₂ ⁻ +H ⁺ ↔ HO ₂	1×10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹ (pKa=4.8)	52
Réaction de terminaison			
48	HO ₂ +HO ₂ → H ₂ O ₂ +O ₂	1.8×10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹	48
49	HO ₂ +O ₂ ⁻ +H ₂ O → H ₂ O ₂ +O ₂ +HO ⁻	9.7×10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	27
50	HO ₂ +HO → H ₂ O+O ₂	0.71×10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	53
51	HO+O ₂ ⁻ → HO ⁻ +O ₂	1.01×10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	53
52	HO+HO → H ₂ O ₂	5.2×10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	53

Parmi ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton (Eq. 33) est intéressante pour la production des radicaux HO•.

I.2.3.2.2. Paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton

Autre que la taille et la conception du réacteur utilisé dans le traitement des eaux par le procédé Fenton, les conditions opératoires telles que les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, acide utilisé pour ajuster le pH, température, etc...), le rapport des réactifs et le mode d'injection, influencent fortement l'efficacité du traitement.

a) Effet du pH du milieu

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton et des procédés apparentés. La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4. En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

- i) la formation de complexe ferreux,
- ii) l'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 ,
- iii) l'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène.

D'autre part au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction [18].

b) Effet de température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [54].

c) Effet de la concentration des réactifs – rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

Les concentrations des deux réactifs ainsi que le rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ influencent significativement le rendement de la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [55]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

d) Effet des ions inorganiques

La présence des ions inorganiques en milieu réactionnel peut aussi inhiber la réaction de Fenton. Cette inhibition est due à deux phénomènes [43, 48, 55, 56] :

- i) un piégeage des radicaux par des ions tels que Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} ou PO_4^{3-} ;
- ii) un phénomène de complexation des espèces libres (Fe) et Fe(III).

Par contre, les ions ClO_4^- et NO_3^- n'exercent aucun effet négatif sur la réaction de Fenton. L'utilisation des acides HClO_4 ou HNO_3 pour ajuster le pH du milieu réactionnel avant traitement peut donc permettre d'augmenter l'efficacité du procédé [57, 58].

I.2.3.2.3. Inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients :

- absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par la réaction : $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$) d'où son ajout continu en cours de traitement;
- la nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH;
- l'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques;
- la production de boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à $\text{pH} > 5$.

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{2+} doivent être requis pour optimiser le procédé Fenton.

Ces inconvénients font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-Fenton), Fenton + photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

I.2.3.2.4. Spéciation du fer (II) et (III) en fonction du pH

La prédominance de diverses espèces ferriques en fonction du pH du milieu a été rapportée dans la figure (I.3) [50]. Pour une concentration totale de 10^{-3}M , en solution aqueuse et pour $\text{pH} < 2$, Fe^{3+} est l'espèce prédominante de Fe (III), tandis qu'à $\text{pH} > 2,3$, ce sont les complexes Fe (III)-hydroxy ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^+$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2]^{4+}$) qui catalysent la décomposition de H_2O_2 . Pour des pH supérieurs à 5, Fe (III) précipite sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

A $\text{pH} < 6$ le fer ferreux se présente principalement sous la forme de complexe aqueux $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en équilibre avec sa forme conjuguée $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$ ($K = 9,5$).

Lorsque le pH dépasse 7, il passe sous la forme $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ et précipite en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_{(s)}$ pour des $\text{pH} \geq 8$.

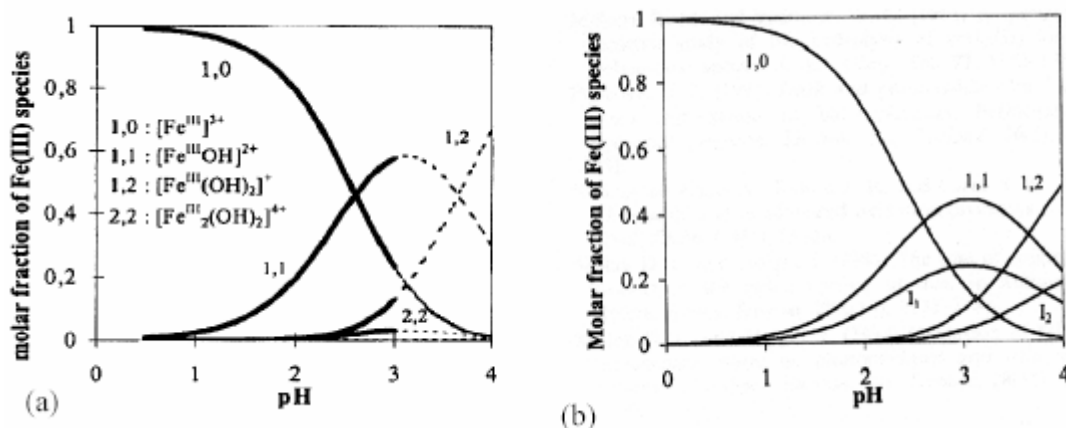


Figure. I.3: Spéciation des espèces solubles de Fe (III).

(a) en milieu acide ($[\text{Fe}^{\text{III}}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $I = 0,1 \text{ M}$), (I : force ionique).

(b) en présence de H_2O_2 . (I1: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$; I2 : $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$), ($[\text{Fe}^{\text{III}}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/L}$, $I = 0,1 \text{ M}$) [47].

I.2.3.3. Procédés photochimiques

Les rayonnements ultraviolets sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls (notamment en désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques, (principalement peroxyde d'hydrogène et ozone), des catalyseurs (principalement dioxyde de titane) ou les deux (principalement réactif de Fenton).

Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm), UV-C (280-200 nm) et UV vacuum (200-100 nm).

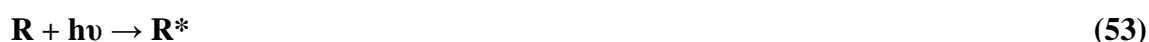
A partir d'une longueur d'onde inférieure à 380 nm (dans la zone UV-A), le rayonnement UV peut activer les réactions photocatalytiques (par exemple avec TiO_2).

Les UV-B et UV-C peuvent être utilisés dans le domaine de la désinfection de l'eau et de l'air.

I.2.3.3.1. Photodissociation directe (UV)

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement [52] (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc à xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [53]. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés, comme le 4-chlorophénol, par exemple.

Les réactions photochimiques (réaction 53- 58) sont initiées par absorption de la lumière par le substrat R (polluant organique) à dégrader. Les molécules qui absorbent l'énergie lumineuse sont soit activées (R^*), soit détruites. Le mécanisme photochimique dépend du type de substrat étudié [59].



RO₂• → produits

(58)

R* représente la molécule de polluant excitée et X le groupe partant ou atome d'halogénure. Les photoproduits peuvent être ensuite partiellement minéralisés par les réactions d'oxydation. Dans certains cas, on forme des intermédiaires plus toxiques que le polluant de départ [18].

a) Energie transportée par les photons (Relation de Planck)

La valeur de l'énergie transportée par un photon (ou par un quantum de radiation) est donnée par la relation de Planck :

$$E = h \nu = \frac{h C}{\lambda} = h C \nu' \quad (\text{Joule.photon}^{-1})$$

h: Constante de Planck = $6,6256 \cdot 10^{-34}$ (J.s.photon⁻¹)

C: Vitesse de la lumière = $2,9979 \cdot 10^8$ (m.s⁻¹)

ν : Fréquence de la radiation (s⁻¹)

ν' : Nombre d'onde (m⁻¹)

λ : Longueur d'onde de la radiation (m).

La valeur de l'énergie transportée par N photons ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$) est alors égale à

$$E = N h C / \lambda \quad \text{en Joule.Einstein}^{-1}$$

(1 Einstein = 1 mole de photons)

En remplaçant h, C et N par leurs valeurs respectives, l'énergie transportée par N photons est égale à

$$E = 1,197 \cdot 10^{-4} / \lambda \quad (\text{kJ.Einstein}^{-1})$$

L'énergie des photons diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Dans l'intervalle 200-800 nm, l'énergie passe de $598 \text{ kJ.Einstein}^{-1}$ (à 200 nm) à $149,6 \text{ kJ.Einstein}^{-1}$ (à 800 nm). A 253,7 nm (raie principale des lampes basse pression à vapeur de Hg), l'énergie est égale à $471,9 \text{ kJ.Einstein}^{-1}$. Ainsi les photons possèdent suffisamment d'énergie pour rompre quelques types de liaisons chimiques, notamment dans la lumière UV [60].

b) Paramètres fondamentaux :

Les paramètres fondamentaux impliqués dans les processus de photolyse sont le coefficient d'absorption molaire du composé étudié et le flux photonique utilisé.

Le coefficient d'absorption molaire ϵ , est exprimé par la loi de Beer Lambert pour une longueur d'onde donnée, λ :

$$D = \epsilon l C \quad \text{où}$$

D : Absorbance (ou Densité optique) à une longueur d'onde ;

C : concentration de l'espèce qui absorbe (en mol. L⁻¹) ;

Chapitre I : Étude Bibliographique

I : trajet optique de la solution traversée par la lumière (en cm) ;

ε : coefficient d'absorption molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie du flux incident (I_0) est absorbée (I_a), une partie est réfléchi (I_r) et une partie est transmise (I_t) :

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

Le rapport du flux absorbé au flux incident est appelé facteur d'absorption (α) :

$$\alpha = I_a / I_0 = 1 - 10^{-D}$$

L'efficacité d'une réaction photochimique, c'est-à-dire la capacité des photons à provoquer une modification physique ou chimique du composé, est déterminée par le rendement quantique (Φ). Celui-ci est défini comme le rapport du nombre de moles de réactif consommé ou de produit formé (Δn), pendant un temps d'irradiation "t" à la longueur d'irradiation, au nombre de moles de photons absorbés (N_a) pendant le même temps.

$$\Phi = \Delta n / N_a$$

A une longueur d'onde λ donnée, il est possible de relier la vitesse de photolyse du composé "C" au flux photonique absorbé par la solution et au rendement quantique selon la relation suivante [60]:

$$-d[C] / dt = \Phi I_a = \Phi I_0 (1 - 10^{-D})$$

Différents cas de figure peuvent alors être distingués en fonction de la valeur de l'absorbance (D). Ils sont indiqués dans le Tableau I.10 suivant.

Tableau.I.10: Expressions des équations cinétiques de photolyse en rayonnement monochromatique.

Conditions	Expressions cinétiques	Formes intégrées
Aucune	$-\frac{d[C]}{dt} = \Phi I_0 (1 - e^{-2.3D})$	$\text{Ln}(10^D - 1) = \text{Ln}(10^{D_0} - 1) - 2,3 \varepsilon \ell \Phi I_0 t$
$D > 2$ forte absorption	$-\frac{d[C]}{dt} = \Phi I_0$	$[C]_0 - [C] = \Phi I_0 t$
$D < 0,02$ faible absorption	$-\frac{d[C]}{dt} = \Phi I_0 (2,3 \varepsilon \ell [C])$	$\text{Ln} \frac{[C]}{[C]_0} = -2,3 \varepsilon \ell \Phi I_0 t$

c) Dégradation du 4-Chlorophénol (4-CP) par UV-254nm

Dans le cas de la dégradation du para-chlorophénol (4-CP) par excitation UV en milieu acide ou neutre, il est montré que, la photolyse conduit à une photodissociation de la liaison de C-Cl [61]. Puis on affirme que l'augmentation de la vitesse de dégradation du 4-CP résulte de la présence d'un atome de chlore dans la position para du cycle aromatique. Ceci prouverait que la première étape de la photo-réaction du 4-CP est la rupture de la liaison C-Cl. Le principal sous-produit de réaction est d'ailleurs l'hydroquinone.

Certains auteurs signalent également la formation d'ortho et de para-benzoquinones, de dihydroxybiphényles, de 2,4-dihydroxy-5-chlorobiphényle et d'un polyhydroxybiphényle [62]. La formation de ces produits serait due aux radicaux hydroxyyles et à l'oxygène singulet. Le mécanisme général proposé par certains de ces auteurs est présenté sur la Figure (I.4).

Le schéma de réaction d'irradiation du 4-CP de la Figure (I.4) montre la complexité des réactions, puisqu'il inclut trois voies possibles :

- La voie A correspondant à la formation de radicaux 4-hydroxyphényl, en début de réaction, puis à celle de radicaux p-benzoquinone-o-oxyde (peroxy), par addition d'oxygène moléculaire, et finalement à la formation du 1,4- benzoquinone.

- La voie B correspondant à la formation des mêmes radicaux 4-hydroxyphényl en début de la réaction, puis à celle de radicaux semiquinone et finalement à l'hydroquinone et la benzoquinone.

- La voie C correspondant à la formation de radicaux carbènes puis à celle de radicaux 4-oxocyclohexa-2,5 dienylienes, puis en présence d'oxygène, à celle de radicaux p-benzoquinone-o-oxyde et d'hydroquinone.

Des travaux récents [60] ont montré que le 4-chlorophénol est facilement dégradé par photolyse UV-254 nm avec une lampe à basse pression de mercure de puissance de 40 W. Les principaux sous-produits de dégradation ont été identifiés comme étant l'hydroquinone, la benzoquinone et le 4-chlorocatéchol.

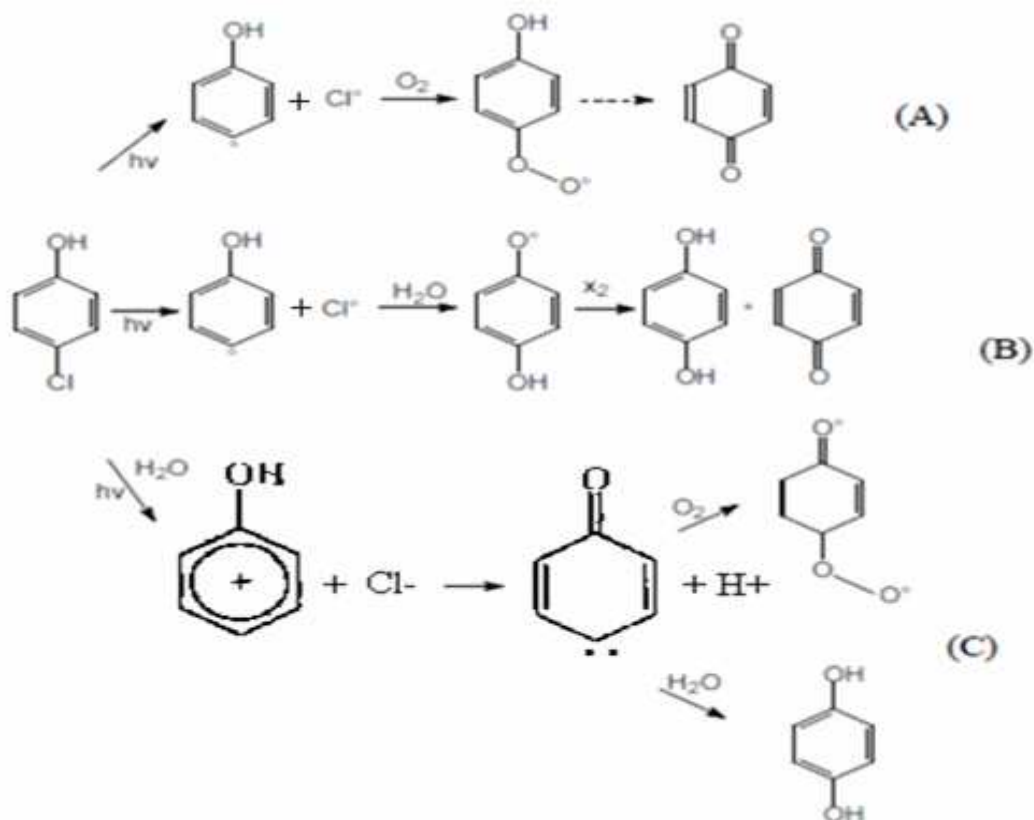


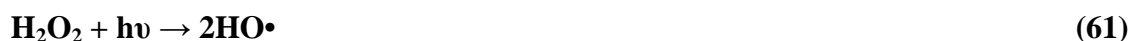
Figure. I.4: Mécanisme de photolyse du 4-CP [61].

La faible fiabilité et le coût de fonctionnement de la photolyse directe ont conduit au développement d'autres procédés photochimiques plus efficaces.

I.2.3.3.2. Photolyse de l'ozone (O₃/UV)

Ce procédé est utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour l'élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires. Le procédé d'oxydation par O₃/UV est plus complexe, parce que les radicaux HO• sont produits à travers différents chemins réactionnels.

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H₂O₂ (Eq. 59) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (Eq.60). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO• (Eq. 61). L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [63].



Le coefficient d'absorption molaire ϵ de O_3 égal à $3600 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est largement supérieur à celui de H_2O_2 ($18,6 \text{ l}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure.

Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [59].

I.2.3.3.3. Photo-peroxonation ($O_3 / H_2O_2 / UV$)

Dans le système ($O_3 / H_2O_2 / UV$), l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène (Eq. 59) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 (Eq. 61). L'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition de O_3 en radicaux $HO\cdot$ (Eq. 60). Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation, photodécomposition directe et décomposition radicalaire [31]. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé est lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 et de sa réactivité lente sur H_2O_2 .

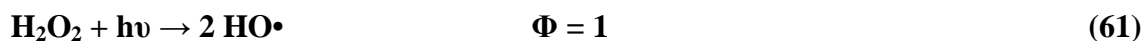
I.2.3.3.4. Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2 / UV)

La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation $UV \leq 300 \text{ nm}$ (Eq. 61).

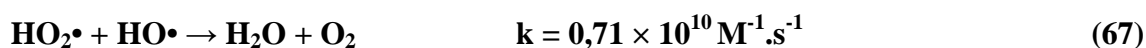
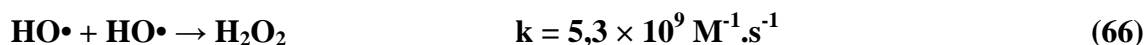
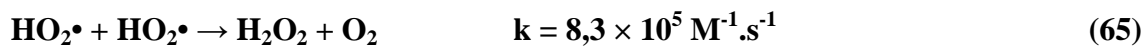
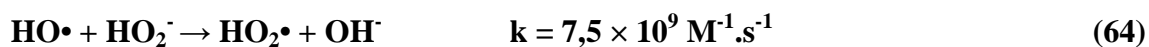
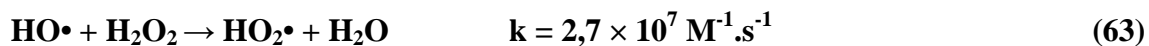
Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV, sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde. De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique ($98,6 \text{ kJ/mol}$). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux [6].

a) Formation du radical hydroxyle

L'énergie des photons aux longueurs d'onde de 200 à 280 nm est suffisamment élevée pour provoquer la décomposition de H_2O_2 en radicaux hydroxyle, à raison de deux moles de $HO\cdot$ formées par photon absorbé (Eq.61).



Cette production efficace et rapide de radicaux hydroxyles permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



Le rendement quantique de la réaction initiale (Eq. 61) est égal à la moitié du rendement quantique globale de photolyse du peroxyde d'hydrogène (Eq.68) [59, 64].

La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide. Sa photodécomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction.

La vitesse d'oxydation chimique du contaminant est cinétiquement limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène.

La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO_2^-) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H_2O_2). A la longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO_2^- et de H_2O_2 sont respectivement égaux à $240 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $18,6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [65].

b) Dégradation du 4-Chlorophénol (4-CP) par UV / H_2O_2

Des travaux récents sur l'oxydation du 4-chlorophénol montrent qu'il est dégradé par deux voies principales : photolyse UV directe et abattement par le radical hydroxyle, avec certains paramètres qui jouent un rôle important pour atteindre les conditions optimales.

Pour une puissance de lampe UV de $24 \text{ W}\cdot\text{l}^{-1}$ et une concentration initiale du 4-CP de $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ à pH libre, le rapport optimal $\text{H}_2\text{O}_2 / 4\text{-CP}$ est autour de 50 (mol/mol) [66].

D'après ces auteurs, les principaux sous-produits de dégradation du 4-CP sont des ions chlorure (Cl^-), l'hydroquinone et la benzoquinone. D'autres travaux ont conduit aux mêmes sous-produits avec, en plus, quelques traces de catéchol [13, 67].

1.2.3.3.5. Photocatalyse homogène (système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$) : procédé Photo-Fenton

La photolyse homogène est basée sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement. L'irradiation du système Fenton par rayonnement UV permet

d'augmenter considérablement la vitesse de formation des radicaux HO• par rapport au procédé Fenton classique (Eq 33). Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle.

Dans les conditions optimales de pH (pH : 3- 4), l'ion fer (III) se trouve en grande partie sous forme Fe(OH)²⁺ (Eq 27). Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région 250 <λ<400 nm nettement mieux que l'ion Fe³⁺. La réduction photochimique de Fe(OH)²⁺ en solution aqueuse permet de produire des HO• supplémentaires d'une part (Eq 69) et de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe²⁺ d'autre part. Le peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm pour induire la formation du radical hydroxyle (Eq 61) [68, 69].



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe³⁺ et H₂O₂, de l'intensité lumineuse et du pH car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo-réactivité. Plus la concentration en Fe²⁺ et / ou H₂O₂ augmente plus la quantité de HO• produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation du polluant est important [70].

Lors de la mise en œuvre du procédé photo-Fenton, nous pouvons considérer que les principales voies de production de HO• seront (voir Figure I.4) :

- Photo-réduction directe du Fe (III),
- Photolyse de H₂O₂ (cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de l'absorption des photons par le fer ferrique et d'autre part de sa faible vitesse de photolyse),
- réaction de Fenton : réaction entre H₂O₂ et les ions Fe (II).

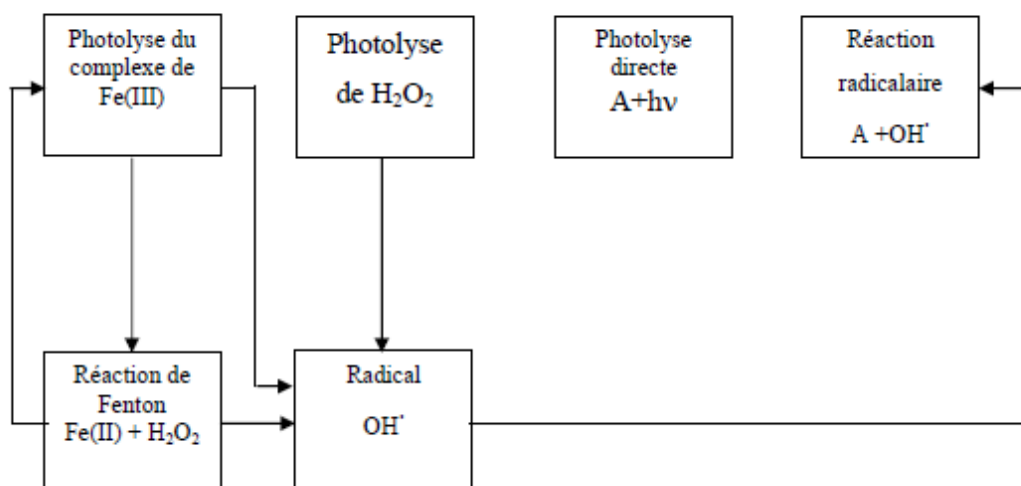


Figure. I.5 : Schéma des réactions chimiques lors la réaction de Photo-Fenton [71].

A : est le micropolluant à dégrader.

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivants :

- Un apport supplémentaire de radicaux $\text{HO}\bullet$ par la photoréduction du Fe^{3+} (complexe ferrique $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$);
- Une production *in situ* d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton;
- Une minimisation de la réduction des $\text{HO}\bullet$ par le Fe^{2+} puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré *in situ*.

Les inconvénients sont les suivants:

Un des inconvénients de cette technique est l'apport continu d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie et l'énergie électrique consommée est à prendre en compte.

I.2.3.3.6. Photocatalyse hétérogène (TiO_2)

L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes.

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide.

Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^-_{CB}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{VB}) (Fig. I.6).

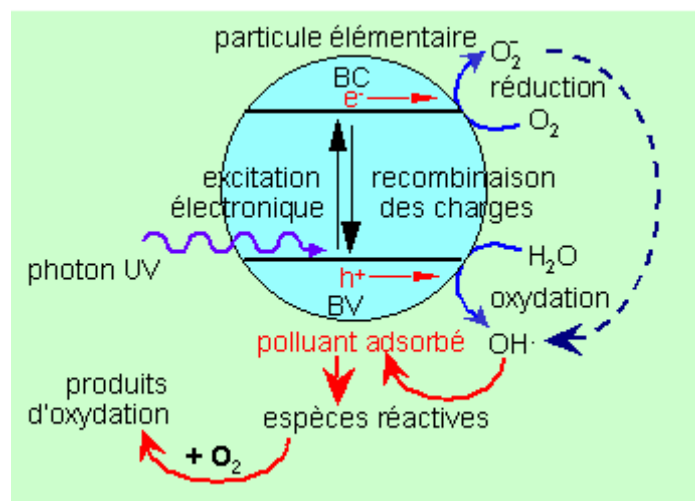


Figure. I.6 : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photo-catalytique [72].

Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés : TiO₂, ZnO et CdS, le TiO₂ présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants.

L'oxyde de titane TiO₂ est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques.

Le TiO₂ est un semi-conducteur qui absorbe de la lumière à $\lambda < 385$ nm. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, une bonne performance et un prix intéressant.

L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positifs.



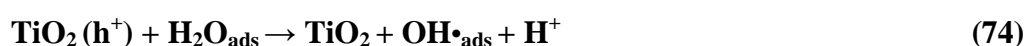
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire O₂•⁻.



L'ion superoxyde O₂•⁻ peut réagir avec H₂O pour donner HO•, OH⁻ et O₂ comme il est montré dans les réactions suivantes:



Les h⁺ (trous positifs) sont capables d'oxyder H₂O ou OH⁻ adsorbé, en radical OH• selon les réactions suivantes :



Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étant donné la grande concentration de H₂O et OH⁻ adsorbé sur les surfaces des particules. On peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface selon la réaction :



Une grande partie des paires électron-trous se recombinent, ce qui diminue le rendement quantique.

La photocatalyse avec TiO₂ peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie [67, 73, 74].

1.2.3.4. procédé électrochimique d'oxydation avancée

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Celle-ci constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles.

Généralement on rencontre deux catégories de procédés : électrochimie directe et électrochimie indirecte (Electro-Fenton).

a) Electrochimie directe

L'oxydation anodique est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en CO₂, eau et ions inorganiques). Elle est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé (HO•) sur la surface d'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène [75].



L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution.

La plupart des solutions contenant des composés aromatiques sont lentement dépollués utilisant des anodes comme le Pt, PbO₂, PbO₂ dopé, SnO₂ dopé et IrO₂, à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables [71, 76].

Le procédé d'oxydation anodique n'est pas attractif économiquement car il réclame des potentiels d'oxydation élevés fortement consommateurs d'énergie électrique. La quantité de radicaux HO• formés est trop faible dans ce procédé pour pouvoir achever la minéralisation et seul un nombre limité de composé est raisonnablement oxydé.

Les chercheurs ont trouvé que le 4-chlorophénol, et les acides carboxyliques comme les acides acétique, formique et oxalique sont rapidement et complètement minéralisés utilisant une anode plus efficace constitué de couches minces de diamant dopé au bore [71].

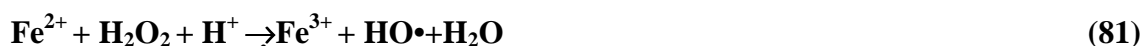
b) Electrochimie indirecte : procédé Electro-Fenton

De nombreuses méthodes indirectes d'électro-oxydation favorisant la génération in situ d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles, ont été développées dans ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique.

Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène au niveau de la cathode (Eq. 78).



Une anode sacrificielle de Fe ou Al fournit en continu au milieu les ions Fe^{2+} ou Al^{3+} (Eq 79 ou 80). Fe^{2+} réagit avec le peroxyde d'hydrogène électrogénéré (Eq. 81) pour donner une solution concentrée en Fe^{3+} par la réaction de Fenton (Eq. 81) [76].



Les ions ferriques Fe^{3+} générés par cette réaction peuvent se réduire en Fe^{2+} par différents procédés, mettant en jeu H_2O_2 (Eq. 82), $\text{HO}_2\cdot$ (Eq. 83) et/ou les radicaux organiques intermédiaires $\text{R}\cdot$ (Eq. 84), en même temps que la réduction cathodique directe de Fe^{3+} (Eq. 85) :



Toutes ces réactions permettent la régénération catalytique du fer ferreux Fe^{2+} . Il faut noter que celle-ci en milieu homogène est lente [47, 71].

En plus des paramètres influençant le procédé Fenton (pH du milieu, concentration du catalyseur, température), le procédé électro-Fenton dépend de deux facteurs majoritaires:

➤ ***Influence de la nature du catalyseur*** : Différents types de catalyseurs tels que les ions

Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles. Les études ont montré que le fer, pris individuellement, se révèle le meilleur catalyseur [77].

➤ **Influence de l'intensité du courant** : L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques. L'accélération de la dégradation associée à l'augmentation du courant s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de régénération de Fe^{2+} , soit une production plus importante en radicaux $\text{HO}\bullet$.

Cependant, cette augmentation peut avoir un effet positif jusqu'à une certaine limite. Au-delà, elle peut inhiber la dégradation des polluants en solution [60].

Le procédé électro-Fenton présente les avantages suivants:

- la production *in situ* et en continu du peroxyde d'hydrogène permettant un meilleur contrôle de la production des radicaux hydroxyles. Une concentration catalytique en Fe^{2+} est suffisante pour faire fonctionner le système Fenton grâce à l'électrogénération catalytique de celui-ci; ce qui permet d'autre part, d'éliminer le dépôt de boues ferriques dans le milieu par comparaison au procédé Fenton.

- l'opérationnalité optimale à température ambiante et à pression atmosphérique;
- ce procédé peut être facilement combiné avec d'autres POA, notamment les UV, les ultrasons et le traitement biologique;

- la quantité du catalyseur (cation métallique) introduite dans la solution est de l'ordre des concentrations présentes dans l'eau naturellement sous formes libres ou complexées par la matière organique naturelle.

Cela présente un double avantage : non introduction du catalyseur dans le cas de traitement des eaux naturelles polluées et l'introduction directe des eaux usées traitées dans les milieux naturels sans traitement supplémentaire visant à éliminer le cation métallique (catalyseur) ajouté initialement. Un des inconvénients du procédé électro-Fenton est que, comme le procédé Fenton, cette technique aussi est limitée par la nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3. C'est donc une technique qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution.

1.2.3.5. Sonolyse

Au cours des dernières années, un intérêt considérable a été axé sur l'application des ultrasons (US) pour la destruction des produits chimiques dangereux, y compris la dégradation des composés organiques volatils, les pesticides, les diphényles polychlorés...

Les effets chimiques des US sont dus au phénomène de cavitation acoustique. La cavitation est l'apparition de bulles provoquées par une brusque dépression au sein d'un liquide. Lors de la propagation des ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules sont alternativement poussées les unes vers les autres, puis écartées les unes des autres. Quand les forces intermoléculaires du liquide sont vaincues par la dépression, le liquide se rompt et les bulles de cavitation naissent. La cavitation ultrasonore est donc un processus comprenant trois étapes (figure I.7) : la formation, la croissance et l'implosion de cavités [77, 78].

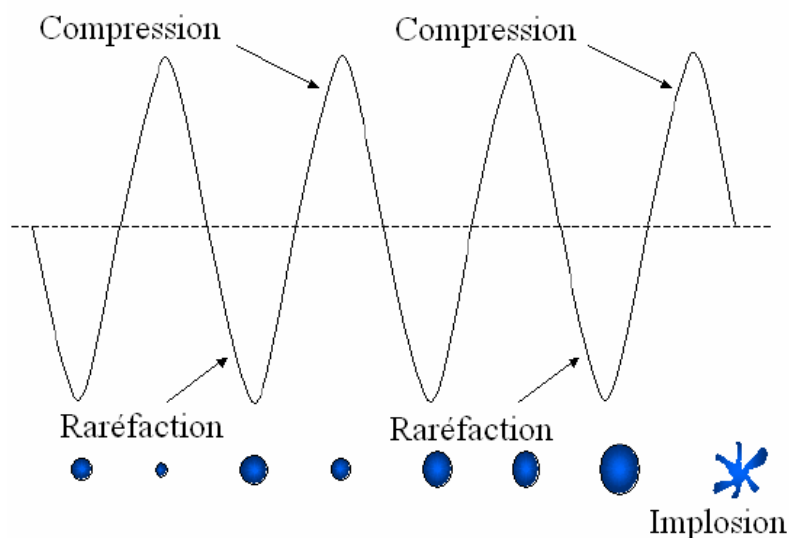


Figure. I.7: Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles [60].

D'autre part, le clivage sonolytique de la liaison O-H de la molécule d'eau produit les radicaux ($\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.) (Eq.86).



Les radicaux libres formés peuvent, par la suite, procéder à quelques réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène ou l'eau (Eq. 87 – 89).



Les fréquences des ultrasons utilisées varient de 20 KHz à 1 MHz.

La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux libres, d'une part, et par la combustion dans des bulles de cavitation ($\approx 3000^\circ\text{C}$), d'autre part. L'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques.

Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation [16].

1.2.3.6. Plasma non thermique

Récemment, un nouveau procédé de décharge électrique appelé aussi décharge d'arc glissant, a été prouvé efficace pour la dégradation des polluants organiques aussi bien dans la solution que dans la phase gazeuse. En effet, un arc glissant est une décharge électrique qui prend naissance dans un champ électrique à haute intensité formé entre deux ou trois électrodes divergentes et glissant sous l'effet du gaz plasmagène. Cette décharge, appelée "plasma non thermique", mène à la formation des ions positifs, des ions négatifs, des électrons et de toute autre espèce chimiquement active. Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N_2 , O_2 , et H_2O . Des travaux de recherche ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et des radicaux $NO\bullet$, $HO\bullet$, et $HO_2\bullet$ [60, 79].

1.2.4. COMPARAISON DES POA

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA (tableau I.11), il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. De plus, les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances. Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs.

Tableau.I.11: Comparaison des procédés d'oxydation avancée.

Technique	Avantage	Inconvénient
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Production relativement simple - Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de masse de O₃ - Dégradation plus lente que les radicaux HO• - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Faible pénétration des UV dans les eaux troubles - Sous produits d'oxydation inconnus - Minéralisation incomplète
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution - Minéralisation des colorants organiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite apport constant en H₂O₂ - Régénération du catalyseur limitée
H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe³⁺/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse = 1 	<ul style="list-style-type: none"> - Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ - Nécessite ajout de réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H₂O₂ faible - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus.
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple - Dégradation efficace des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. - Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes.
Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe³⁺, Fe²⁺ par exemple) - Simple d'utilisation - Minéralisation efficace des 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Évolution de la réaction parasite de production de H₂ pour des courants trop forts - Précipitation de Fe (III) pour des

	organiques aromatiques.	pH trop élevés.
Sonolyse	-destruction complètement ou conversion des composés organiques. -pas des produits chimiques utilisés.	-faible efficacité de dégradation.
Plasma d'air humide	-Peu coûteux. -Simple d'utilisation.	-Efficacité limitée pour certains polluants organiques -Milieu corrosif

I.2.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre étudié, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur le produit organique (4-Chlorophénol), les nouvelles méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, le 4-Chlorophénol.

Une technique de traitement adaptée aux polluants organiques doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes. Contrairement aux procédés physiques (ultrafiltration, osmose inverse ou adsorption sur charbon actif) qui séparent les polluants, les procédés d'oxydation avancée (POA) répondent à ces critères.

Les travaux publiés ont démontré que les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques. Les radicaux hydroxyles ($\text{HO}\bullet$) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydoréduction).

Ces radicaux peuvent être générés par le biais de l'ozonation, photochimie, par ultrasons, par voie électrochimique, mais c'est par la réaction de Fenton entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux que leur formation est la plus simple. Cette réaction s'effectue dans des conditions particulières de pH ($\text{pH}=3$) et de concentrations en réactifs. Différents couplages avec cette réaction ont été étudiés, dont on peut citer : le procédé électro-Fenton (réaction de Fenton assisté par électrochimie) et photo-Fenton (réaction de Fenton assisté par photochimie). Mais le procédé Fenton est limité par le manque de régénération de son catalyseur, le fer, et nécessite l'ajout massif de réactifs (peroxyde d'hydrogène) pendant toute la durée du traitement. De plus, lorsque le pH de la solution augmente une grande partie du fer précipite sous forme d'hydroxydes ferriques.

Des études récentes ont montré que la génération in situ dans le milieu réactionnel de Fe^{2+} par photochimie (photo-Fenton) et électrochimie (Electro-Fenton) augmente l'efficacité de la réaction de Fenton en accélérant la production des radicaux hydroxyles et en abaissant les quantités nécessaires de réactifs.

Les procédés photochimiques souffrent à la fois de la consommation relativement élevée d'énergie électrique des lampes et de problèmes liés à une irradiation inhomogène du milieu (problème de turbidité).

Les procédés d'oxydation avancée constituent un outil simple, efficace et intéressant sur le plan économique et écologique pour éliminer les micropolluants organiques présents dans les eaux usées agricole, industrielle et/ou naturelle.

Chapitre II

*PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX
ET MÉTHODES ANALYTIQUES*

II.1. Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable sauf le 4-Chlorophénol qui a été recristallisé dans le cyclohexane. Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont illustrés dans le tableau II.1 :

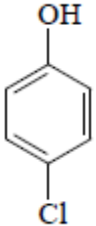
Tableau.II.1: Fournisseurs et pureté des réactifs utilisés.

Produit	Fournisseur	Qualité
P-chlorophénol	Fluka	98%
Peroxyde d'hydrogène	Solution préparée par Prochima	35%
Cyclohexane	Fluka	99%
sulfate ferreux, sept fois hydraté (Fe ^{II} SO ₄ , 7H ₂ O)	Acros	99%
hydroxyde de sodium (NaOH).	Aldrich	99%
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Fluka	95 - 97%
Permanganate de potassium (KMnO ₄)	Prolabo	99%
Oxalate de sodium (Na ₂ C ₂ O ₄)	Riedel – de Haën	99.5%
Potassium dihydrogénophosphate (KH ₂ PO ₄)	Labosi	99%
Di-sodium hydrogène phosphate (Na ₂ HPO ₄)	Merck	98%
Sulfate de sodium (Na ₂ SO ₄)	Prolabo	Normapur
Bicarbonate de sodium (NaHCO ₃)	GmbH	Normapur
Nitrate d'argent (AgNO ₃)	Dolder Ldt Basle	Normapur
Chromate de potassium (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Prolabo	Normapur
Acétonitrile	Acros	HPLC/UV

Les produits et les réactifs solides sont stockés à température ambiante à l'abri de la lumière.

Le tableau -II.2- indique les principales caractéristiques physico-chimiques du 4-chlorophénol [80].

Tableau.II.2: Caractéristiques physico-chimiques du 4-Chlorophénol.

Nom chimique	4-Chlorophénol
Structure chimique	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	128,56
Solubilité dans l'eau ≈ 20 °C (mg.L ⁻¹)	2,40.10 ⁴
Réactivité vis-à-vis de OH• (M ⁻¹ .s ⁻¹)	1,03.10 ¹⁰
pKa	9,41
Point de fusion (°C)	42
Point de l'ébullition (°C)	220
log P	2,39
P _v (mm Hg)	8,90.10 ⁻²
H _L (atm.m ³ /mol)	6,27.10 ⁻⁷

log P : coefficient de partition (Octanol/eau) ;

P_v : pression de vapeur ;

H_L : constante d'Henry ;

II.2. Les dispositifs expérimentaux

II. 2. 1. MONTAGE UTILISE

➤ Réacteur

Toutes les dégradations du 4-chlorophénol ont été réalisées, avec un même volume réactionnel de 300 ml, à la température ambiante (T ≈ 20°C). Le réacteur utilisé, de volume 500 ml, est en verre borosilicaté, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système et fabriqué par Somiver.

➤ Lampe

L'émission du rayonnement ultraviolet est assuré par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray Lamps Group, type 1115 (25W, 18 mA). Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur

principale d'émission est située à 254 nm. La lampe est contenue dans un tube en quartz Supracil plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger des rayonnements UV émis.

La solution est sous agitation permanente pour assurer son homogénéité (figure II.1).

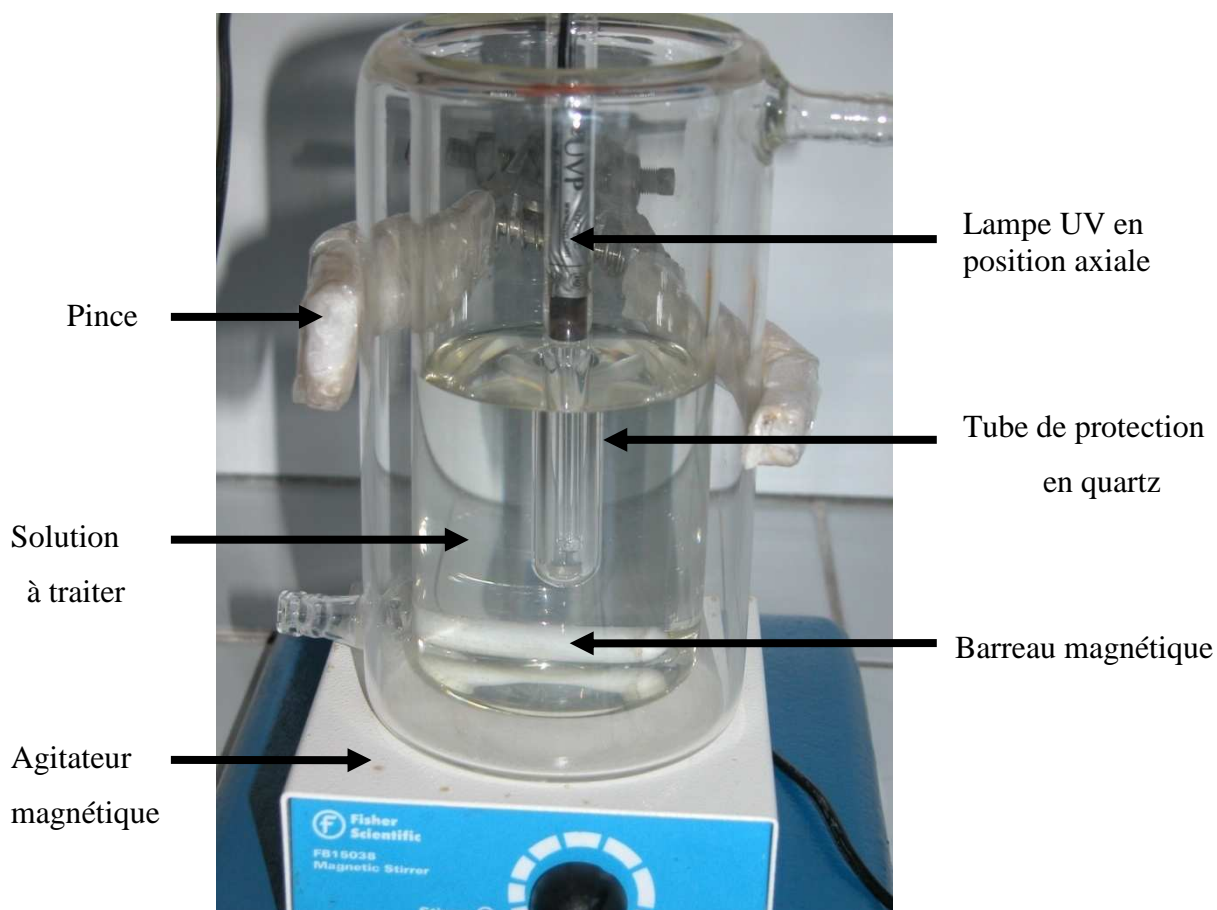


Figure. II.1: Photo du réacteur utilisé.

II.3. Méthodologies analytiques

Le suivi du traitement est réalisé sur des échantillons prélevés à intervalle de temps régulier. Les prélèvements sont effectués manuellement à l'aide d'une seringue et stockés dans des flacons en verre fermés hermétiquement en attendant les analyses.

II.3.1. SPECTROSCOPHOTOMETRIE UV – VISIBLE

Le spectrophotomètre utilisé est un appareillage JENWAY 6405 UV/VIS. Equipé d'une lampe au deutérium pour la zone spectrale UV, et d'une lampe au tungstène pour la zone spectrale Visible.

Le traitement est suivi par diminution de l'absorbance aux longueurs d'onde respectives de 225 et 280 nm qui correspondent aux maximums d'absorption du 4-chlorophénol à pH neutre ou acide. Le spectre d'une solution de 4-chlorophénol en milieu neutre est représenté sur la figure II.2.

Dans un milieu basique, le 4-CP se transforme en phénolate (Eq.90) et l'absorption maximale correspondente est à 244 nm.

Le spectre d'une solution de 4-chlorophénolate en milieu basique est représenté sur la figure II.3.

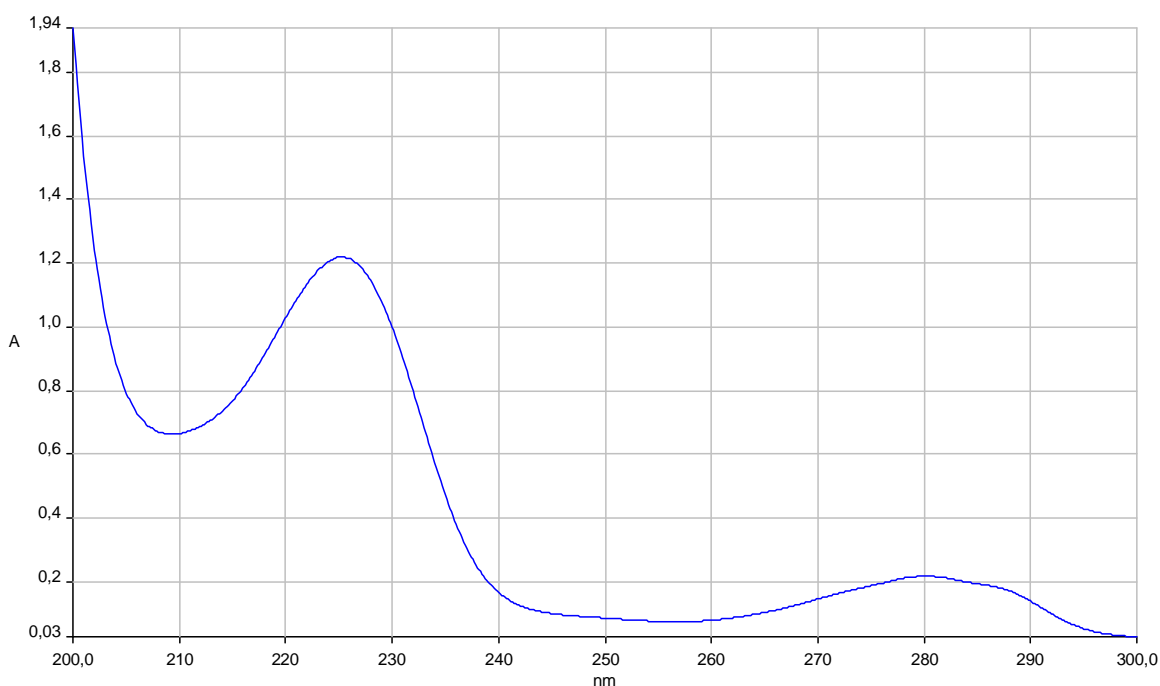
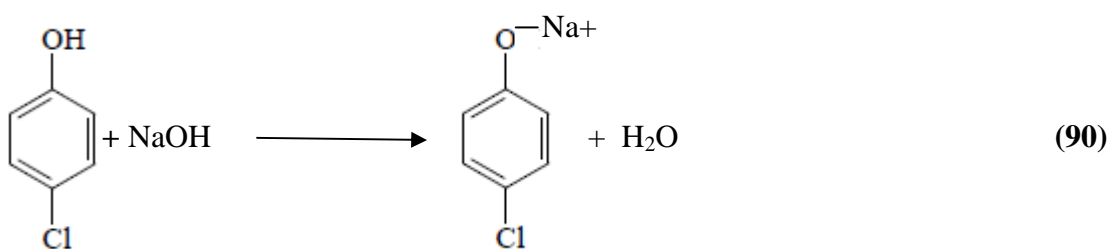


Figure. II.2: Balayage spectrale de 4-Chlorophénol (pH = 6,81).

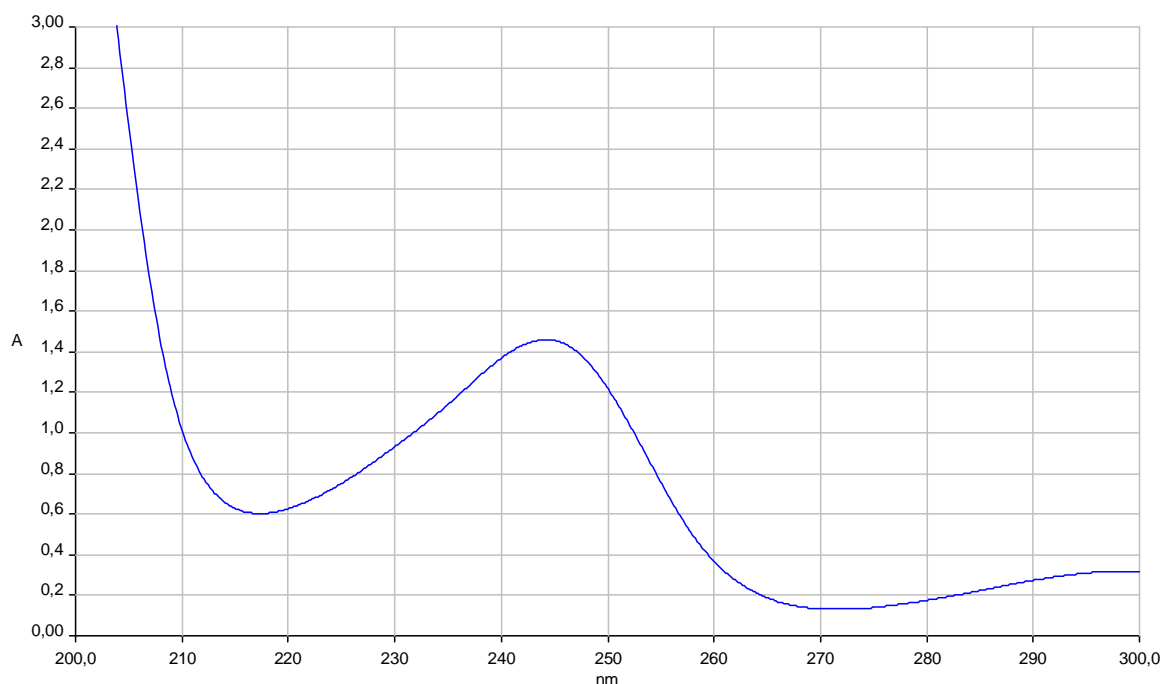


Figure. II.3: Balayage spectral de 4-Chlorophénolate (pH = 10,06).

II.3.2 ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE PAR HPLC

II.3.2.1. Présentation de la méthode

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène très performante et présente un champ d'application très vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) où la seule obligation pour l'échantillon est d'être soluble dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser qualitativement et quantitativement et de façon précise une grande variété de composés d'une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe.

II.3.2.2. Equipements et conditions opératoires

Le système HPLC provient de chez Millipore. Le système de contrôle est un Waters 600 E muni d'un détecteur ultraviolet Waters 486 et d'un module enregistreur de données Waters 746. La colonne utilisée est de type C18 de chez Supelco type Supelcosil ABZ+ (5-9197). La phase mobile est un mélange Acétonitrile/H₂O (50/50). Le débit de la phase mobile est fixé à 1 ml.min⁻¹. La détection s'effectue à 270 nm.

II.3.2.3. Analyse des produits intermédiaires par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Certains produits ont été cherchés par simple comparaison des temps de rétention obtenus en HPLC de solutions standards de ces composés avec les chromatogrammes obtenus pour les solutions de 4-chlorophénol traités.

II.4. Mesure de la DCO (demande chimique en oxygène)

➤ Principe

La demande chimique en oxygène (DCO) se définit par la quantité d'oxydant spécifique qui réagit avec un échantillon dans des conditions définies. La quantité d'oxygène consommée est exprimée en termes de son équivalent en oxygène: mg/l d'O₂. Son principe consiste à porter l'eau à ébullition en présence d'une solution diluée de KMnO₄ dont l'excès est dosé après 30 min.

➤ Mode opératoire

- Mettre 5 mL de solution dans une éprouvette, ajouter 95 ml d'eau distillée et verser le mélange dans un erlenmeyer de 300 ml ;
- Ajouter 5ml d'acide sulfurique H₂SO₄ (1eq.g/l) ;
- Ajouter 10 ml de KMnO₄ (1/40 eq.g/l), puis chauffer dans un bain marie entre 60 et 80°C durant 30 min ;
- Ajouter 10 ml de la solution d'oxalate de sodium (Na₂C₂O₄) (1/40 eq.g/l) ;
- Effectuer le titrage avec KMnO₄ (1/40 eq.g/l), en maintenant la solution à T = 60°C à 80°C ;
- Effectuer un 2^{ème} essai pour l'eau distillée (essai à blanc) dans les mêmes conditions opératoires.

➤ Expression des résultats

$$DCO \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{0.2 \times (V_1 - V_2) \times 1000}{1000}$$

V₁ : volume en ml de KMnO₄ nécessaire pour le dosage.

V₂ : le volume en ml de KMnO₄ nécessaire pour l'essai à blanc.

V : le volume de l'échantillon à analyser.

II.5. Mesure des ions chlorures

➤ Principe

Les concentrations en Cl^- ont été déterminées par un dosage par précipitation, en utilisant la méthode de Mohr.

➤ **mode opératoire**

- Prélever avec une pipette jaugée 5 ml d'eau à analyser et placer dans un erlenmeyer.
- Ajouter quelques gouttes de chromate de potassium (K_2CrO_4) de 5%.
- Effectuer le titrage avec une solution de nitrate d'argent (10^{-3} mol/l) jusqu'à l'apparition du précipité rouge brique de chromate d'argent.

➤ **Expression des résultats**

$$[\text{Cl}^-] \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) = \frac{[\text{Ag}^+] \times V_1}{V}$$

V_1 : le volume de solution de nitrate d'argent.

V : le volume d'échantillon à analyser.

II.6. Mesure de pH

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 212) muni d'une électrode de verre (HANNA Hi 1131). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH 4 et 10).

Pour ajuster le pH de la solution de 4-chlorophénol nous avons utilisé :

- Une solution de l'acide sulfurique H_2SO_4 (1 eq.g/l)
- Une solution de la soude NaOH (1eq.g/l)

Chapitre III

*Dégradation de 4-CP par
les POA*

III.1. Introduction

Plusieurs études ont été menées sur la dégradation de 4-Chlorophénol par le procédé photolytique, et ont montré que ce procédé permet de dégrader complètement cette molécule organique [78, 81, 82]. D'autres recherches ont tenté d'améliorer l'efficacité de ce procédé et ce en le combinant avec d'autres procédés d'oxydation avancée, tels que le procédé Fenton [41]. Dans une première partie, nous avons étudié l'effet de la concentration de H_2O_2 et la combinaison du H_2O_2 avec le Fe^{2+} dans le but de :

- De montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le taux de minéralisation de 4-Chlorophénol.
- d'étudier l'efficacité de ces systèmes sur la dégradation de 4-Chlorophénol étudié.

En deuxième lieu nous avons étudié l'oxydation par des procédés photochimiques mettant en jeu les systèmes : UV seul, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{2+} et UV/ H_2O_2/Fe^{2+} pour objectif :

- d'étudier la cinétique de dégradation et de minéralisation,
- de déterminer les constantes cinétiques,
- de montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la vitesse de minéralisation en particulier pour les procédés photolyse et photolyse de H_2O_2 (système UV/ H_2O_2).

Dans une troisième partie, l'effet de la concentration de différents sels a été étudié.

La dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible. On observe une diminution progressive de l'absorbance des maxima d'absorption du spectre initial des solutions. Pour une durée de temps suffisamment long, on obtient une absorbance nulle.

Les faibles concentrations en chromophore ($\leq 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) font que la loi de Beer-Lambert s'applique, ce qui permet de relier la concentration du chromophore à son absorbance.

$$\text{à } t = 0, \quad A_0 = \epsilon \times l \times C_0 \quad (91)$$

$$\text{Au temps } t : \quad A = \epsilon \times l \times C \quad (92)$$

$$\text{En faisant le rapport (2)/(1) on obtient :} \quad A/A_0 = C/C_0 \quad (93)$$

C/C_0 représente le pourcentage de 4-Chlorophénol dégradé.

III.2. Oxydation du 4-Chlorophénol par H_2O_2 seul (addition d'un seul coup)

En étudiant la dégradation de 4-Chlorophénol ($[4\text{-CP}] = 20 \text{ mg/l}$) par l'addition de H_2O_2 seul sans faire varier le pH de milieu, on a remarqué l'augmentation de l'absorbance en fonction de temps, ce problème est dû aux produits intermédiaires tel que le 4-chlorocatéchol

(4-CC), l'hydroquinone (HQ). Ces produits absorbent à 221 et 284nm pour le 4-CC et à 221 et 290 nm pour l'HQ.

La figure II.4 représente l'absorbance d'une solution aqueuse de 4-Chlorophénol ($10^{-4}M$) de 4-CP, 4-CC, HQ et le benzoquinone (BQ) [83].

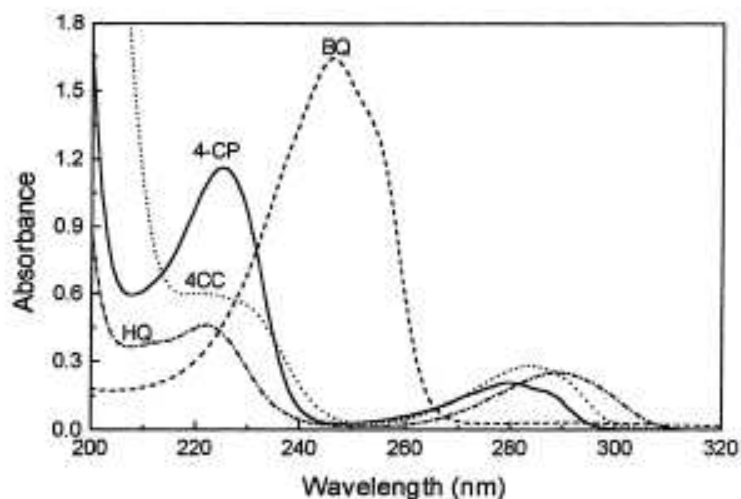


Figure. III.1: Spectres d'absorption de 4-CP, 4-CC, HQ, BQ en fonction de λ .

a) Effet de pH de milieu

Dans ce paragraphe, on a proposé de montrer l'influence du pH sur le taux de minéralisation du 4-CP par le procédé H_2O_2 seul en variant le pH de la solution, pour cette étude on a choisit le rapport ($R = 6$) tel que ($R = [H_2O_2] / [4-CP]$). Le pH est varié entre le pH de milieu (pH = 6,18), pH basique (pH = 10) et pH acide (pH = 4) et les résultats sont représentés sur la figure (III.2).

Pour un pH =10, la variation de l'absorbance a été suivie à la longueur d'onde $\lambda = 244$ nm ; on constate que le taux de dégradation atteint 95% après 280 min alors que l'abattement de la DCO n'a pas varié.

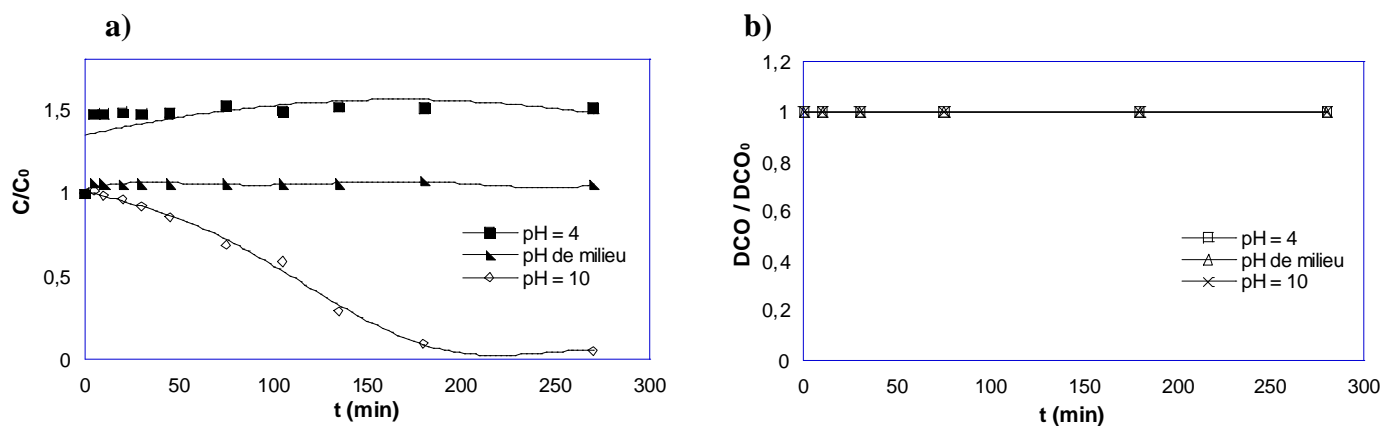


Figure. III.2: a) Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par H_2O_2 seul (addition d'un seul

coup). **b) Abattement de la DCO.**

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $R = 6$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

On peut expliquer l'augmentation de la dégradation par la décomposition de l'ion phénolate en d'autres produits en présence de H_2O_2 qui se dissocie en libérant des protons comme suit [84] :



L'ion HOO^- réagit avec l'anion de 4-CP selon le mécanisme proposé par A. K. De (figure.III.3) [84].

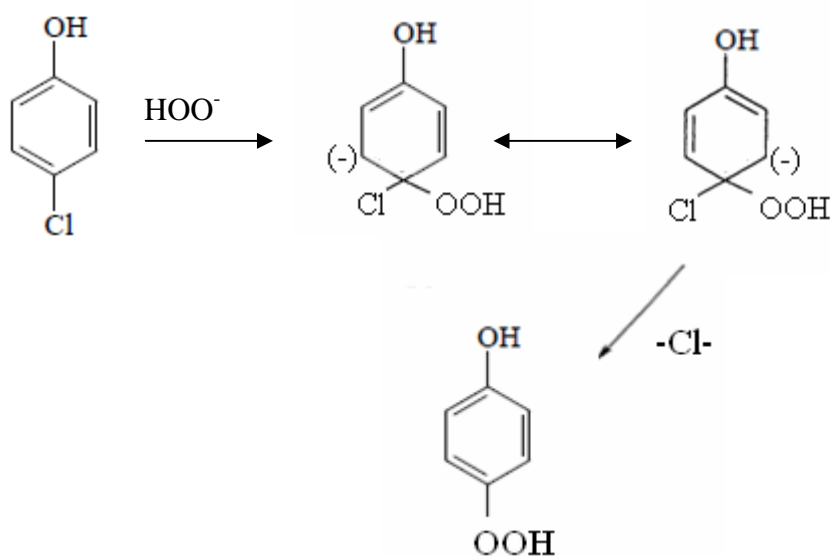


Figure. III.3: Réaction entre l'ion HOO^- et le 4-CP.

La présence de peroxyde d'hydrogène seul n'est pas suffisante pour dégrader les produits intermédiaires.

Concernant l'abattement de la DCO, il y a aucun changement remarquable ce qui explique qu'il n'ya pas de minéralisation de 4-CP.

Pour le pH de milieu ($\text{pH} = 6.18$) et $\text{pH} = 4$ l'absorbance augmente en fonction du temps à cause de la présence des produits intermédiaires qui absorbent dans les mêmes bandes où le 4-CP absorbe.

L'identification de 4-CP à un pH neutre ou acide nécessite l'analyse des échantillons par HPLC et en absence de cette analyse on ne peut pas expliquer la dégradation à ces pH.

Dans la littérature, la dégradation de 100 mg/l de 4-CP avec un rapport $R = 6$ dans un milieu neutre donne $23,4\%$ de dégradation après 60min de réaction [7].

b) Effet du rapport R

Les dégradations du 4-CP par addition de H₂O₂ seul (d'un seul coup) ont été réalisées à différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène, à pH 10. Les résultats sont présentés sur la figure (III.4).

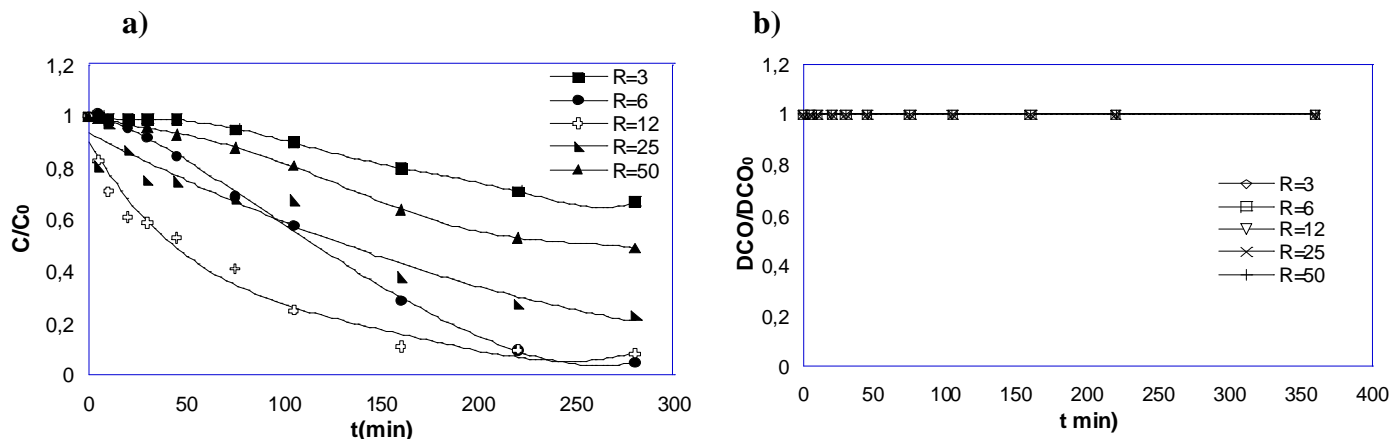


Figure. III.4 : a) Evolution de la dégradation de 4-CP par H₂O₂ seul pour les différents rapports (addition d'un seul coup).

b) Abattement de la DCO.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, pH = 10, V = 300 ml, T ≈ 19,5°C.

Pour un temps de 280 minutes de traitement, par exemple, la dégradation réalisée avec un rapport R = 3 est de 33%, 51 % pour R = 50 alors que cette valeur passe à 95 % pour un rapport R = 6.

Ces résultats sont résumés dans le tableau et la figure suivante :

Tableau.III.1: Effet de rapport sur la dégradation de 4-CP par procédé H₂O₂ seul :

R	3	6	12	25	50
% de dégradation	33	95	91,6	77,2	51

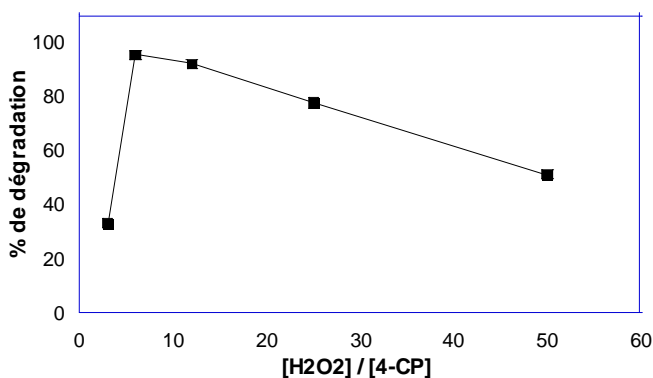


Figure. III.5: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par H₂O₂ seul (addition d'un seul coup). [4-CP]₀ = 20 mg/l, pH = 10, V = 300 ml.

De cette figure on constate qu'une augmentation du rapport R (augmentation de la dose en H₂O₂) engendre un accroissement de l'efficacité de ce procédé (H₂O₂ seul) et qu'un trop grand excès de réactif peut devenir un facteur limitant.

Il faut noter que la valeur de la DCO mesurée en fonction du temps a été trouvée relativement constante, ce qui signifie que l'addition de H₂O₂ seul ne conduit pas à la minéralisation de 4-CP.

La figure suivante représente l'évolution des produits intermédiaires, l'hydroquinone + 4-chlorocatéchol, qui sont détectés à une longueur d'onde de 225 nm.

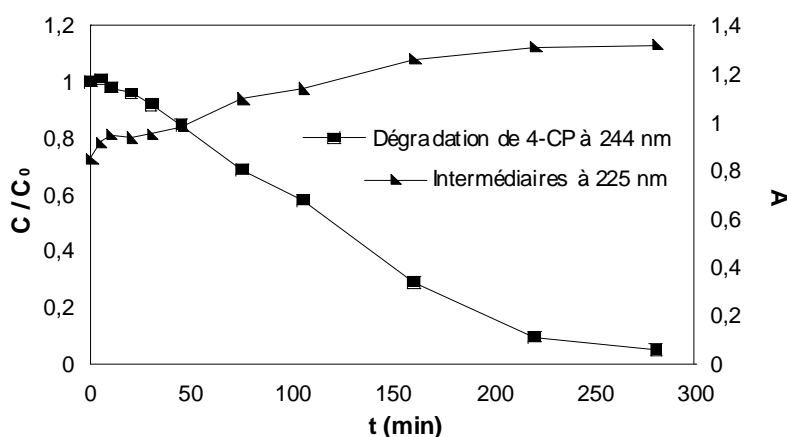


Figure. III.6: Evolution des produits intermédiaires en fonction du temps.

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, pH = 10, V = 300 ml, T = 17°C.

c) Approche cinétique

La cinétique de dégradation d'une solution de 4-CP a été étudiée en fonction du rapport (R) dans les conditions opératoires signalées dans le paragraphe précédent et les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.7.

La loi de vitesse générale de photolyse du 4-CP peut s'exprimer de la façon suivante :

$$v = - \frac{d[4CP]}{dt} = k_{obs} \times [4CP] \rightarrow - \frac{d[4CP]}{[4CP]} = k_{obs} \times dt$$

$$\rightarrow - \int_{C_0}^C \frac{d[4CP]}{[4CP]} = \int_{C_0}^C k_{obs} \times dt$$

$$\rightarrow - [\ln C - \ln C_0] = k_{obs} \times t$$

$$\rightarrow -\ln \frac{C}{C_0} = k_{obs} \times t$$

$$\rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs} \times t \quad (95)$$

Tel que : k_{obs} est la constante de vitesse observée, elle est exprimée en (min^{-1}).

t est temps de la dégradation.

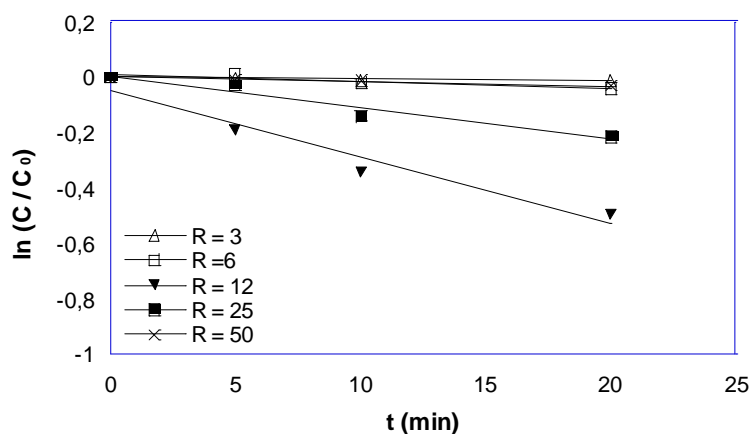


Figure. III.7: Effet du rapport R sur le rendement de dégradation de 4-CP par procédé H_2O_2 seul (addition d'un seul coup) : exploitation cinétique.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 10$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 19,5^\circ\text{C}$.

Les constantes apparentes k_{obs} sont déterminées individuellement à partir de la pente de la droite des graphes : $\ln(C/C_0) = f(t)$. L'ensemble des valeurs de constantes absolues k_{obs} ainsi obtenues sont présentées sur le tableau III.2 :

Tableau.III.2: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par H_2O_2 seul (addition d'un seul coup). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

Le rapport (R)	3	6	12	25	50
$k_{obs} (\text{min}^{-1})$	$0,100 \times 10^{-2}$	$0,202 \times 10^{-2}$	$3,425 \times 10^{-2}$	$2,144 \times 10^{-2}$	$0,100 \times 10^{-2}$

Nous avons remarqué que la dégradation de 4-CP par H_2O_2 seul est très rapide pour $R = 12$ puis pour $R = 25$ en comparant avec les autres rapports.

III.3. Oxydation du 4-Chlorophénol par le procédé Fenton (addition d'un seul coup)

La réaction de Fenton constitue un procédé d'oxydation avancée ancien, applicable au traitement des eaux contaminées par des polluants organiques.

Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction de Fenton sont le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'oxydation d'ion Fe^{2+} par le H_2O_2 conduit à la formation du radical $\text{HO}\cdot$ suivant la réaction de Fenton.



a) L'effet de pH de milieu

L'efficacité du système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ pour l'oxydation de composés organiques étant optimale pour les valeurs à pH acide ($2 < \text{pH} < 4$) [19, 41, 85], cet intervalle a été pris en considération pour nos expériences suivantes.

La figure III.8. représente la dégradation du 4-CP par le procédé Fenton à différents pH à fin de trouver la valeur optimale de pH.

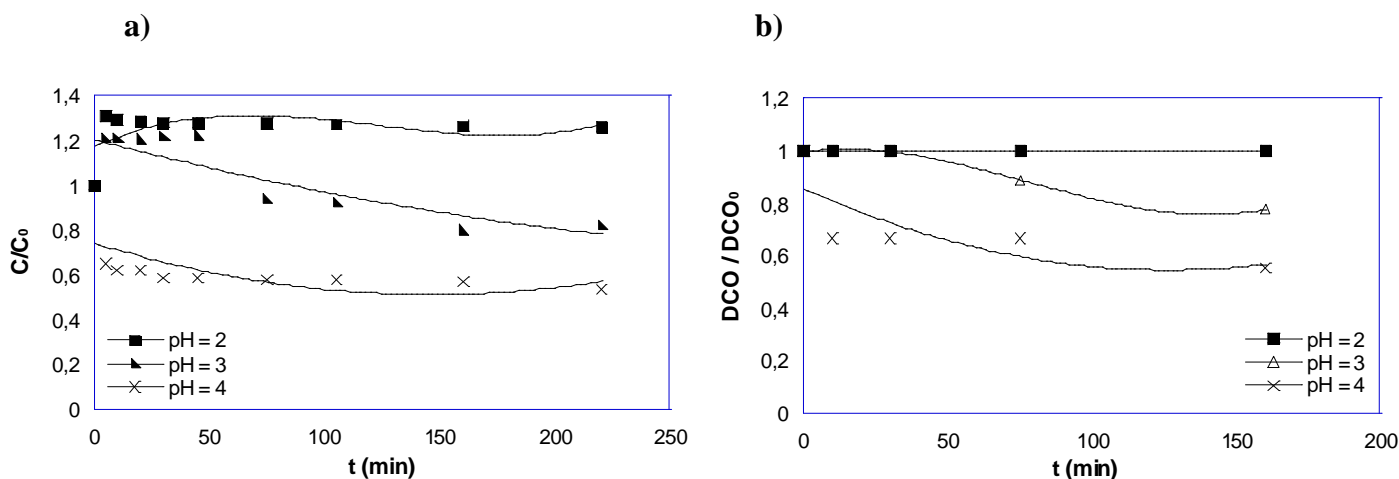


Figure. III.8 : a) Décomposition du 4-CP par le procédé Fenton à une gamme de pH de 2 à 4.

b) Abattement de la DCO.

$[\text{4-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $R = 6$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

Comme montré dans la fig. III.8, le pH a influencé de manière significative la décomposition de 4-CP. La décomposition a progressé à des taux plus élevés à pH 4.

Pour des pH inférieur à 4 (pH = 2 ou 3), la valeur de C/C_0 augmente plus que 1 ce qui signifie qu'avec ce procédé on ne peut pas avoir une minéralisation complète de ce produit et par conséquent une dégradation des produits intermédiaires.

Dans la littérature, les chercheurs ont étudié l'effet de pH (pH varie de 1 à 5) sur la dégradation de 4-CP par le procédé Fenton et ils ont trouvé que le pH optimal est comprise entre 2 et 4 [41].

b) Effet du rapport R

Dans ce paragraphe, on a proposé de montrer l'influence du rapport R sur le taux de minéralisation du 4-CP par le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Les résultats ainsi obtenus pour une concentration constante des ions ferreux égale à $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ sont regroupés sur la figure III.9.

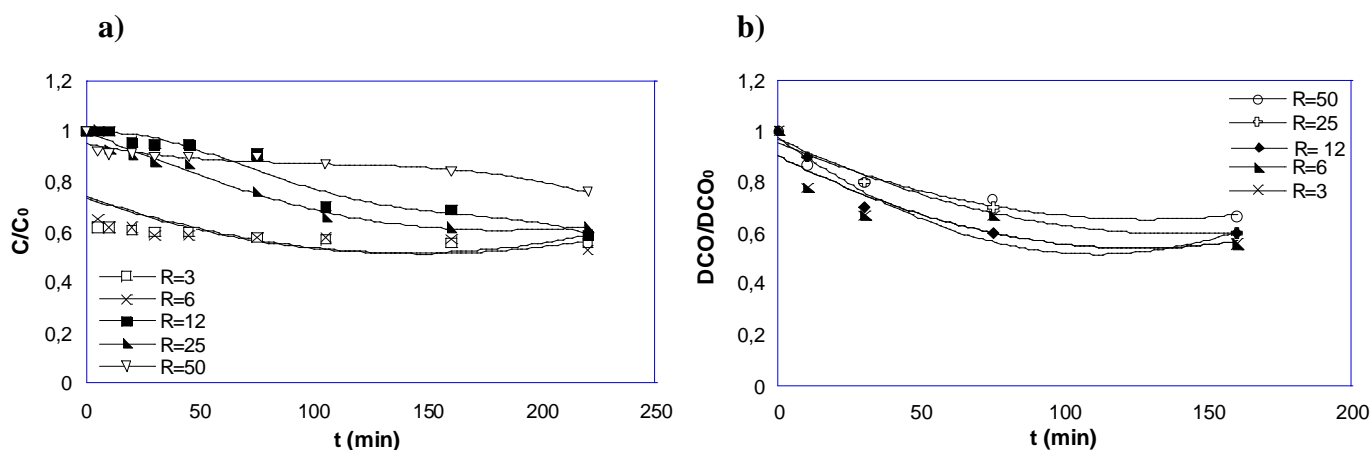


Figure. III.9: a) Décomposition du 4-CP par le procédé Fenton à différents rapports.

b) Abattement de la DCO.

$[\text{4-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 4$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

De cette figure on constate qu'une augmentation du rapport R (augmentation de la dose en H_2O_2) engendre une diminution de l'efficacité du procédé Fenton. Ainsi pour des rapports égaux à 3 et 6 et un temps de réaction de 220 min, le taux d'abattement de la DCO atteint presque son maximum (44%) après 10 min de réaction. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la production des radicaux hydroxyles est maximale au début du traitement.

Au-delà de rapport $R = 6$, l'efficacité de la dégradation diminue en raison de la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon les réactions parasites suivantes [21, 23, 24] :



Dans la littérature, on a trouvé que la dégradation complète de 4-CP (300 mg/l) par le procédé Fenton, sous les conditions suivantes ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,53 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{4-CP}] = 3$), se réalise après 24 h de réaction [41].

c) Approche cinétique

La cinétique de dégradation de la solution de 4-CP a été étudiée en fonction du rapport (R) dans les conditions opératoires signalées dans le paragraphe précédent et les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.10.

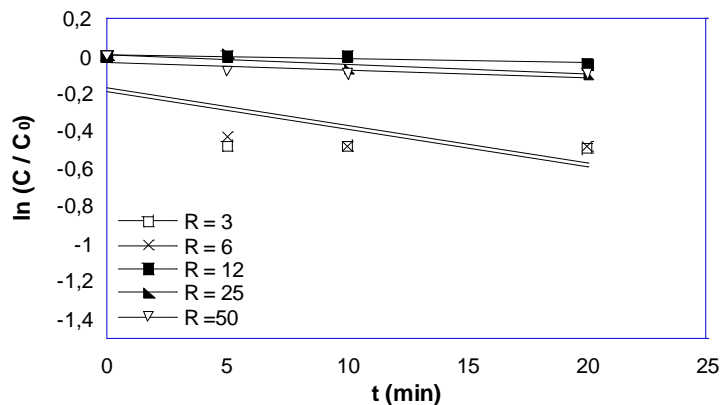


Figure. III.10: Effet du rapport R sur le rendement de dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup) : exploitation cinétique.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 4$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

L'ensemble des valeurs de constantes absolues k_{obs} ainsi obtenues apparaissent dans le tableau III.3:

Tableau.III.3: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

Rapport (R)	3	6	12	25	50
k_{obs} (min)	$4,78 \times 10^{-2}$	$4,78 \times 10^{-2}$	0	$0,726 \times 10^{-2}$	$0,9431 \times 10^{-2}$

On peut remarquer que la vitesse initiale de la dégradation de 4-CP par le procédé Fenton est plus grande pour les deux rapports (R = 3 et R = 6) par rapport aux autres rapports.

Dans la littérature, on a trouvé que la constante de pseudo premier ordre pour la dégradation de 4-CP par le procédé Fenton, selon les conditions suivants ($[4\text{-CP}] = 292 \text{ mg/l}$; $R = 3,6$; $\text{pH} = 4$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,54 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) est égal à $0,725 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ [19].

III.4. Oxydation du 4-Chlorophénol par les procédés (H_2O_2 seul et Fenton) (addition goutte à goutte)

a) Etude de la dégradation

Pour effectuer cette étude on a essayé de régler le débit de H_2O_2 à l'aide d'une microburette de façon à avoir le même nombre de goutte pendant toute la durée des expériences.

Pour les deux procédés, on a choisit le rapport qui donne le meilleur rendement ($R = 6$) et le pH optimale pour chaque procédé (10 pour le procédé H_2O_2 seul et 4 pour le procédé Fenton).

La figure suivante résume les résultats obtenus:

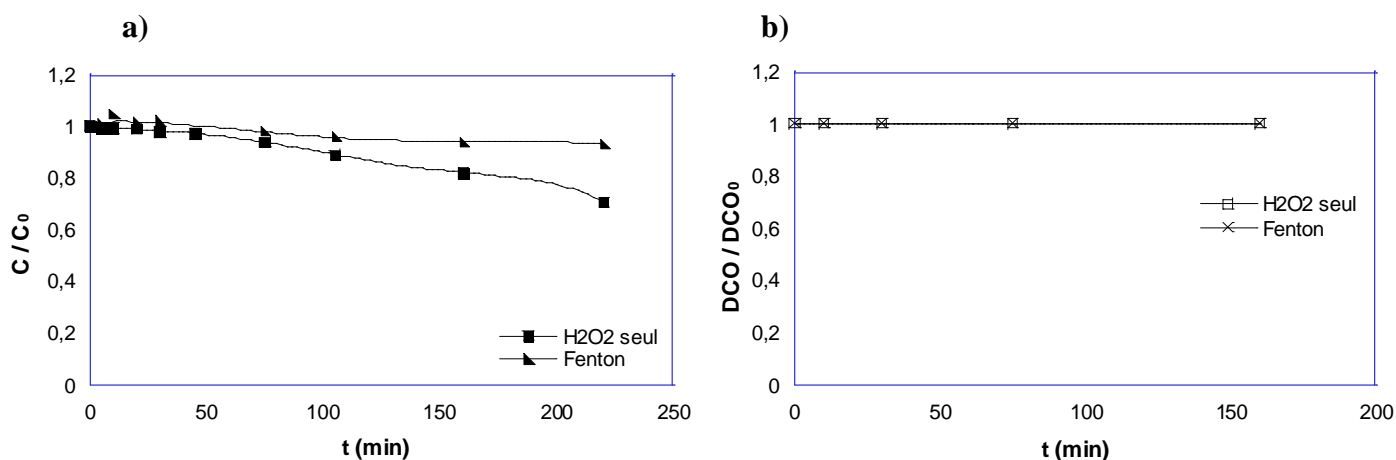


Figure. III.11: a) Dégradation de 4-CP par les procédés H_2O_2 seul et Fenton (addition goutte à goutte). b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, pH = 10 (H_2O_2 seul), pH = 4 (Fenton), V = 300 ml, T = 21°C.

On constate que l'ajout de H_2O_2 seul goutte à goutte inhibe la réaction, la dégradation obtenue est de 30% pour le procédé H_2O_2 seul et 8% pour le procédé Fenton après 220 min d'agitation. La faible dégradation est due à la faible quantité de H_2O_2 ajoutée qu'elle est insuffisante pour dégrader le 4-CP.

Au début de la réaction la dégradation est très lente (~ 6% après 75 min) au delà la dégradation croit par augmentation de la quantité de H_2O_2 .

D'après la figure III.11.b, on constate que la minéralisation de 4-CP n'a pas été atteinte.

On conclut que ces procédés (H_2O_2 seul et Fenton) ne sont pas suffisants pour avoir une minéralisation totale de 4-CP quelque soit le type de l'ajout de H_2O_2 .

b) Approche cinétique

La cinétique de dégradation de la solution de 4-CP a été étudiée pour chaque procédé est présentée dans la figure III.12.

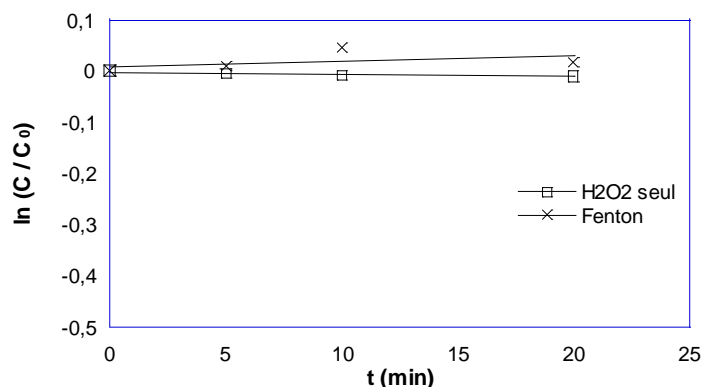


Figure. III.12: Dégradation de 4-CP par les procédés H₂O₂ et Fenton (addition goutte à goutte) : exploitation cinétique.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, pH = 10 (H₂O₂ seul), pH = 4 (Fenton), V = 300 ml, T = 21°C.

Selon la figure ci-dessus on constate que la vitesse initiale est presque nulle, donc la dégradation est très lente pour ces deux procédés.

III.5. Oxydation de 4-Chlorophénol par des procédés utilisant les radiations UV

Dans la partie de ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus et les discussions, en commençant par la photolyse UV, puis par le couplage (UV/H₂O₂) ainsi que le couplage UV/H₂O₂/Fe²⁺ en étudiant l'effet de la concentration initiale du composé organique et de celle en peroxyde d'hydrogène.

III.5.1.OXYDATION PAR UV SEUL

Lors de la mise œuvre de ce procédé, une seule voie de production de radicaux libres HO• a été identifiée : photolyse de produit organique puis le minéralisé par réaction d'oxydation.



a) Influence de pH

Les expériences de dégradation du 4-CP par photolyse UV 254 nm ont été réalisées à différentes valeurs de pH (pH de milieu, pH = 4, pH = 10). Les résultats sont présentés sur la figure III.13.

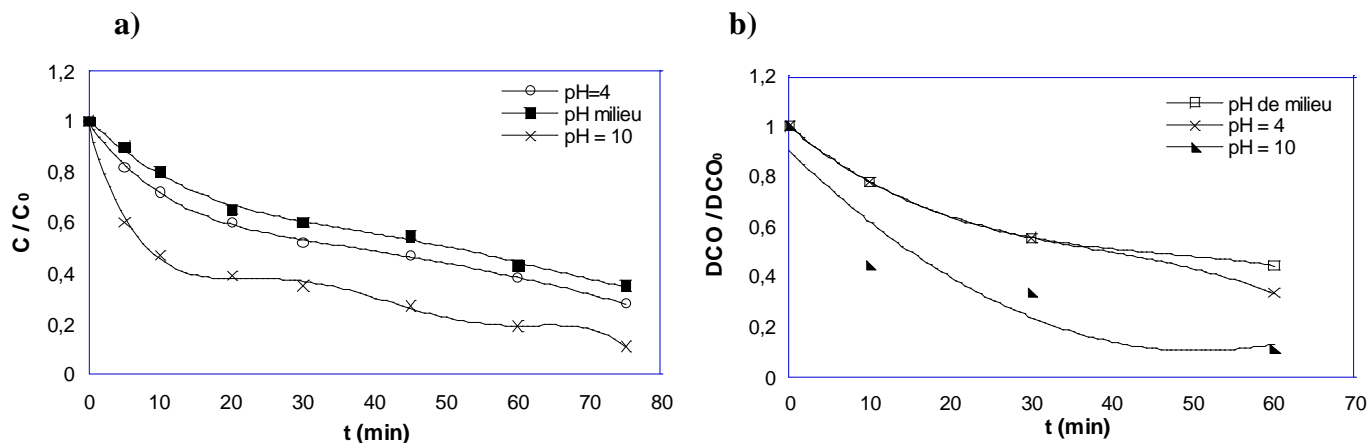


Figure. III.13: a) Dégradation du 4-CP par photolyse directe pour différents pH.

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, V = 300 ml, T = 22°C.

D'après cette figure, on constate que la dégradation de 4-CP dépend de la variation de pH. Ces résultats montrent que la vitesse initiale d'oxydation du 4-CP augmente lorsque le pH de milieu devient basique et le rendement de la dégradation passe de 65% pour un pH ~ 7 à 89% pour un pH ~ 10 en 75 min.

De même, on remarque que les valeurs de la DCO mesurée en fonction du temps d'irradiation diminuent en fonction du temps, ce qui signifie que la photolyse directe du 4-CP conduit à la dégradation des produits intermédiaires formés.

Cette remarque est en désaccord avec les conclusions de différents auteurs qui ont trouvé que la photodécomposition avec UV directe à 254 nm cause une réduction de 4-CP mais pas une photominéralisation de 4-CP selon les résultats de la réduction de COT [86].

Certains d'entre eux ont trouvé que 30% de 4-CP à 20 mg/l sont dégradés après 60 min de photolyse [87].

D'autres chercheurs ont trouvé que pour une concentration de 25 mg/l de 4-CP, la dégradation à pH = 7 est égale à 87 % après 60 min de photolyse [81].

D'autres études ont été effectuées pour une concentration de 4-CP égale à 26 mg/l à pH = 6 ont montré que le rendement de dégradation est égale à 64% après 20 min de photolyse, alors que la valeur du COT mesurée en fonction du temps d'irradiation a été trouvée relativement constante ce qui signifie que la photolyse directe du 4-CP ne conduit pas à la minéralisation de ce composé [61, 28].

L'évolution de l'apparition de la benzoquinone, qui est détecté à une longueur d'onde $\lambda = 246$ nm, et la quantité des ions chlorures, qui est déterminée à l'aide de la méthode de Mohr, sont représentés sur la figure (III.14) pour un pH neutre.

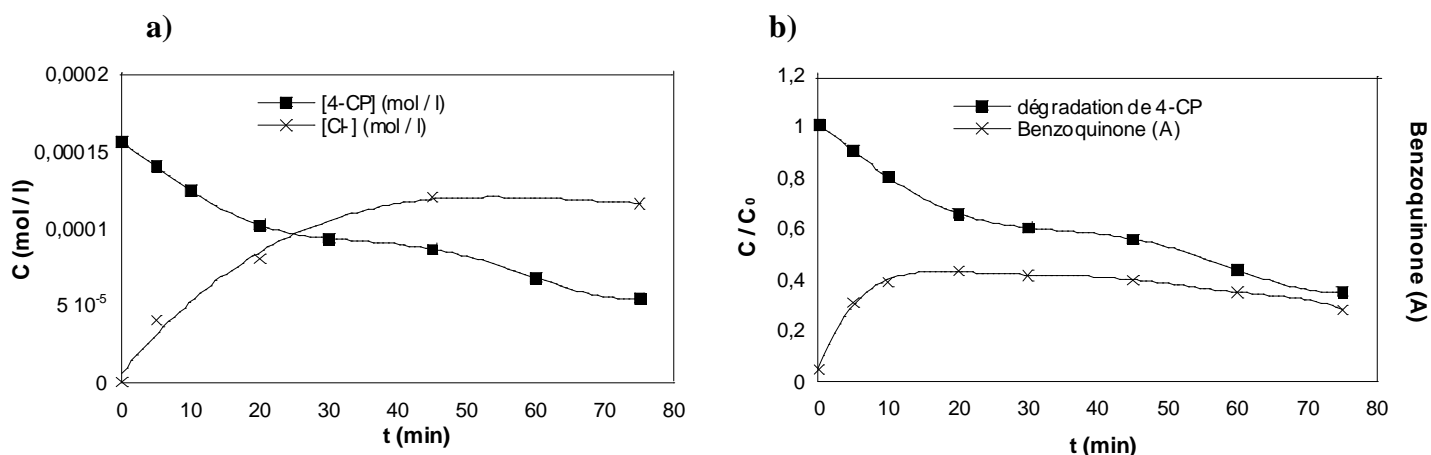


Figure. III.14 :a) Evolution de la concentration des ions chlorures formés par dégradation du 4-CP en fonction du temps par photolyse directe.

b) Evolution de la benzoquinone en fonction du temps par photolyse directe.

[4-CP] = 20 mg/l, pH de milieu, V = 300 ml, T = 22°C.

On constate que la concentration des ions chlorures et la benzoquinone augmente en fonction du temps et après que la quantité de benzoquinone atteint un maximum, elle commence de diminuer après un certain temps ; ce qui signifie que l'irradiation UV dégrade aussi la benzoquinone.

Dans la littérature, les études montrent que la vitesse de dégradation de 4-CP par photolyse directe est plus grande que celle de la photolyse de la benzoquinone [88].

La figure suivante représente la variation des valeurs pH en fonction du temps pour une solution de 4-CP irradiée.

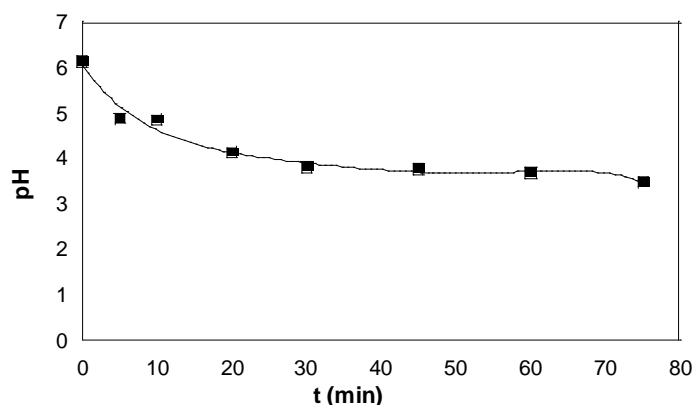


Figure. III.15: Evolution de pH en fonction du temps par photolyse directe.

[4-CP] = 20 mg/l, pH de milieu, V = 300 ml, T = 22°C.

La valeur de pH de la solution irradiée dans les différents intervalles du temps a diminué de 6,13 à 3,47 (irradiation à pH de milieu), donc le pH est un paramètre important dans la photodégradation c'est un indicateur de la formation des produits acides.

b) Effet de la concentration

Pour étudier l'effet de la concentration, on a choisit un intervalle de concentration tel que $10 \geq [4-CP] \leq 60$ mg/l pour pouvoir lire l'absorbance sur le spectrophotomètre utilisé.

Les résultats sont indiqués sur la figure III.16.

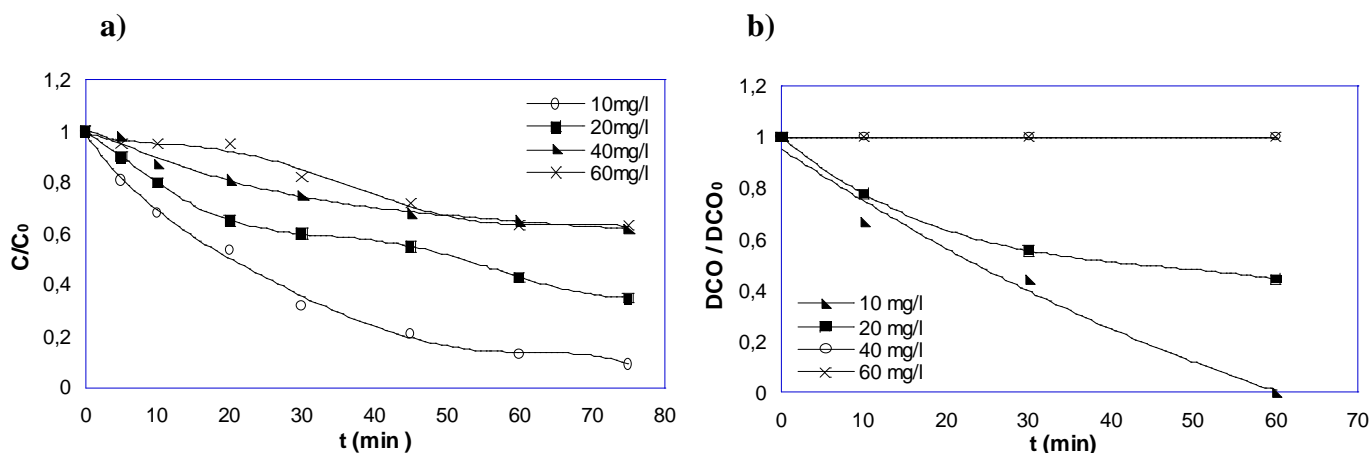


Figure. III.16: a) Effet de la concentration sur la dégradation du 4-CP par photolyse directe.

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, pH milieu, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

On peut constater sur cette figure que lors de l'augmentation de la concentration de 4-CP, l'efficacité de ce procédé diminue.

De même, d'après la figure qui représente la variation de la DCO, on constate que le procédé UV seul demande plus de temps pour dégrader les produits intermédiaires lors de l'augmentation de la concentration du 4-CP.

Dans la littérature, des auteurs ont trouvé que le 4-CP se dégrade considérablement avec le temps en employant la lumière UV seule et qu'une concentration initiale de 10^{-3} M (environ 128,5 mg/l) de 4-CP a été réduit à 2×10^{-4} M (~80 % de dégradation) dans un délai de 60 minutes par l'irradiation UV directe [41].

L'étude de la photolyse directe sur une concentration de 4-CP égale à 206 mg/l, à pH = 5,1, indique que le rendement de dégradation après 60 min de photolyse est égal à 95% [5].

D'autres chercheurs ont étudié l'effet de différents concentrations sur la photolyse de 4-CP (25 ; 50 ; 100 ; 200 ; 300 mg/l) à pH = 7 pendant 60 min et ils ont trouvé les pourcentages de dégradation sont égaux à (87 ; 73 ; 60 ; 39 ; 33% respectivement) [81].

D'autres études ont été effectuées avec les concentrations de 4-CP suivantes (100, 500, 1000 mg/l) et donnent les pourcentages de dégradation suivants (12,8%, 6,7% et 5,6 % respectivement) après 60 min de photolyse, cela veut dire que le rendement de dégradation diminue par l'augmentation de la concentration de polluant [7].

D'autres chercheurs ont utilisé une concentration de 4-CP égale à 100 mg/l et ils ont trouvé que la dégradation en 20 minutes était de 70% [82].

Une étude a été effectuée sur des concentrations de 4-CP plus faibles (26; 13; 6,5 mg/l) et les résultats de dégradation passe de 64% à 93% après 20 min de photolyse [60].

Pour une concentration de 64 mg/l de 4-CP et à pH = 6,8, la dégradation après 60 min est égale à 80% [89].

Le tableau suivant représente l'effet de la concentration de 4-CP sur le rendement de dégradation après 75 min de photolyse par le procédé UV seul à pH de milieu.

Tableau.III.4: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul).

La [4-CP] en mg/l	10	20	40	60
Le rendement de dégradation (%)	91	65	38	37

La figure suivante transforme les résultats précédents sous forme d'une courbe.

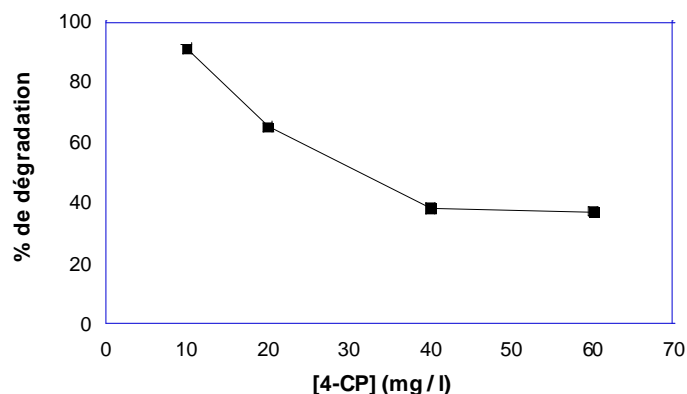


Figure. III.17: Effet de la concentration sur le rendement de dégradation de 4-CP par photolyse directe.

pH du milieu, $V = 300$ ml, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

On constate que l'efficacité de ce procédé diminue par l'augmentation de la concentration de 4-CP. Cette augmentation influe même sur la dégradation des produits intermédiaires, la figure suivante donne l'évolution de la quantité de benzoquinone pour les différentes concentrations de 4-CP.

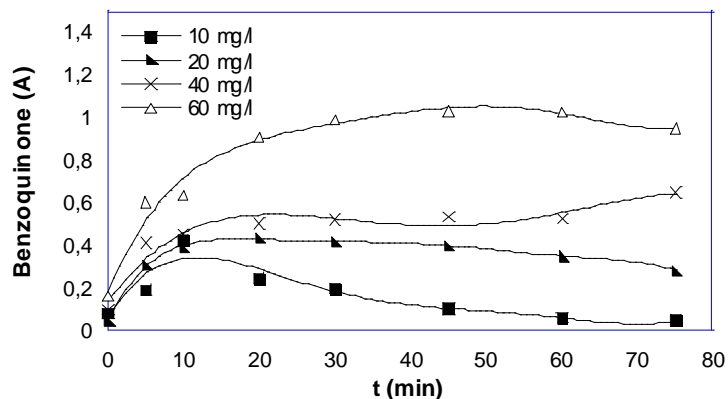


Figure. III. 18: Evolution de la benzoquinone lors de la dégradation par photolyse directe de 4-CP pour les différentes concentrations.

pH du milieu, $V = 300$ ml, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

c) Approche cinétique

La cinétique de dégradation de la solution de 4-CP par photolyse directe a été étudiée en fonction de la concentration de 4-CP.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.19.

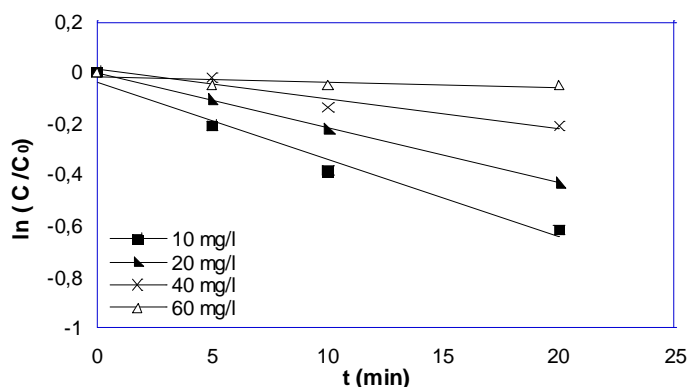


Figure. III. 19: Dégradation de 4-CP par photolyse direct: exploitation cinétique.

pH du milieu, V = 300 ml, T = 21°C.

L'ensemble des valeurs de constantes observées k_{obs} ainsi obtenues sont présentées sur le tableau III.5:

Tableau.III.5: Effet de la concentration sur la photolyse de 4-CP. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

[4-CP] (mg/l)	10	20	40	60
k_{obs} (min^{-1})	3.856×10^{-2}	2.231×10^{-2}	1.392×10^{-2}	0.513×10^{-2}

D'après le tableau ci-dessus, la diminution de la concentration de 4-CP accélère la dégradation par photolyse directe.

D'après la littérature, la constante de pseudo-premier ordre est égale à $k_{obs} = 2,69 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pour l'irradiation d'une concentration de 128.5 mg/l de 4-CP par UV directe [90].

Dans une autre étude la constante de vitesse de la dégradation d'une concentration de 4-CP égale à 25,7 mg/l par photolyse directe à l'aide d'une lampe de 254 nm (40 W) à pH = 6 égale à $3,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ [60], ce qui est en accord avec notre étude.

III.5.2. IDENTIFICATION DES PRODUITS INTERMÉDIAIRES

Les analyses HPLC ont été réalisées au laboratoire LEPMI de l'université Joseph Fourier à Grenoble (France).

Les chromatogrammes d'échantillons analysés présentent de nombreux pics d'intermédiaires réactionnels. L'identification de certains de ces produits se fait par comparaison des temps de rétention avec ceux des composés standards. Lorsque les caractéristiques du chromatogramme de l'intermédiaire concordent avec celui du standard, un troisième échantillon contenant un

mélange de solution et de produit de référence est analysé par HPLC. Lorsque l'aire du pic de chromatogramme correspondant au temps de rétention de l'intermédiaire étudié augmente proportionnellement à l'ajout de standard on peut considérer que l'intermédiaire et la référence sont identiques.

Le tableau suivant représente les temps de rétention des composés identifiés : le catéchol, le phénol et l'hydroquinone.

Tableau.III.6: Temps de rétention des produits détectés.

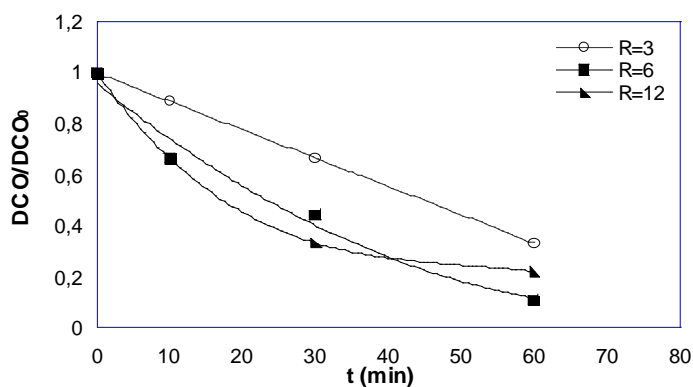
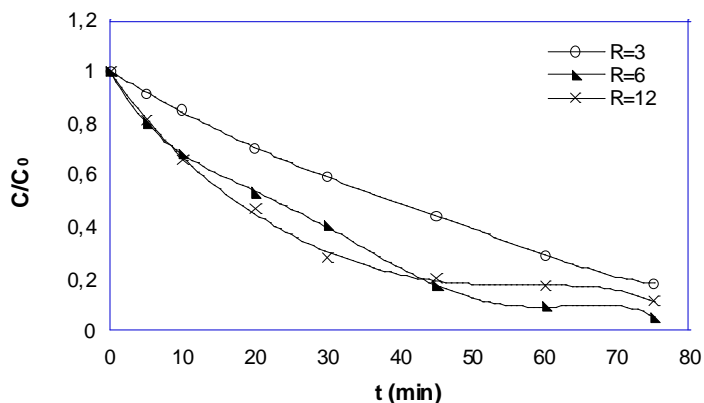
Les produits	Temps de rétention (min)
Hydroquinone	1,97
Catéchol	2,21
Phénol	4,68
4-Chlorophénol	5,86

III.5.3. OXYDATION DE 4-CHLOROPHENOL PAR LE PROCEDE (UV/H₂O₂)

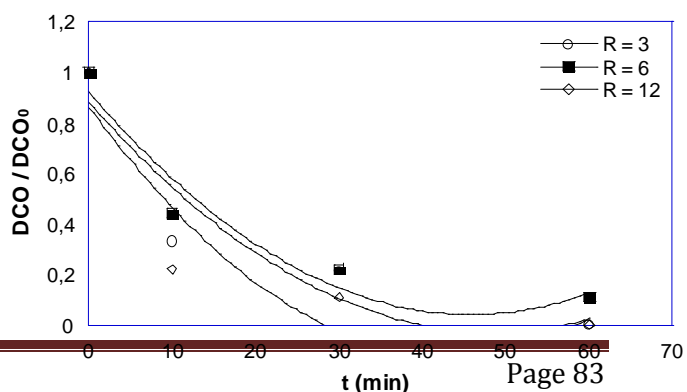
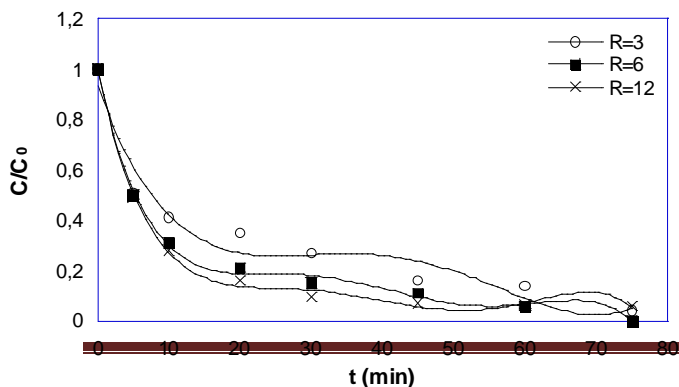
a) Effet du rapport R

On a réalisé une étude cinétique de l'influence des quantités en réactifs ainsi que l'effet de pH sur la dégradation de 4-CP. Selon les résultats précédents, on a choisis de varier le rapport allant de 3 à 12 et étudier l'effet du R à différentes valeurs de pH.

a)



b)



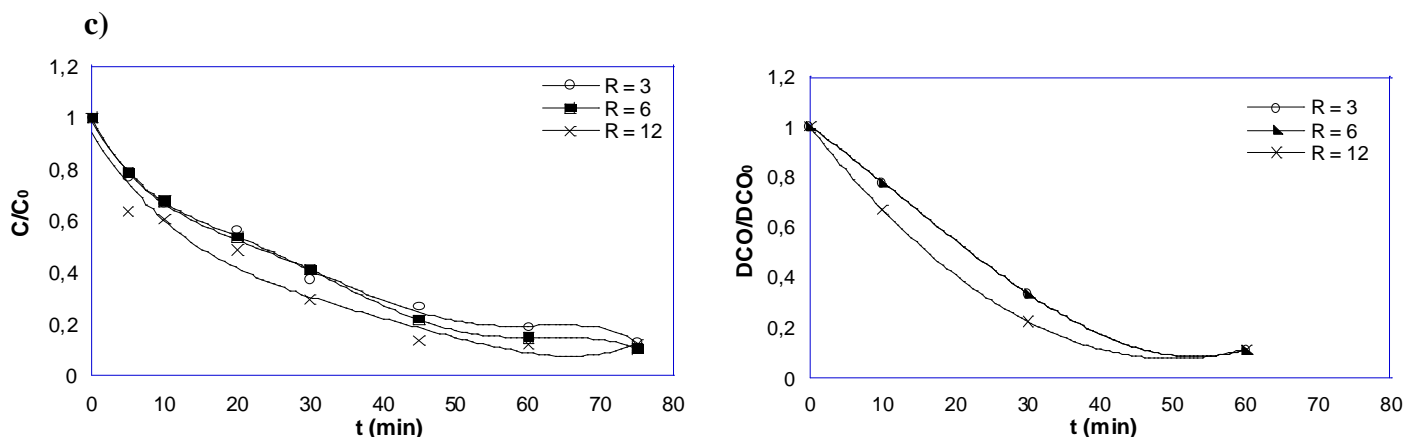


Figure. III.20: Effet de rapport sur la dégradation du 4-CP et sur l'abattement de la DCO par le procédé (UV/H₂O₂).

a) pH milieu (pH = 6.13), b) pH ≈ 10, c) pH ≈ 4.

[4-CP] = 20mg/l, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

On a également remarqué que pour une même concentration en 4-CP une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène augmente le rendement d'oxydation du 4-CP ainsi que l'efficacité du traitement. Cette remarque est observée surtout pour un pH neutre où le rendement et la vitesse initiale est très influencée par l'augmentation de rapport de 3 à 6 (82% et 95% respectivement).

Pour un pH basique ou acide, on n'a pas remarqué une grande influence sur le rendement de dégradation par la variation de rapport.

Selon les figures qui représentent la variation de la DCO et pour un pH basique, la DCO tend vers zéro, donc ce procédé est efficace pour dégrader le 4-CP et ses produits intermédiaires.

Dans la littérature, des travaux ont été réalisés pour étudier l'effet du rapport sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) pendant 300 min de photolyse avec [4-CP] = 100 mg/l et pH = 11, les résultats obtenus indiquent que la dégradation augmente avec l'augmentation du rapport jusqu'à ce que R atteinte une valeur de 75, au-delà de cette valeur l'efficacité de cet procédé diminue [81].

L'effet de rapport à été étudié, pour une concentration de 4-CP égale à 100 mg/l, de 0 à 64 et les résultats indiquent que le rapport optimal est égal à 25, où la dégradation est totalement atteinte après 30 min de photolyse [82].

D'autres travaux ont été réalisés à pH = 6 sur une concentration de 4-CP égale à 26 mg/l pour un rapport qui varie entre 10 et 150, à l'aide d'une lampe de 40W, montrent que pour le rapport

50 et des rapports très élevés, la dégradation atteint son maximum après 15 min de photolyse [60].

La figure suivante représente la variation de benzoquinone ainsi que du pH en fonction du temps pour un rapport (R = 6).

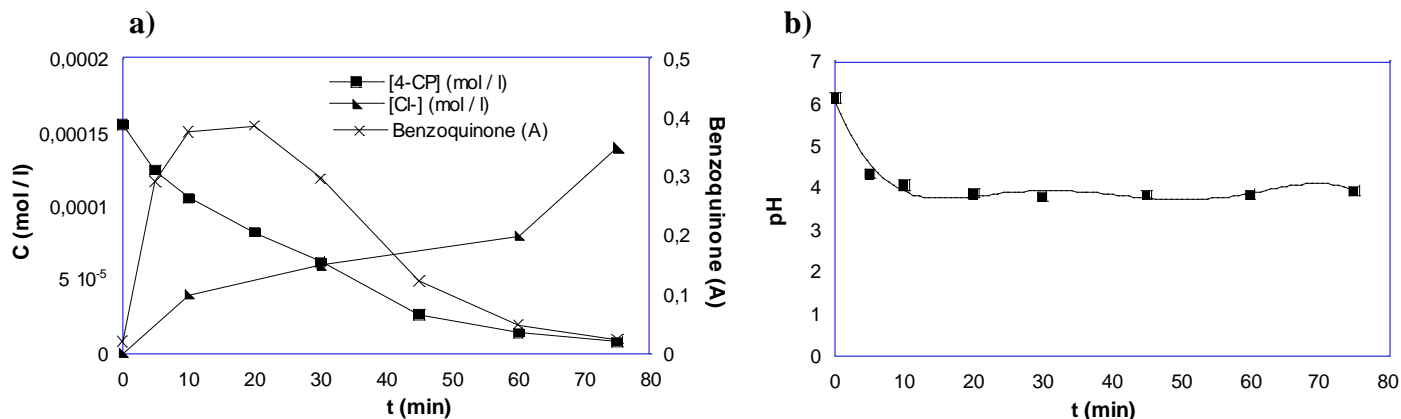


Figure. III.21: a) Evolution de la benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂). b) Evolution du pH.

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, pH de milieu, V = 300 ml, T = 23°C.

Contrairement à l'évolution de la benzoquinone lors de la photolyse directe de 4-CP, on remarque que la quantité de benzoquinone atteint son maximum après 20 min de photolyse puis sa dégradation en d'autres produits intermédiaires commence en même temps que la dégradation de 4-CP. Après 75 min de photolyse, la dégradation de 4-CP ainsi de benzoquinone est effectuée et la concentration des ions chlorures libérées atteint son maximum.

Pendant le temps de photolyse, le pH de la solution diminue vers des valeurs de pH acide à cause de la formation des produits intermédiaires acides, ce qui en accord avec la littérature [7].

b) Effet du pH

La figure suivante représente l'effet de pH sur la vitesse et le rendement de la dégradation pour le rapport qui a donné le meilleur rendement dans le paragraphe précédente (R=6).

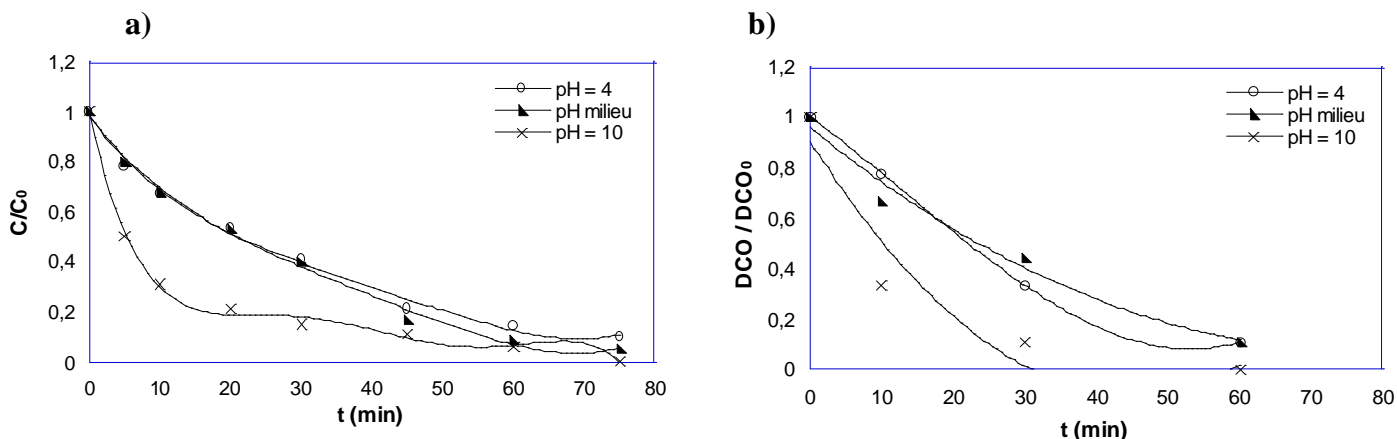


Figure. III.22. a) Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20mg/l, R = 6, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

On constate que le rendement de dégradation le plus grand est obtenu pour un pH basique.

Après 60 min de photolyse, la DCO devient nulle ce indique la minéralisation du 4-CP.

Dans la littérature, les chercheurs ont étudié la dégradation d'une solution de 4-CP (100 mg/l) avec R = 15 à différents pH (3 ; 7 ; 11), après 60 min les rendements de dégradation obtenus sont (83% ; 77% ; 85%) ce qui implique que la dégradation de 4-CP devient plus efficace en milieu basique [81].

c) Effet de la concentration de 4-CP

On a proposé de montrer l'influence de la concentration de 4-CP sur le taux de minéralisation par le procédé (UV/H₂O₂) pour deux différentes valeurs de pH (pH de milieu et pH = 10) et pour R = 6. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure III.23.

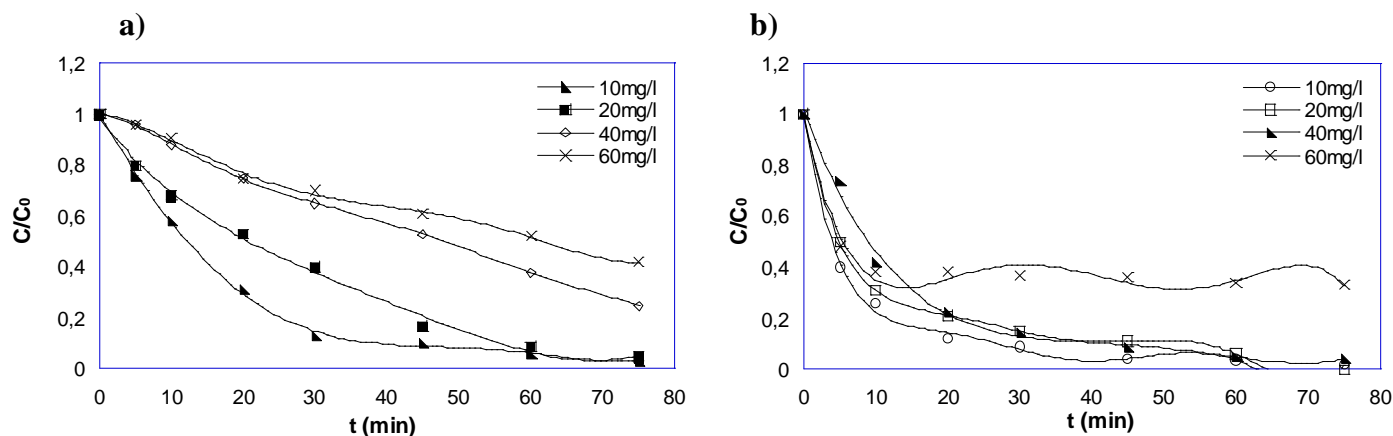


Figure. III.23: Effet de la concentration de 4-CP sur la dégradation par le procédé (UV/H₂O₂).

a) pH milieu b) pH ≈ 10, R = 6, V = 300 ml, T = 20°C.

De cette figure on remarque que l'augmentation de la concentration de 4-CP a un effet inverse sur le rendement de la dégradation quelque soit le pH de milieu où on constate que l'augmentation de la concentration de polluant nécessite plus de temps de photolyse pour dégrader complètement le 4-CP.

Dans la littérature, une étude a été effectuée sur la dégradation de différentes concentrations de 4-CP (100, 500, 1000 mg/l) en milieu neutre et avec un rapport R = 6 et les pourcentages de dégradation obtenus sont les suivants (95,3%, 75,8% et 62,8 % respectivement) après 60 min de photolyse [7].

Pour des concentrations initiales en 4-CP égales (13 ; 26 ; 38,5 mg/l) et un rapport R = 100 on a montré que plus la concentration initiale du composé est importante, plus le temps d'irradiation nécessaire augmente [60].

Pour une concentration égale à 64 mg/l, un rapport R = 200 et un pH = 6,8; la dégradation est totalement atteinte après 45 min de photolyse [89].

Le tableau suivant représente l'effet de la concentration de 4-CP sur le rendement de dégradation après 75 min de photolyse par le procédé (UV/H₂O₂).

Tableau.III.7: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).

La concentration de 4-CP (mg/l)	Rendement de dégradation (%)	
	pH de milieu	pH = 10
10	96.7	100
20	95	100
40	75	96
60	58	67

La figure suivante représente les résultats précédents sous forme d'une courbe.

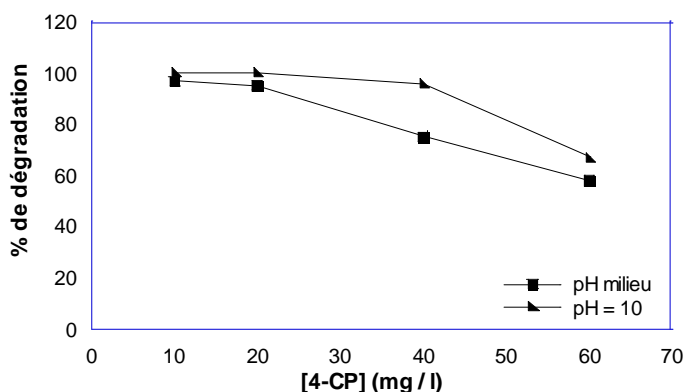


Figure. III.24: Effet de la concentration de 4-CP sur le rendement de dégradation par le procédé (UV/H₂O₂).

R = 6, V = 300 ml, T = 20°C.

On constate que plus la concentration de 4-CP augmente plus le rendement de dégradation diminue et l'effet de pH devient plus remarquable.

Le rendement de dégradation est amélioré pour un pH basique quelque soit la concentration de 4-CP.

Dans la littérature, pour une concentration de 4-CP qui varie de 50 jusqu'à 750 mg/l, R = 75 et un pH = 11, les résultats obtenus indiquent que l'efficacité de ce procédé diminue par augmentation de la concentration [81].

d) Approche cinétique

La cinétique de dégradation de la solution de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) a été étudiée en fonction de la variation du rapport, du pH puis en fonction de la variation de la concentration de 4-CP.

▪ Variation du rapport

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.25.

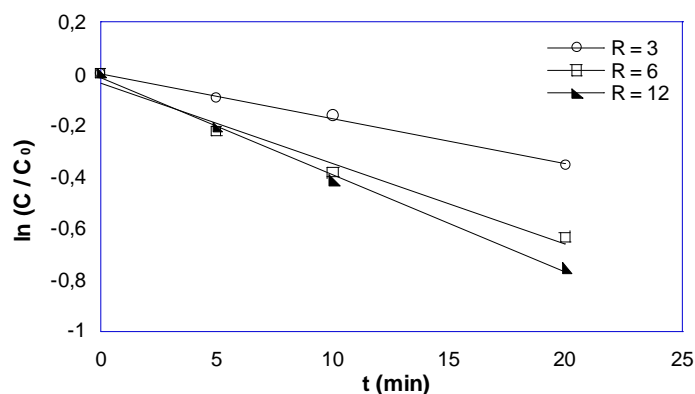


Figure. III.25: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂). Exploitation cinétique.

[4-CP] = 20 mg/l, pH milieu, V = 300 ml, T = 22°C.

L'ensemble des valeurs de constantes absolues k_{obs} ainsi obtenues sont présentées sur le tableau III.8:

Tableau.III.8: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

	k_{obs} (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH milieu	pH = 10
R = 3	4.062×10^{-2}	1.625×10^{-2}	8.916×10^{-2}
R = 6	3.93×10^{-2}	3.856×10^{-2}	11.712×10^{-2}
R = 12	4.96×10^{-2}	4.155×10^{-2}	12.73×10^{-2}

De ces résultats on remarque que :

Pour un pH acide l'augmentation du rapport n'a pas une grande influence sur la vitesse initiale de la dégradation de 4-CP.

Pour un pH neutre et un pH basique l'augmentation du rapport engendre une accélération de la dégradation de 4-CP.

▪ **Variation de pH**

L'ensemble des résultats obtenus pour le rapport R = 6 est représenté sur la figure III.26.

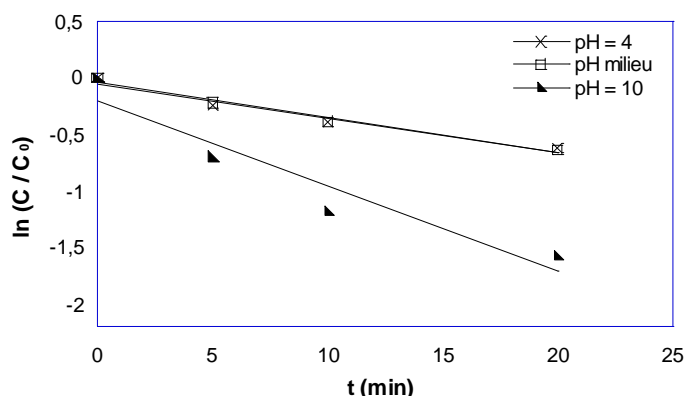


Figure. III.26: Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂). Exploitation cinétique.

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, V = 300 ml, T = 22°C.

L'ensemble des valeurs de constantes absolues k_{obs} ainsi obtenues sont présentées sur le tableau III.9:

Tableau.III.9: Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

pH	4	milieu	10
k_{obs} (min ⁻¹)	3.93×10^{-2}	3.856×10^{-2}	11.712×10^{-2}

Les résultats indiquent que le pH a une grande influence sur la vitesse de dégradation de 4-CP où on remarque qu'il n'y a pas une grande différence entre les constantes " k_{obs} " à pH du milieu et acide alors que cette différence apparait dans un milieu basique où la dégradation est très accélérée par rapport au autres pH.

▪ **Variation de la concentration de 4-CP :**

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.27.

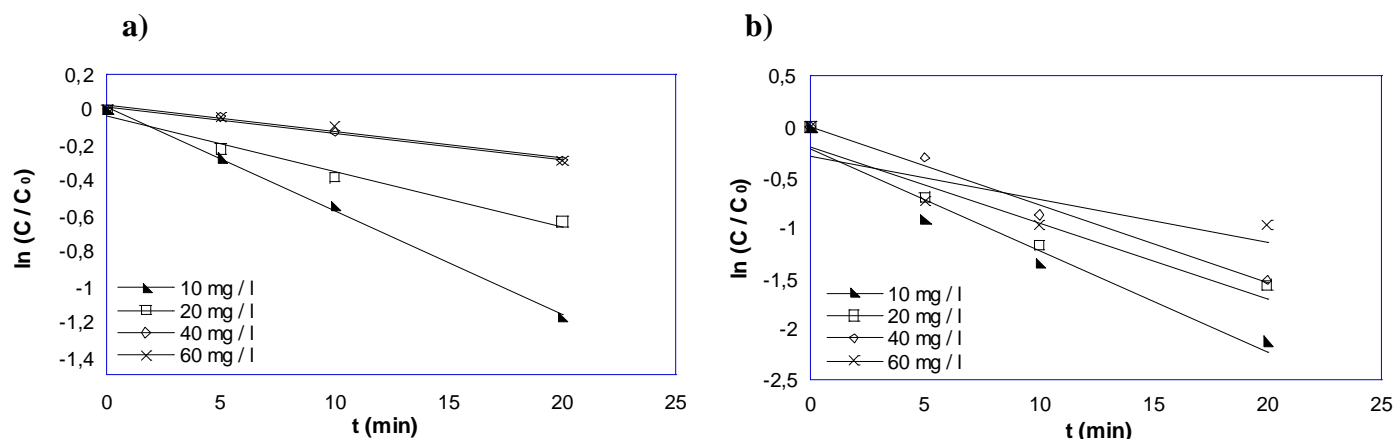


Figure. III.27: Effet de la concentration de 4-CP sur la dégradation par le procédé (UV/H_2O_2) . Exploitation cinétique.

a) pH de milieu, b) pH = 10, R = 6, V = 300 ml, T = 22°C.

L'ensemble des valeurs de constantes absolues k_{obs} ainsi obtenues sont présentées sur le tableau III.9:

Tableau.III.10: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H_2O_2) . Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

	k_{obs} (min^{-1})	
	pH milieu	pH = 10
[4-CP] = 10 mg/l	5.447×10^{-2}	13.47×10^{-2}
[4-CP] = 20 mg/l	3.856×10^{-2}	11.712×10^{-2}
[4-CP] = 40 mg/l	1.278×10^{-2}	8.675×10^{-2}
[4-CP] = 60 mg/l	0.943×10^{-2}	9.675×10^{-2}

Ces résultats indiquent que la vitesse de dégradation augmente par la diminution de la concentration de 4-CP.

III.5.4. OXYDATION DE 4-CHLOROPHENOL PAR LE PROCÉDE PHOTO-FENTON $(UV/H_2O_2/Fe^{2+})$

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié la dégradation du 4-CP, par le procédé de photocatalyse homogène ou photo-Fenton (système $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$).

L'oxydation de 4-CP par le procédé photo-Fenton $(UV/H_2O_2/Fe^{2+})$ a été étudiée pour examiner la performance de cette technique sur la dégradation de la matière organique en solution aqueuse en variant le rapport R puis la concentration de 4-CP.

Le pH du milieu a été fixé à 4 pour pouvoir le comparé avec le procédé Fenton.

a) Effet du rapport R

Nous avons fait varier la concentration de peroxyde d'hydrogène de R = 3 à R = 12 pour une concentration constante des ions ferriques égale à 10^{-4} mol.l⁻¹. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure III.28.

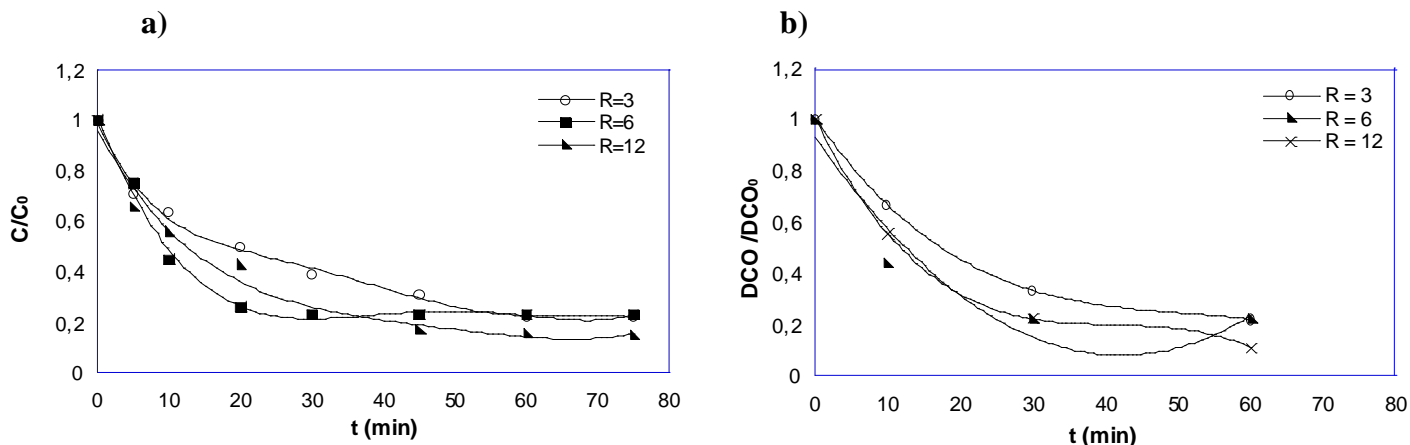


Figure. III.28: a) Evolution de la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton.

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20mg/l, [Fe²⁺] = 10^{-4} mol/l, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus pour le 4-CP indiquent que la dégradation de 4-CP par les radicaux hydroxyyles générés par réaction de photo-Fenton assistée, progresse plus rapidement pour un rapport (R=6) alors que toute augmentation du rapport R (augmentation de la concentration de H₂O₂) engendre une augmentation de l'efficacité du procédé où on remarque que le rendement de dégradation après 75 min de photolyse varie de 77% et 78% pour (R=6) et (R=3) respectivement à 85% pour (R=12).

b) Effet de la concentration de 4-CP

Dans ce paragraphe, on a proposé de montrer l'influence de la concentration de 4-CP sur le taux de minéralisation par procédé photo-Fenton.

Les résultats ainsi obtenus, pour une concentration constante des ions ferreux ([Fe²⁺]= 10^{-4} mol/l) pour toutes les expériences à pH = 4 et R = 6, sont regroupés sur la figure III.29.

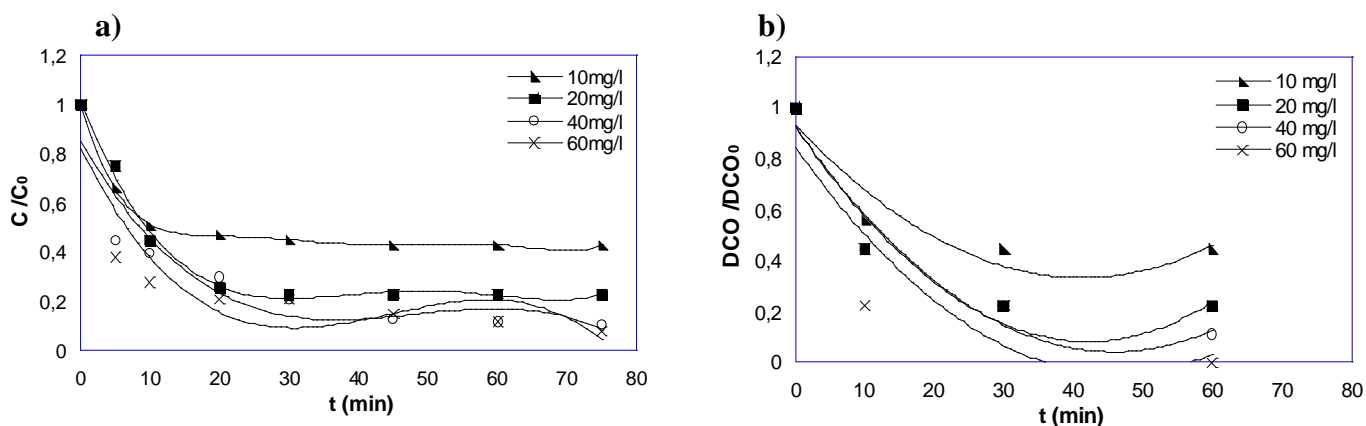


Figure III.29: a) Evolution de la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton en variant la concentration initiale.

b) Abattement de la DCO.

$R = 6$, $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$ mol/l, $pH = 4$, $V = 300$ ml, $T \approx 20^\circ C$.

De cette figure on constate qu'une augmentation de la concentration de 4-CP engendre un accroissement de l'efficacité du procédé photo-Fenton pour la concentration choisie des ions ferreux ($[Fe^{2+}] = 10^{-4}$ mol/l).

Ainsi, pour une concentration élevée égale à 60 mg/l le taux d'abattement de la DCO atteint son maximum de 100% après 75min de photolyse.

Dans la littérature, les chercheurs ont trouvé que la dégradation de 100 mg/l de 4-CP avec $[Fe^{2+}] = 1,8 \times 10^{-4}$ mol/l, $R = 75$ et $pH = 3$ atteint son maximum après 2,5 min d'irradiation alors que la minéralisation totale de 4-CP prend plus de temps (l'abattement de COT atteint 96,4% après 45 min) [81].

D'autres chercheurs ont étudié l'effet du rapport R sur la dégradation de la même concentration avec $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ mol/l et $pH = 3$ et ils ont trouvé que le rapport optimal est égal à 12 [82].

Le tableau suivant représente l'effet de la concentration de 4-CP sur le rendement de la dégradation après 75 min de photolyse par le procédé photo-Fenton.

Tableau.III.11: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton.

[4-CP] (mg/l)	10	20	40	60
Le rendement de dégradation (%)	57	77	89	92

La figure suivante représente les résultats précédents sous forme d'une courbe.

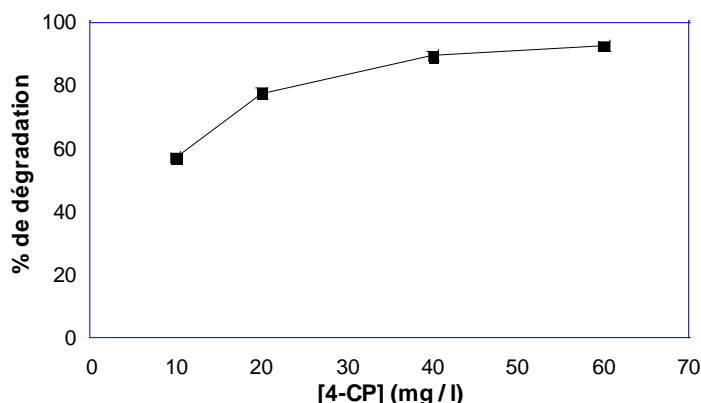


Figure III.30: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton. $R = 6$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ mol/l, $\text{pH} = 4$, $V = 300$ ml, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

On constate que la dégradation augmente par l'augmentation de la concentration de 4-CP pour la concentration de fer choisie pour cette étude.

c) Approche cinétique

La cinétique de dégradation de la solution de 4-CP par le procédé photo-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) a été étudiée en fonction de la variation du rapport et en fonction de variation de la concentration de 4-CP.

▪ Variation du rapport

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.31.

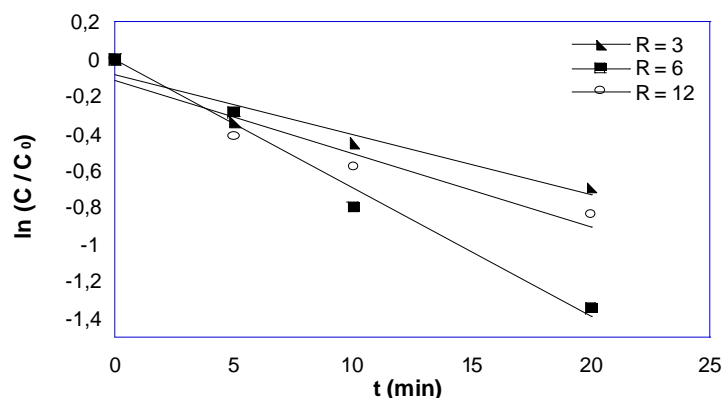


Figure. III.31: Effet du rapport R sur la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Exploitation cinétique.

$[\text{4-CP}] = 20$ mg/l, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ mol/l, $\text{pH} = 4$, $V = 300$ ml, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

L'ensemble des valeurs de constantes " k_{obs} " ainsi obtenues sont présentées sur le tableau III.11:

Tableau.III.12: Effet du rapport sur la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

Le rapport (R)	3	6	12
k_{obs} (min ⁻¹)	4.525×10^{-2}	7.985×10^{-2}	5.798×10^{-2}

Les résultats obtenus indiquent que le rapport optimum est le rapport (R = 6) ou la réaction est accélérée.

▪ **Variation de la concentration de 4-CP**

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.32.

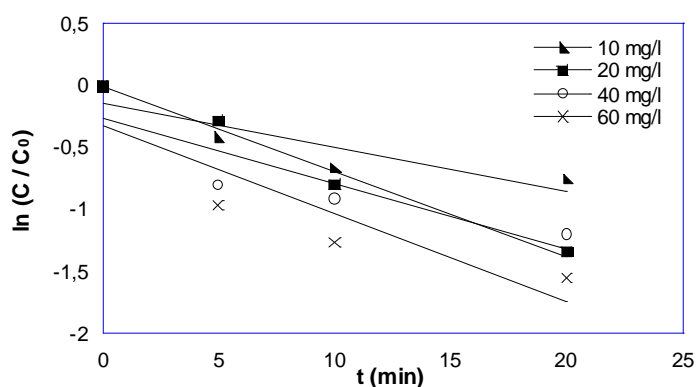


Figure. III.32: Effet de la concentration de 4-CP sur la dégradation par le procédé photo-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺). Exploitation cinétique.

[Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, R = 6, pH = 4, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

L'ensemble des valeurs de constantes absolues "k_{obs}" ainsi obtenues sont présentées sur le tableau III.13:

Tableau.III.13: Effet de la concentration sur la dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

[4-CP] (mg/l)	10	20	40	60
k_{obs} (min ⁻¹)	6.733×10^{-2}	7.985×10^{-2}	9.163×10^{-2}	12.730×10^{-2}

Les résultats ainsi obtenus indiquent que pour cette concentration choisies en ions ferreux, la dégradation est accélérée par l'augmentation de la concentration de 4-CP.

III.5.5. OXYDATION DE 4-CHLOROPHENOL PAR LE PROCÉDE (UV/Fe²⁺)

a) **Effet du pH**

On a proposé de montrer l'influence des ions ferreux seuls sur la photolyse de 4-CP pour deux différentes valeurs de pH (pH du milieu et $\text{pH} \approx 4$) pour une concentration de 4-Chlorophénol égale à 20 mg/l à température ambiante.

Les résultats sont représentés sur la figure III.33.

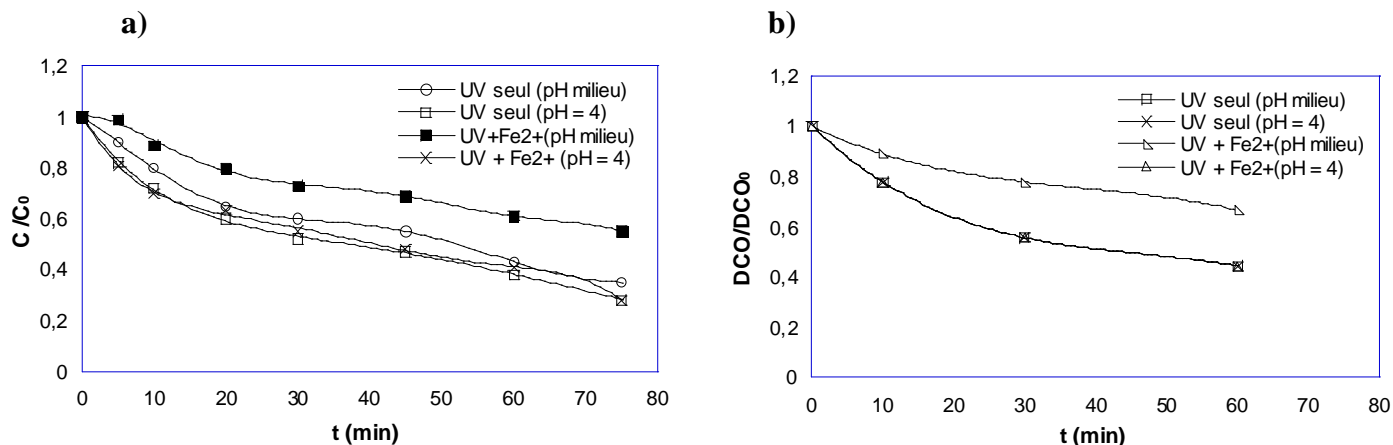


Figure. III. 33: a) Evolution de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/ Fe^{2+}) et UV seul.

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, V = 300 ml, T \approx 20°C.

De cette figure on constate que le pH a une grande influence sur la dégradation de polluant.

A $\text{pH} = 4$, le rendement est meilleur.

On remarque aussi que les deux procédés (UV seul à $\text{pH} = 4$) et (UV/ Fe^{2+} à $\text{pH} = 4$) donnent le même pourcentage de dégradation (72%) après 75 min, donc le fer en absence de H_2O_2 n'a aucun effet sur la dégradation de 4-CP.

b) Approche cinétique

La cinétique de dégradation de la solution de 4-CP par ce procédé (UV/ Fe^{2+}) a été étudiée en fonction de variation du pH. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.34.

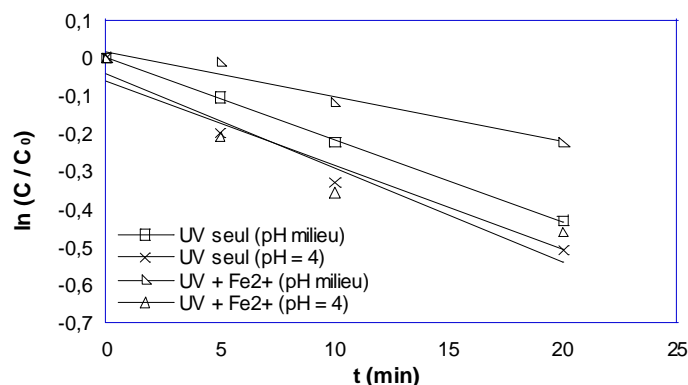


Figure. III.34: Evolution de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/Fe²⁺). Exploitation cinétique.

[4-CP] = 20 mg/l, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

L'ensemble des valeurs de constantes "k_{obs}" ainsi obtenues sont présentées sur le tableau III.13:

Tableau.III.14: Effet de l'addition des ions ferreux sur la photolyse de 4-CP. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

procédé	k _{obs} (min ⁻¹)
UV seul (pH milieu)	2.232 × 10 ⁻²
UV seul (pH = 4)	3.285 × 10 ⁻²
UV + Fe ²⁺ (pH milieu)	1.165 × 10 ⁻²
UV + Fe ²⁺ (pH = 4)	3.567 × 10 ⁻²

Les résultats ainsi obtenus indiquent que l'addition des ions ferreux en milieu neutre inhibe la réaction de dégradation alors qu'en milieu acide la dégradation est accélérée même en absence de fer.

III.6. Comparaison des procédés d'oxydation avancée mise en jeu dans ce travail

La comparaison est faite entre les expériences où on a appliqué les mêmes conditions opératoires (le rapport, le pH, le temps de dégradation) et les différents procédés.

III.6.1. COMPARAISON ENTRE LES PROCÉDES (H₂O₂ SEUL ET FENTON)

La comparaison est réalisée pour un R = 6 pour les deux procédés (addition d'un seul coup ou bien goutte à goutte).

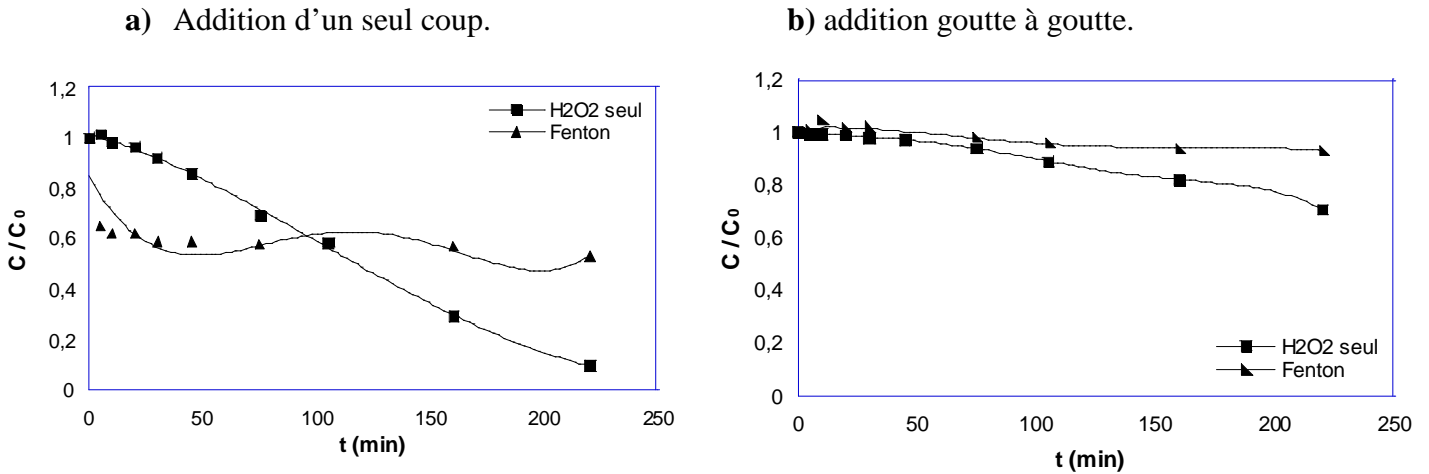


Figure. III.35: Comparaison entre les procédés H₂O₂ seul et Fenton.

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

Comparant entre les procédés, on constate que l'ajout de H₂O₂ en milieu basique conduit à l'obtention de plus grand rendement comparant avec le procédé Fenton.

Au début des expériences, la réaction Fenton est plus accélérée que la dégradation avec H₂O₂ seul, après un certain temps on a obtenu un palier.

Comparant entre les deux types de l'ajout de H₂O₂, on constate que l'addition d'un seul coup pour les deux procédés donne de meilleurs résultats.

III.6.2. COMPARAISON ENTRE LES PROCÉDES (SANS UV ET AVEC UV)

Dans ce paragraphe la comparaison est faite entre les procédés H₂O₂ seul, UV seul, UV/H₂O₂, Fenton est photo-Fenton, pour R = 6, avec un pH de 10 pour les expériences (H₂O₂ seul, UV seul, UV/H₂O₂) et 4 pour les deux expériences Fenton et photo-Fenton.

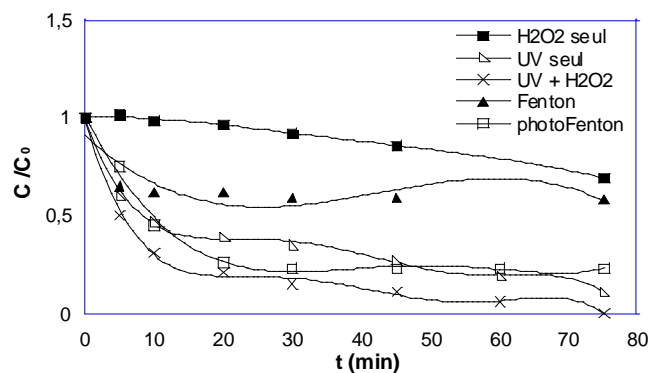


Figure. III.36: Comparaison entre les procédés avec UV et sans UV.

[4-CP] = 20 mg/l, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, R = 6, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

D'après cette figure on constate que la combinaison du procédé UV avec H₂O₂ entraîne une amélioration de la dégradation et le temps nécessaire pour une dégradation totale diminue.

Pour les deux procédés Fenton et photo-Fenton, on remarque qu'après un certain temps (environ 20 min) l'obtention d'un palier et le rendement de la dégradation devient constant cela est dû peut être à la formation de produits ferriques.

III.6.3. COMPARAISON ENTRE LES PROCÉDES UV, UV/H₂O₂ ET UV/H₂O₂/Fe²⁺

Dans ce paragraphe on va étudier la synergie des procédés. Pour cela on va comparer entre les procédés (UV seul, UV/H₂O₂, photo-Fenton) à différents pH (pH milieu, pH 10, pH 4) et avec R = 6.

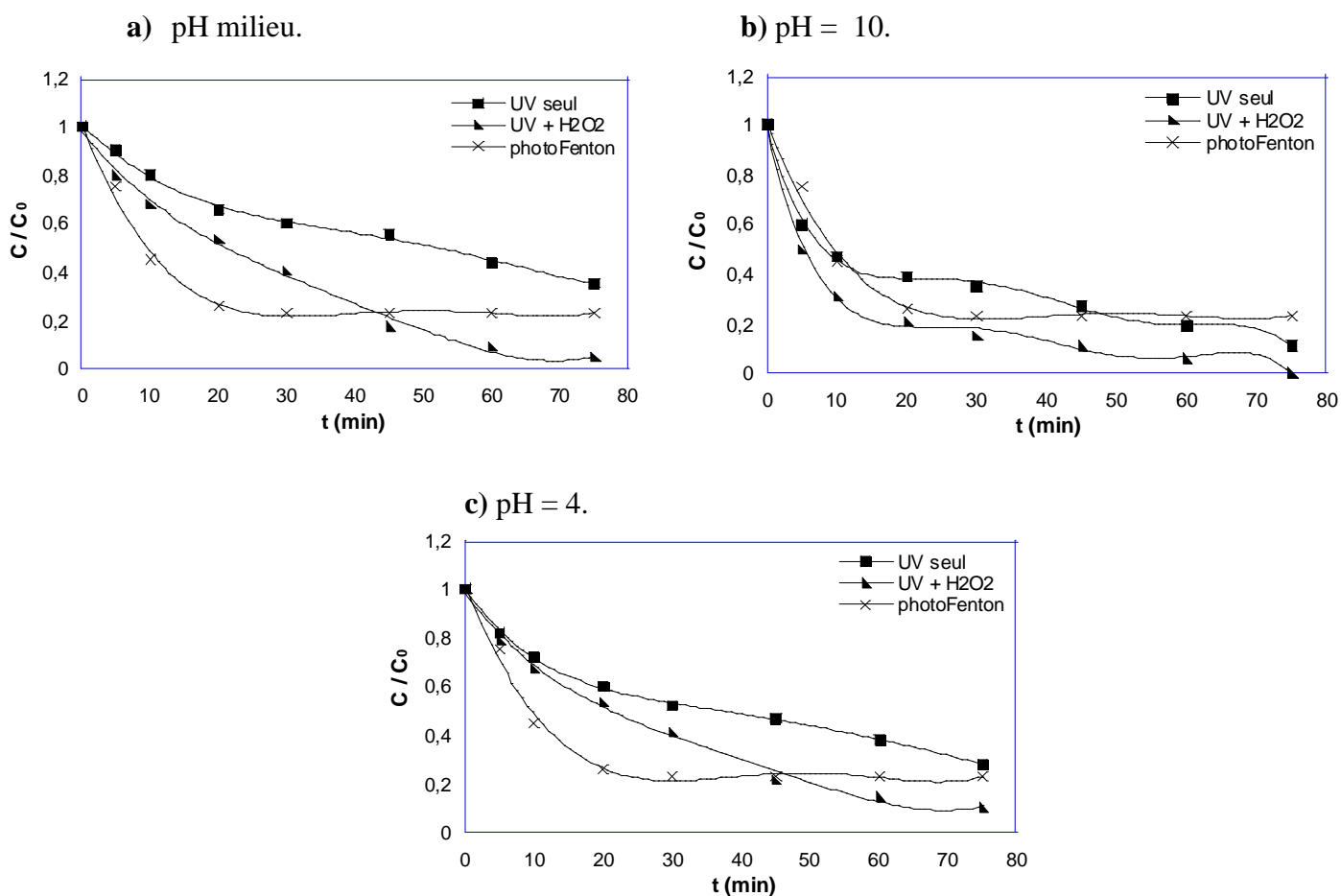


Figure. III.37: Comparaison entre les procédés UV, UV/H₂O₂ et UV/H₂O₂/Fe²⁺.

[4-CP] = 20 mg/l, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, R = 6, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

Selon la figure précédente on constate que la combinaison de procédé UV/H₂O₂ donne le rendement le plus élevé quelque soit le pH de la réaction.

Dans la littérature, la comparaison entre les procédés (UV seul, UV/H₂O₂, photo-Fenton) indique que la vitesse initiale de pseudo premier ordre diminue dans l'ordre suivant photo-Fenton > UV/H₂O₂ > UV seul [82].

Chapitre IV

Effet de différents sels sur la dégradation de 4-CP

IV.1. Introduction

Puisque les eaux naturelles contiennent habituellement les ions inorganiques coexistant avec les polluants organiques, l'effet des anions inorganiques sur le taux de réaction a été étudié à différentes concentrations. Les ions inorganiques étudiés sont ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{HPO}_4^-$), HCO_3^- et SO_4^{2-} et Cl^- .

IV.2. Effet de la concentration de bicarbonates (HCO_3^-) sur la dégradation de 4-CP

a) Effet de la concentration de bicarbonates sur la dégradation de 4-CP par le procédé UV seul

La figure suivante montre des résultats pour une concentration de 4-CP constante ($[\text{4-CP}] = 20 \text{ mg/l}$), à la température ambiante ($T \approx 20^\circ\text{C}$) et à de diverses concentrations de bicarbonates ajoutées.

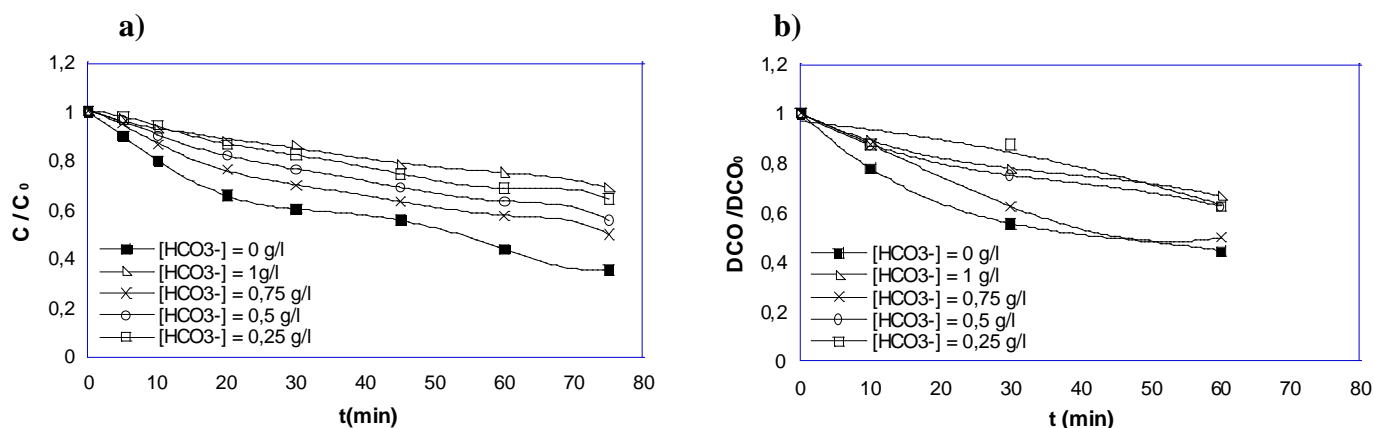


Figure. IV.1: a) Effet de la concentration de bicarbonate sur l'évolution de la dégradation de 4-CP par le procédé UV seul.

b) Abattement de la DCO.

$[\text{4-CP}] = 20 \text{ mg/l}$, $\text{pH} \approx 8,3$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

La figure précédente montre qu'à une concentration de 0,75 g/l, approximativement 51% de l'oxydation de 4-CP a été réalisée en 75 minutes. Le taux de photodécomposition a diminué de manière significative quand la concentration de bicarbonate diminue ou bien augmente au delà de 0,75 g/l, seulement 31% ont été oxydés pour une $[\text{HCO}_3^-] = 1 \text{ g/l}$ et 36% pour une $[\text{HCO}_3^-] = 0,25 \text{ g/l}$.

Les anions bicarbonates ont retardé la dégradation de 4-CP à cause de la formation les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ selon la réaction suivante [40]:



La figure IV.1. indique que la minéralisation est retardée par la présence de bicarbonates. La même remarque peut être faite concernant l'abatement de la DCO.

b) Effet de la concentration de bicarbonates sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂)

La figure suivante montre l'effet de l'ajout de sel bicarbonate lors de la photolyse de 4-CP en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

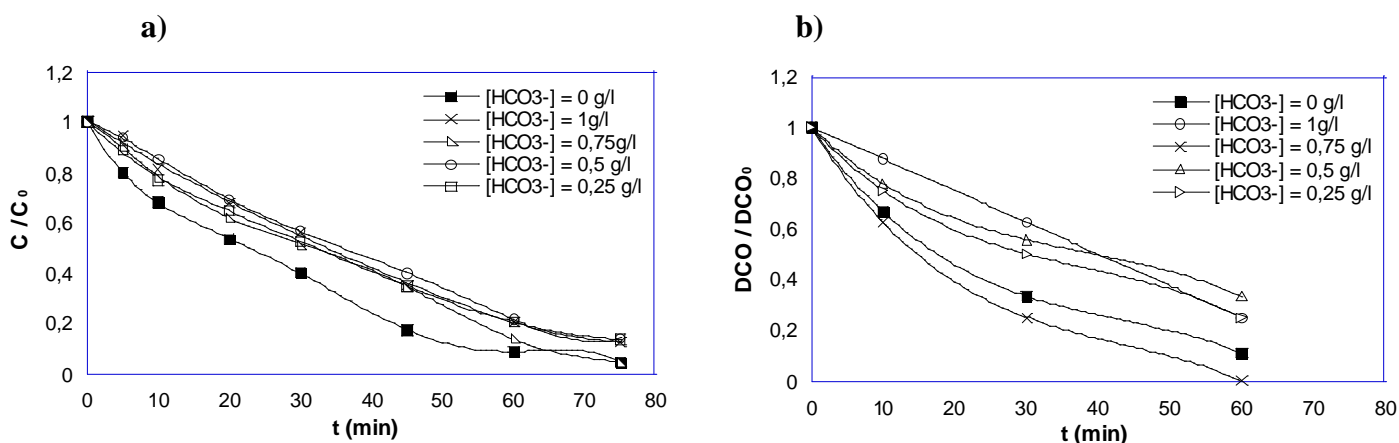


Figure. IV.2: a) Effet de la concentration de bicarbonate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, pH = 8,3, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

Cette figure donne une comparaison entre la dégradation de 4-CP en présence et en absence de sel bicarbonate par le procédé (UV/H₂O₂). On constate que l'ajout de HCO₃⁻ influe sur la vitesse ainsi que le rendement de la dégradation de 4-CP.

En effet, à une concentration de 0,75 g/l en ions HCO₃⁻, la DCO diminue jusqu'à zéro comparée avec la dégradation par le procédé (UV/H₂O₂) ; cela indique que l'ajout de sel bicarbonate accélère la dégradation des produits intermédiaires plus que le produit de départ (4-CP).

La figure suivante représente l'évolution de la quantité de benzoquinone en fonction de la durée de photolyse avec une concentration de bicarbonate égale à 0,75 g/l.

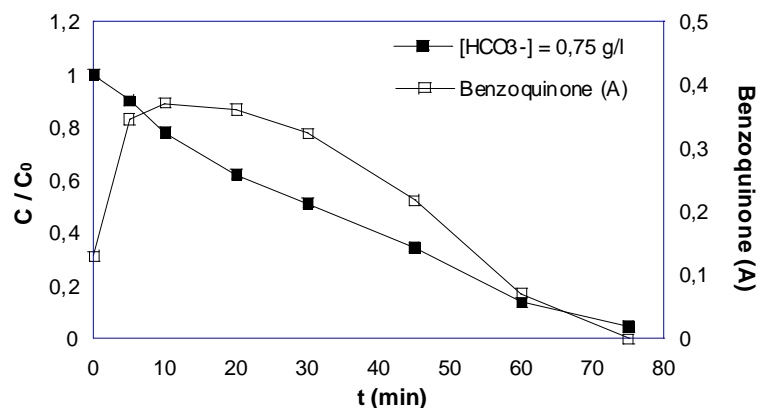


Figure. IV.3: Evolution de la dégradation de 4-CP et la formation de la benzoquinone par le procédé (UV/H₂O₂) en présence de bicarbonate.

[4-CP] = 20 mg/l, [HCO₃⁻] = 0,75 g/l, R = 6, V = 300 ml, T = 18°C.

On constate que la quantité de benzoquinone atteint rapidement son maximum (après environ 10 min) puis la dégradation de ce produit commence jusqu'à ce qu'elle disparait complètement après 75 min de photolyse.

Le tableau suivant donne l'effet de la concentration de bicarbonates sur la dégradation du 4-CP par les procédés UV et UV/H₂O₂ après 75 min de traitement.

Tableau.IV.1: Effet de la concentration de bicarbonate sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H₂O₂).

Le procédé UV seul					
[HCO ₃ ⁻] (g/l)	0	0,25	0,5	0,75	1
% de dégradation	65	36	45	51	31
Le procédé (UV/H ₂ O ₂)					
% de dégradation	95	86	86	95	87

Les résultats du tableau IV.1. sont représentés sur la figure IV.4.

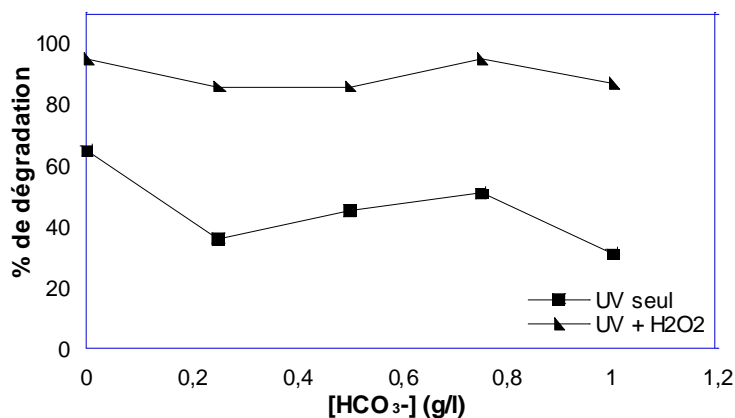


Figure. IV.4: Effet de la concentration de bicarbonate sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV et UV/H₂O₂).

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, pH = 8,3, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

Cette figure montre que l'ajout de sel bicarbonate lors de la photolyse de 4-CP fait diminuer le rendement de la dégradation de ce polluant soit par photolyse directe ou bien en ajoutant le peroxyde d'hydrogène.

b) Approche cinétique

La cinétique de la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H₂O₂) a été étudiée en fonction de variation de la concentration de sel bicarbonate. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.5.

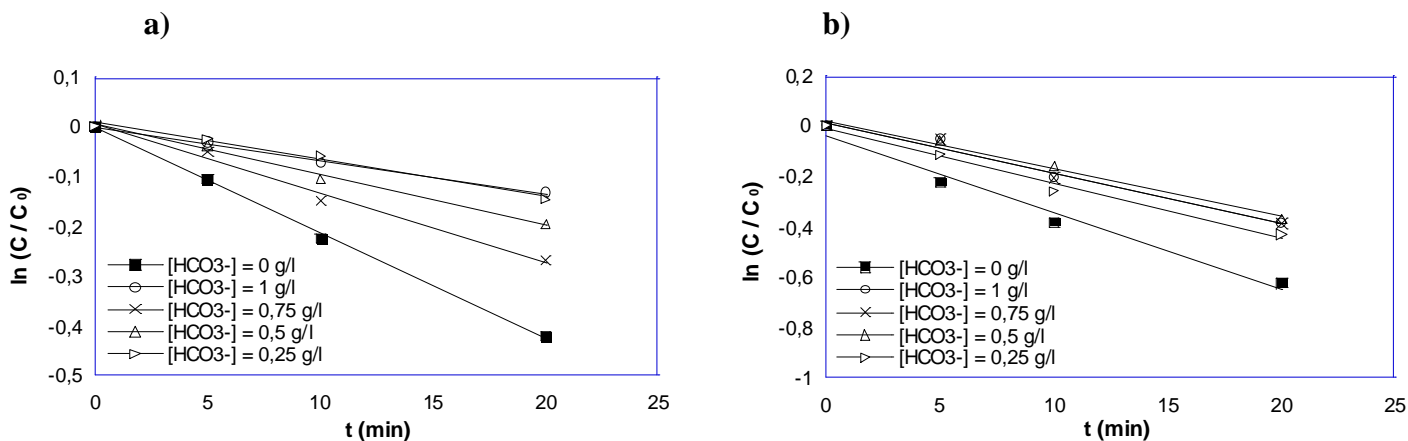


Figure. IV. 5: Evolution de la dégradation de 4-CP a différentes concentrations de sel bicarbonate. Exploitation cinétique.

a) la dégradation par le procédé UV seul b) la dégradation par le procédé (UV/H₂O₂).

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, pH ≈ 8.3, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

L'ensemble des valeurs de constantes "k_{obs}" ainsi obtenues sont présentées sur le tableau IV.2:

Tableau. IV. 2 : Effet de la concentration de bicarbonates sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H₂O₂). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

Le procédé (UV seul)					
[HCO ₃ ⁻] (g/l)	0	0,25	0,5	0,75	1
k_{obs} (min⁻¹)	2,255 × 10 ⁻²	0,583 × 10 ⁻²	1,038 10 ⁻²	1,483 × 10 ⁻²	0,734 × 10 ⁻²
Le procédé (UV/H ₂ O ₂)					
k_{obs} (min⁻¹)	3,832 × 10 ⁻²	2,614 × 10 ⁻²	1,618 × 10 ⁻²	2,485 × 10 ⁻²	2,071 × 10 ⁻²

D'après ces résultats on constate que l'ajout de sel bicarbonate à n'importe qu'elle concentration inhibe la dégradation de 4-CP soit par photolyse directe ou bien en ajoutant le peroxyde d'hydrogène.

IV.3. Effet de la concentration des ions chlorures (Cl⁻) sur la dégradation de 4-CP

a) Effet de la concentration de Cl⁻ sur la dégradation de 4-CP par le procédé UV

La figure suivante montre les résultats obtenus pour une concentration de 4-CP constante ([4-CP] = 20 mg/l), à la température ambiante (T ≈ 20°C) et à de diverses concentrations de Cl⁻.

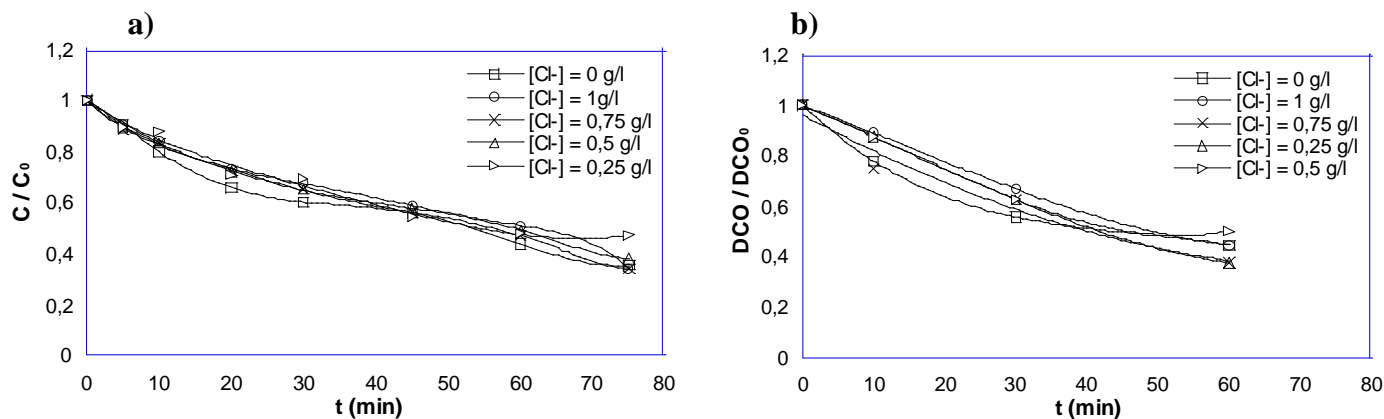


Figure. IV.6: a) Effet de la concentration des ions Cl⁻ sur la dégradation de 4-CP par le procédé UV seul.

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, pH = 8,3, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

D'après cette figure on constate que l'ajout des ions chlorures lors de la photolyse du 4-CP avec une petite concentration diminue le rendement de dégradation de 65% par photolyse directe à 53% avec 0,25 g/l de NaCl, alors qu'à une concentration plus élevée de ce sel, les

ions chlorure n'ont pas une grande influence sur le rendement de dégradation. Cette remarque est valable aussi pour l'évolution de la DCO.

b) Effet de la concentration de Cl^- sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/ H_2O_2)

La figure suivante montre l'effet de l'ajout des ions chlorure lors de la photolyse de 4-CP en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

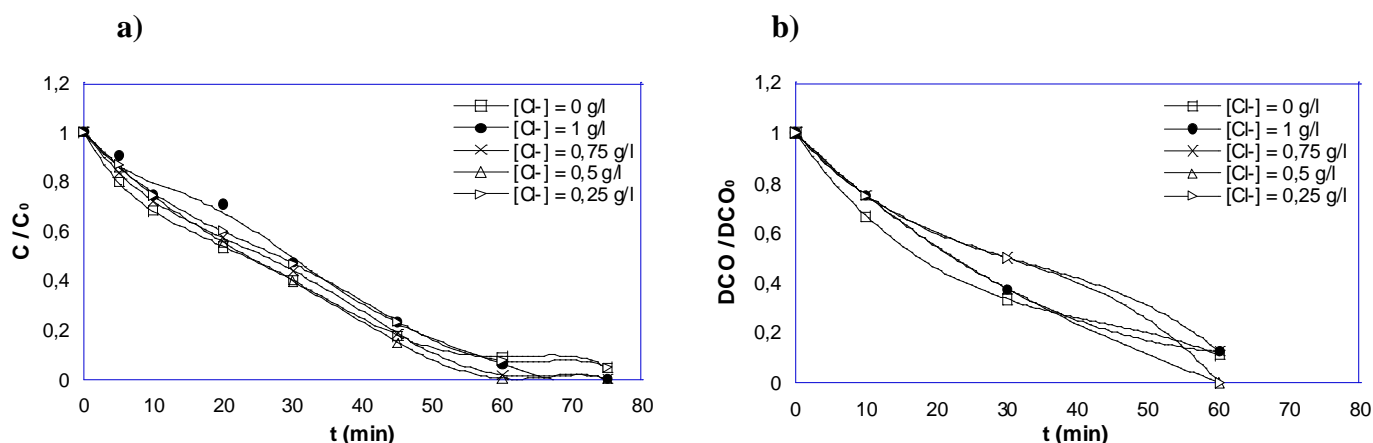


Figure. IV.7: a) Effet de la concentration des ions Cl^- sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/ H_2O_2).

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, V = 300 ml, T \approx 20°C.

De cette figure on constate que l'ajout des ions Cl^- conduit à la dégradation totale de 4-CP après 75 min pour les concentrations 1g/l et 0,75 g/l et pour une concentration de 0,5 g/l après 60 min, alors que pour une concentration de 0,25 g/l, on constate que cette concentration n'est pas suffisante pour pouvoir dégrader complètement le 4-CP.

La figure qui représente l'abattement de la DCO montre la dégradation complète des produits organiques présents dans la solution après 60 min de photolyse pour les deux concentrations des ions chlorures (0,5 et 0,75 g/l).

La figure suivante représente l'évolution de la quantité de benzoquinone ainsi que du pH en fonction de la durée de photolyse pour une concentration des ions chlorures $[\text{Cl}^-] = 0,5$ g/l.

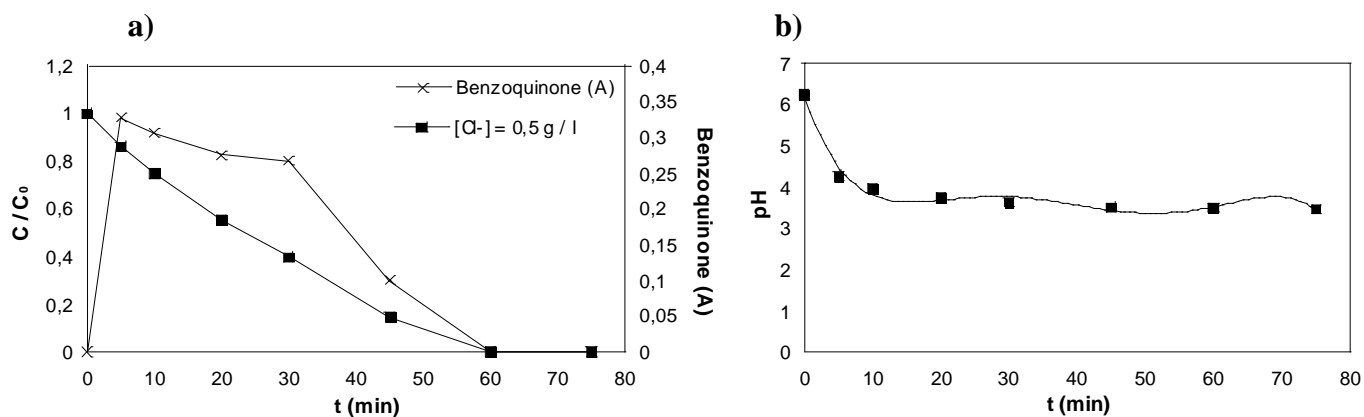


Figure. IV.8: a) Evolution de la benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions chlorures.

b) Variation du pH.

[4-CP] = 20 mg/l, [Cl⁻] = 0,5 g/l, R = 6, V = 300 ml, T = 20°C.

D'après la figure IV.8.a, on constate la formation de la benzoquinone qui commence à se dégrader après 30 min jusqu'à disparition après 60 min de traitement.

Sur la figure IV.8.b. on remarque que les valeurs de pH tendent vers des pH acides rapidement (après 10 min de photolyse), ce qui indique la dégradation de produit de départ (4-CP) en d'autres produits acides.

Le tableau suivant donne l'effet de la concentration des ions chlorures et l'effet de changement de procédé sur le rendement après 60 min de traitement.

Tableau. IV.3: Effet de la concentration des ions chlorure sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H₂O₂).

Le procédé UV seul					
[Cl ⁻] (g/l)	0	0,25	0,5	0,75	1
% de dégradation	57	53	51	53	49
Le procédé (UV/H ₂ O ₂)					
% de dégradation	91	92,5	100	98	94

Les résultats du tableau IV.3. sont représentés sur la figure VI.9.

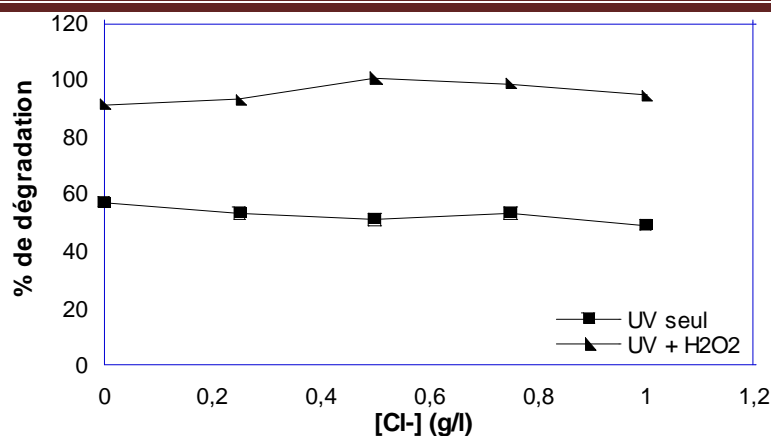


Figure. IV.9: Effet de la concentration des ions Cl^- sur la dégradation de 4-CP par le procédé selon deux différents procédés.

$[\text{4-CP}] = 20 \text{ mg/l}$, $R = 6$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

De cette figure, on constate que l'ajout de sel chlorure de sodium lors de la dégradation de 4-CP par ce procédé (UV seul) n'a pas une influence remarquable sur le rendement de la réaction, alors que cette dégradation augmente jusqu'à 100% à une concentration de 0,5 g/l des ions chlorure par le procédé UV/H₂O₂.

Au-delà de cette concentration, les ions chlorure vont présenter un effet inhibiteur sur le rendement de dégradation.

Ces observations sont en accord avec les données de la littérature qui précise que l'oxydation du 4-CP en présence des ions Cl^- donne une légère augmentation du taux de transformation de 4-CP [91].

c) Approche cinétique

La cinétique de la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H₂O₂) a été étudiée en fonction de variation de la concentration du chlorure de sodium (NaCl). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.10.

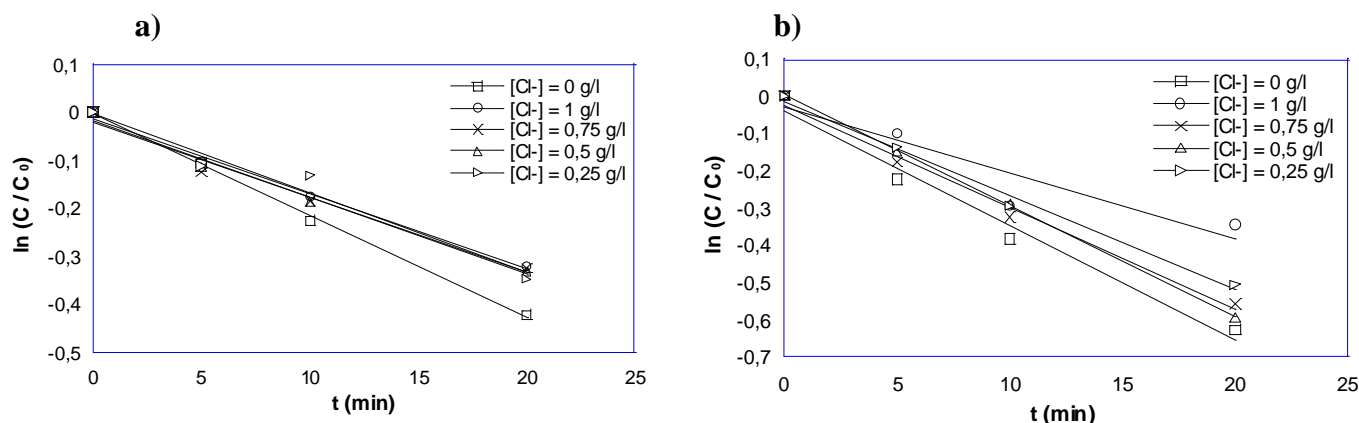


Figure. IV.10: Evolution de la dégradation de 4-CP à différentes concentrations de NaCl. Exploitation cinétique. **a)** UV seul **b)** (UV/H₂O₂).
 [4-CP] = 20 mg/l, R = 6, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

L'ensemble des valeurs de constantes "k_{obs}" ainsi obtenues sont présentées sur le tableau I V.4:

Tableau.IV.4: Effet de la concentration des chlorures sur la dégradation de 4-CP. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

Le procédé (UV seul)					
[Cl ⁻] (g/l)	0	0,25	0,5	0,75	1
k _{obs} (min ⁻¹)	2,255 × 10 ⁻²	1,313 × 10 ⁻²	1,858 × 10 ⁻²	1,837 × 10 ⁻²	1,753 × 10 ⁻²
Le procédé (UV/H ₂ O ₂)					
k _{obs} (min ⁻¹)	3,832 × 10 ⁻²	2,943 × 10 ⁻²	2,903 × 10 ⁻²	3,255 × 10 ⁻²	2,931 × 10 ⁻²

On constate que l'ajout des ions Cl⁻ diminue la vitesse initiale de dégradation de 4-CP.

IV.4. Effet des ions phosphate (HPO₄²⁻/H₂PO₄⁻) sur la dégradation de 4-CP

a) Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé UV seul

Pour étudier l'effet de phosphate sur la dégradation de 4-CP on a mélangé les deux sels (H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻), ce tampon a un pH fixe (pH ≈ 7,2). Pour comparer l'effet de phosphate avec l'effet de bicarbonate on a varié les masses des deux sels pour obtenir un pH environ de 8,3. La figure suivante montre les résultats de photolyse de 4-CP en présence de 1 g/l du sel phosphate pour les deux différents pH (7,2 et 8,3).

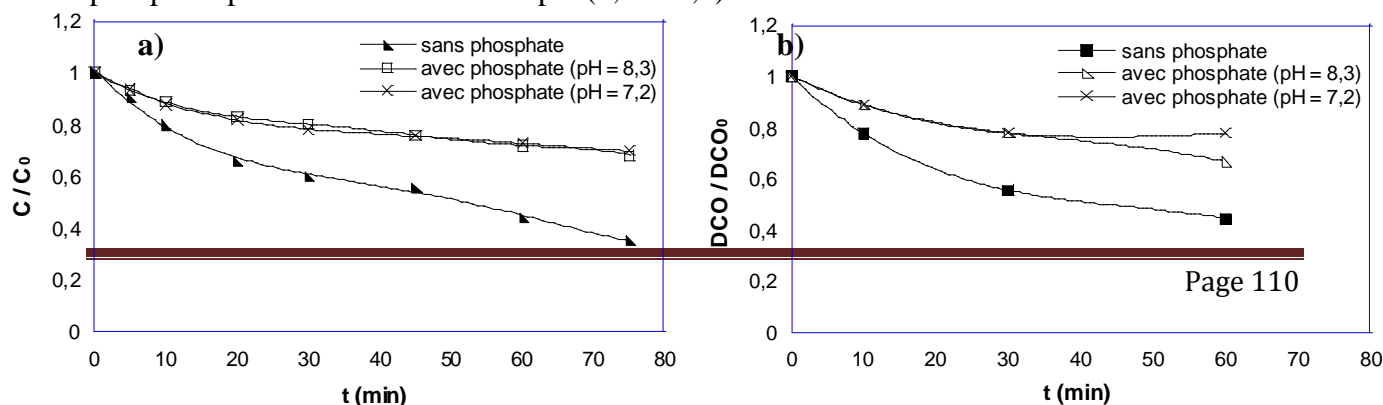


Figure. IV.11: a) Effet du pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence de phosphate.

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, [phosphate] = 1 g/l, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

On constate que les phosphates ont un effet inhibiteur sur le rendement de dégradation en comparant la photolyse directe avec les deux expériences à différents pH.

Les anions phosphates ont retardé la dégradation de 4-CP à cause de la formation des radicaux $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ selon la réaction suivante [40]:



b) Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂)

Le même travail précédant a été répété pour les deux valeurs de pH mais avec le procédé (UV/H₂O₂).

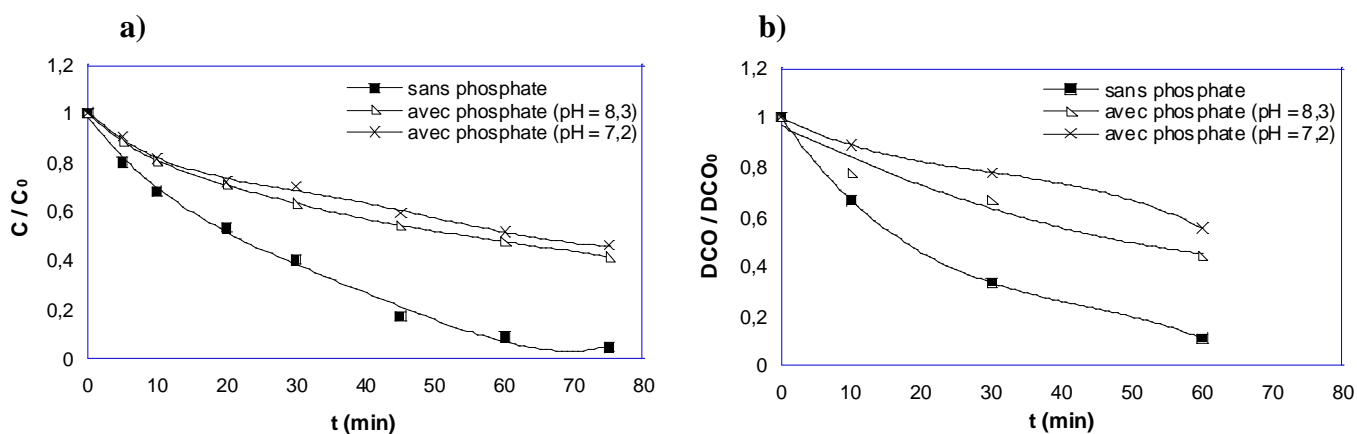


Figure. IV.12: a) Effet de pH sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence de phosphate.

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20mg/l, R = 6, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

On constate que malgré l'ajout de peroxyde d'hydrogène, les phosphates ont toujours un effet inhibiteur sur le rendement de dégradation.

c) Effet de la concentration de phosphate sur la dégradation de 4-CP par le procédé UV seul

Les résultats de photolyse de 4-CP en présence de différentes concentrations de phosphate ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{HPO}_4^-$) à $\text{pH} \approx 8,3$ sont représentés sur la figure suivante:

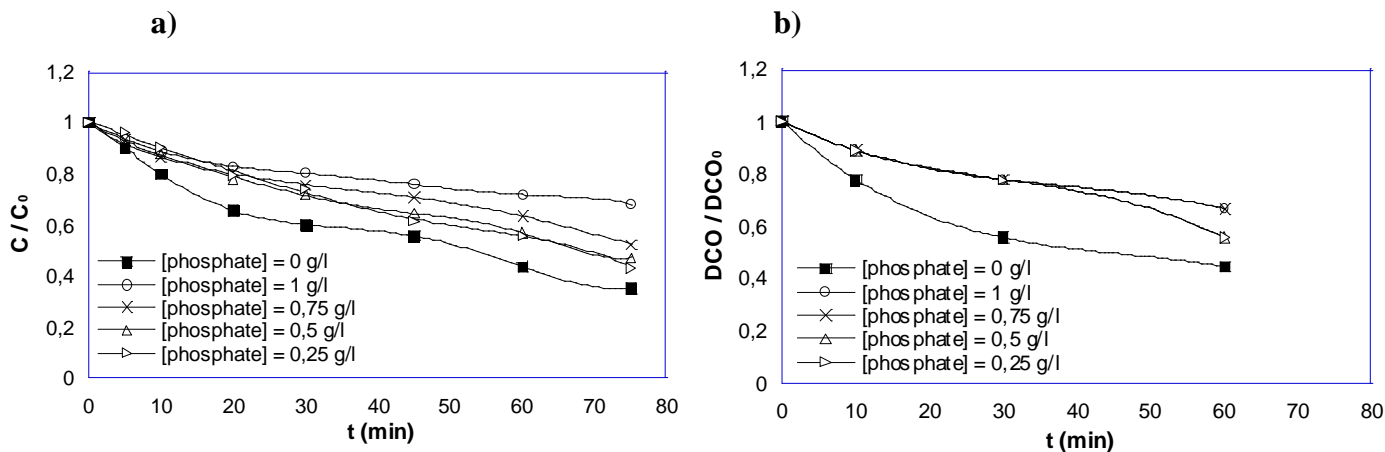


Figure. IV.13: a) Effet de la concentration du phosphate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul).

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, $\text{pH} = 8,3$, $V = 300 \text{ ml}$, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

De cette figure, on constate que l'ajout de phosphate à n'importe qu'elle concentration diminue le rendement de dégradation de 4-CP et que plus la concentration de phosphate augmente, plus la dégradation est diminuée. Donc les phosphates ont un effet inhibiteur sur le rendement de dégradation.

Dans la littérature, ils ont observé que la photocatalyse de la réaction de 4-CP a été totalement empêchée par les ions phosphates [89].

d) Effet de la concentration de phosphate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂)

La figure suivante montre l'effet de la concentration de phosphate lors de la photolyse de 4-CP en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à $\text{pH} \approx 8,3$.

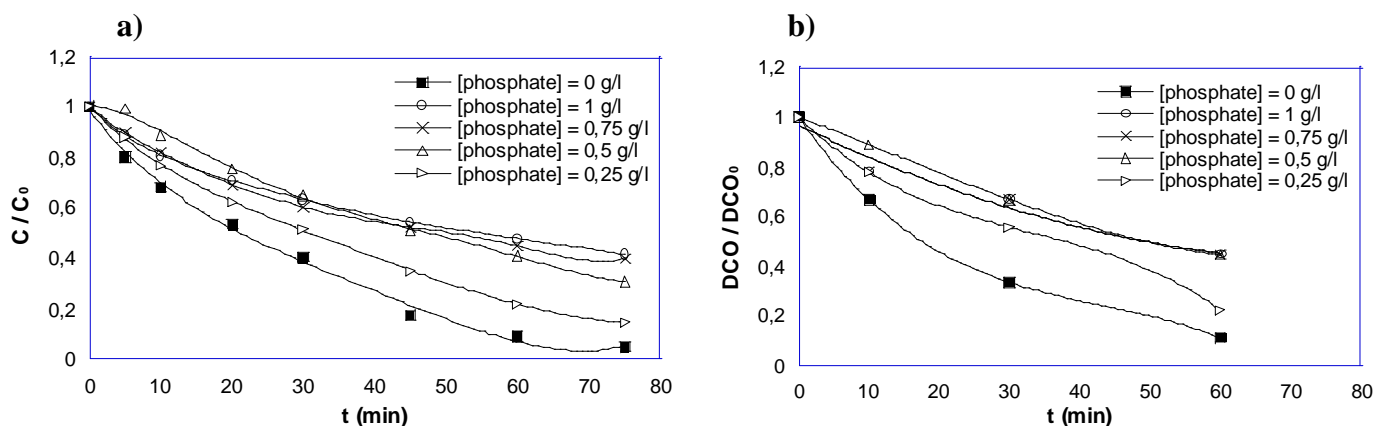


Figure. IV.14: a) Effet de la concentration de phosphate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, pH = 8,3, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

On constate que les phosphates inhibent la dégradation de 4-CP malgré l'addition de H₂O₂ ; plus la concentration de phosphate augmente plus la réaction devient plus lente et le rendement diminue.

Selon la figure IV.14.b. on remarque que sa variation suit l'évolution de la dégradation de 4-CP, cela indique que la dégradation des produits organiques qui se forment pendant la réaction s'effectue en même temps avec la dégradation du produit de départ.

La figure suivante représente l'évolution de la quantité de benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence de 0,25 g/l des ions phosphates.

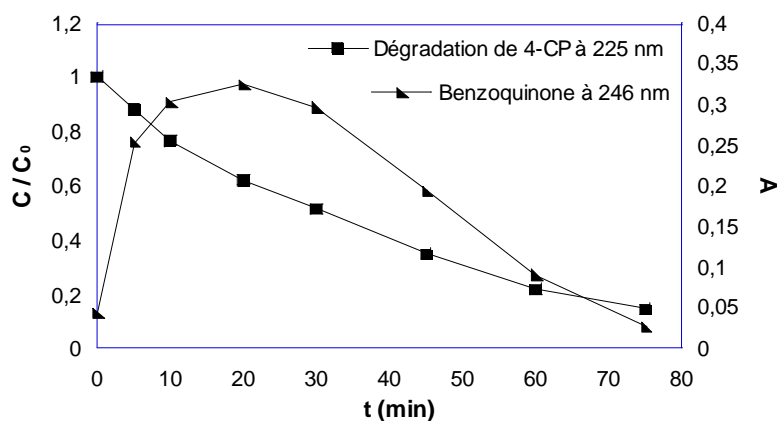


Figure. IV.15: Evolution de la benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions phosphates.

[4-CP] = 20 mg/l, [HPO₄²⁻/HPO₄⁻] = 0,25 g/l, R = 6, V = 300 ml, T = 18°C.

Chapitre IV : Effet de différents sels sur la dégradation de 4-CP

On constate que le procédé UV/H₂O₂ en présence de phosphate conduit à la dégradation de 4-CP et ses produits intermédiaires.

Le tableau IV.5 et la figure IV.16. représentent l'effet de la concentration des phosphates le rendement de la dégradation du 4-CP après 75 min de traitement par les procédés UV et UV/H₂O₂.

Tableau. IV.5: Effet de la concentration de phosphate sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV et UV/H₂O₂).

Le procédé UV seul					
[phosphate] (g/l)	0	0,25	0,5	0,75	1
% de dégradation	65	57	52	48	32
Le procédé (UV/H ₂ O ₂)					
% de dégradation	95	86	70	60	59

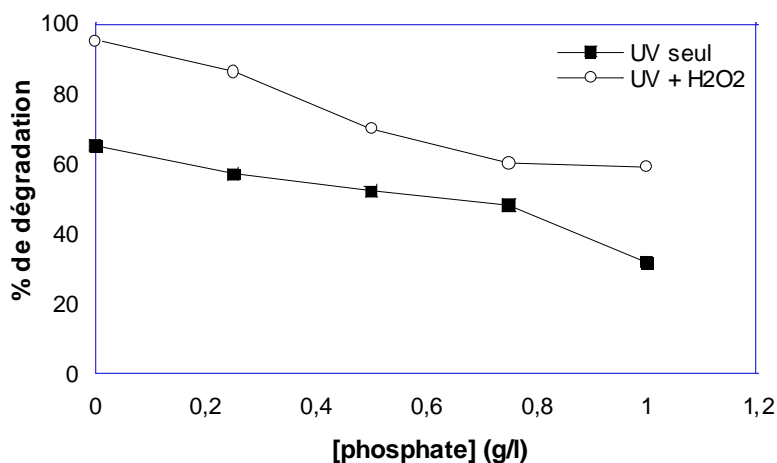


Figure. IV.16: Effet de la concentration de phosphates sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H₂O₂).

[4-CP] = 20 mg/l, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

On constate que la dégradation diminue par l'augmentation de la concentration de phosphate pour les deux procédés.

e) Approche cinétique

La cinétique de la dégradation de solution 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H₂O₂) a été étudiée en fonction de la variation de la concentration de phosphate pour pH = 8,3. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.17.

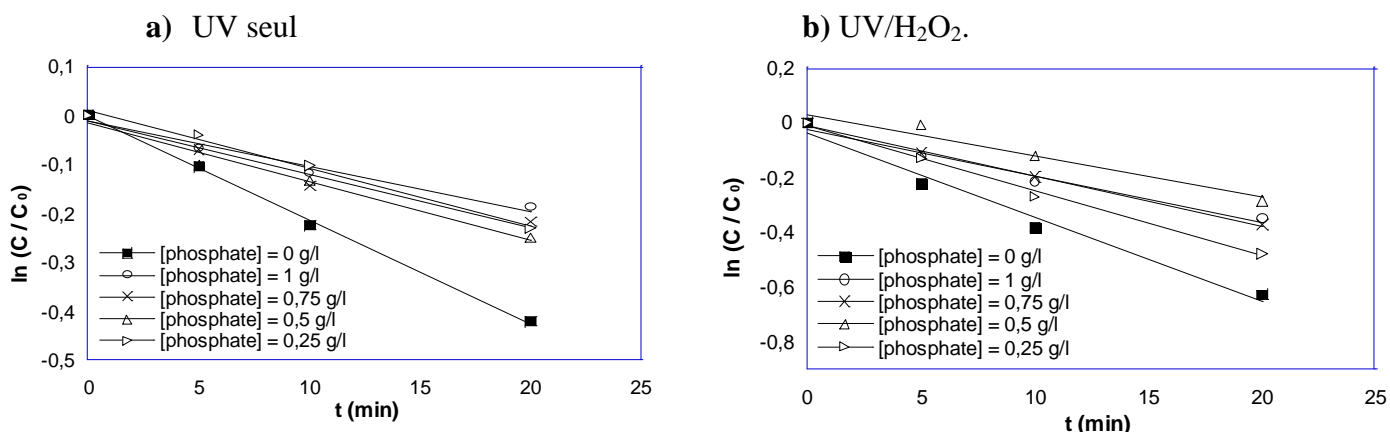


Figure. IV.17: Evolution de la dégradation de 4-CP a différentes concentrations de phosphate. Exploitation cinétique.

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

L'ensemble des valeurs de constantes "k_{obs}" ainsi obtenues est présenté sur le tableau IV.6:

Tableau. IV.6: Effet de la concentration de phosphate sur la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H₂O₂). Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

Le procédé (UV seul)					
[phosphate] (g/l)	0	0,25	0,5	0,75	1
k_{obs} (min⁻¹)	2,255 × 10 ⁻²	1,023 × 10 ⁻²	1,327 × 10 ⁻²	1,449 × 10 ⁻²	1,184 × 10 ⁻²
Le procédé (UV/H ₂ O ₂)					
k_{obs} (min⁻¹)	3,832 × 10 ⁻²	2,690 × 10 ⁻²	1,208 × 10 ⁻²	1,990 × 10 ⁻²	2,136 × 10 ⁻²

D'après ces résultats on constate que la vitesse initiale de la dégradation est plus grande sans l'ajout de phosphate pour les deux procédés.

Pour le procédé UV seul, la vitesse est plus rapide pour [phosphate] = 0,75 g/l alors que pour le procédé UV/H₂O₂ c'est celle qui correspond à la concentration de phosphate qui est la plus élevée.

IV.5. Effet des ions sulfates (SO₄²⁻) sur la dégradation de 4-CP

a) Effet de la concentration du sulfate sur la dégradation de 4-CP par le procédé UV seul

La figure suivante montre les résultats pour une concentration de 4-CP constante ([4-CP] = 20 mg/l), à la température ambiante (T ≈ 20°C) et à diverses concentrations des ions sulfates.

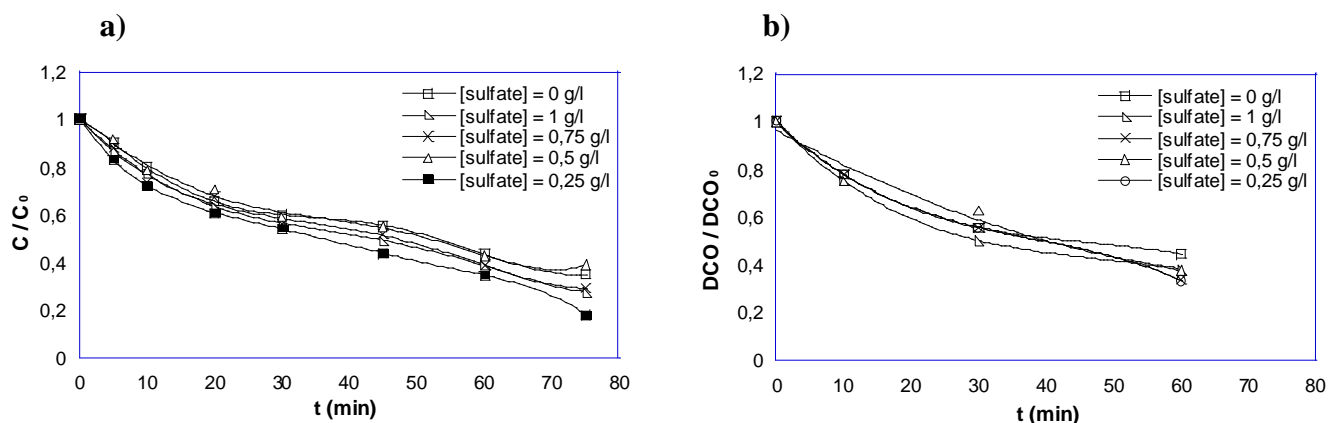


Figure. IV.18: a) Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul).

b) Abattement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, $V = 300$ ml, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

Il est très remarquable que l'ajout de sel sulfate accélère la dégradation et le rendement augmente de 65% par photolyse directe jusqu'à 82% par l'addition de 0,25 g/l de ce sel après 75 min de photolyse.

Au-delà de cette concentration, le rendement de dégradation diminue par l'augmentation de la concentration du sulfate mais reste toujours mieux que la photolyse directe.

La variation de la quantité de benzoquinone et le pH de la solution donne une idée sur la dégradation de 4-CP et ses produits intermédiaires en d'autres produits de nature acide.

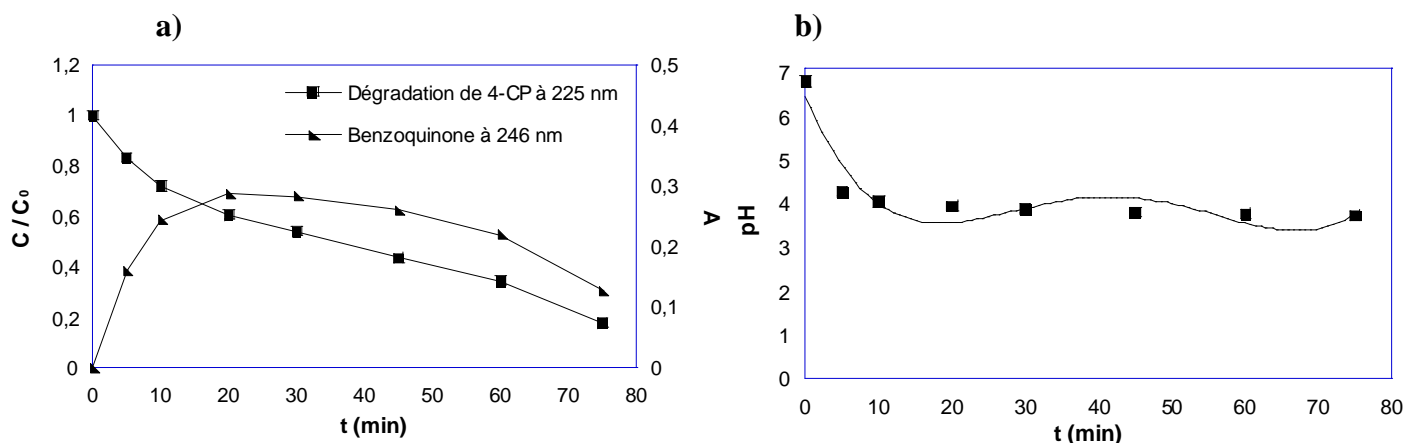


Figure. IV.19: a) Evolution de l'absorbance de la benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé UV en présence des ions sulfates.

b) Variation du pH.

[4-CP] = 20 mg/l, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,25$ g/l, $V = 300$ ml, $T = 20^\circ\text{C}$.

b) Effet de la concentration de sulfates sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) :

La figure suivante montre l'effet de la concentration de sulfate lors de la photolyse de 4-CP en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

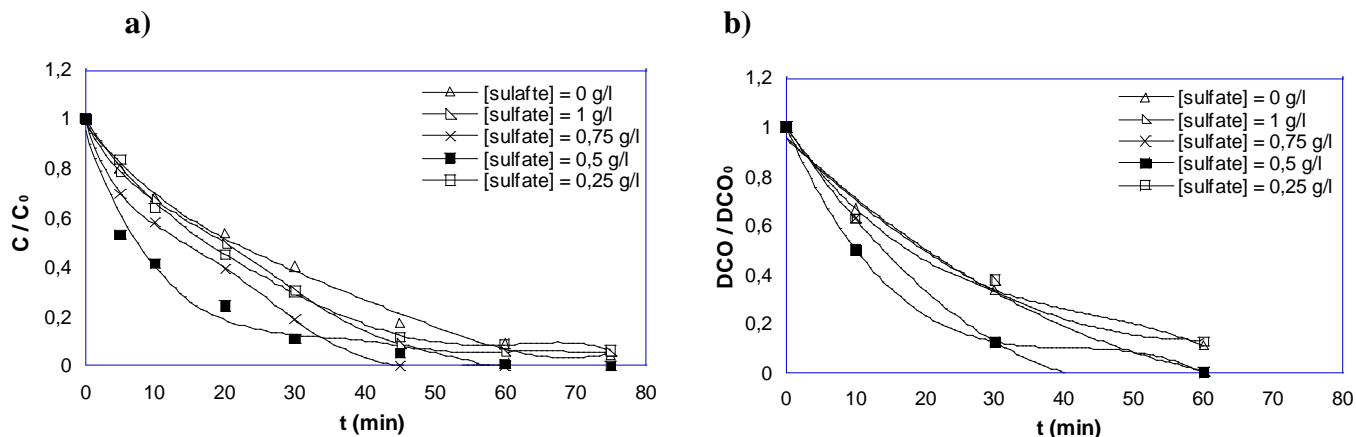


Figure. IV.20: a) Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).

b) Abatement de la DCO.

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, V = 300 ml, T ≈ 20°C.

Selon les résultats obtenus, on constate que le 4-CP a été complètement dégradé après 45 min pour une concentration de 0,75 g/l de sulfate.

Après cette durée, le spectre a disparu complètement dans l'intervalle d'étude [200 – 300 nm] à cause de la dégradation de produits de départ et ses produits intermédiaires.

La figure suivante représente l'évolution de la benzoquinone en fonction du temps par le procédé (UV/H₂O₂) en présence de 0,75 g/l des ions sulfates.

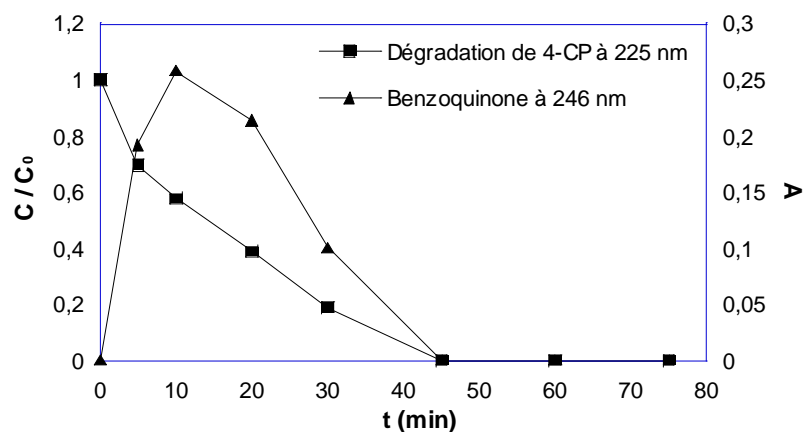


Figure. IV.21: Evolution de la benzoquinone lors de la dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions sulfates.

[4-CP] = 20 mg/l, [SO₄²⁻] = 0, 75 g/l, R = 6, V = 300 ml, T = 20°C.

Le tableau suivant donne l'effet de la concentration des sulfates et l'effet de changement de procédé sur le rendement après 45 min de traitement.

Tableau. IV.7: Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation de 4-CP.

Le procédé UV seul					
[sulfate] (g/l)	0	0,25	0,5	0,75	1
% de dégradation	45	56	45	48	51
Le procédé (UV/H ₂ O ₂)					
% de dégradation	83	88	94,8	100	91

La figure suivante représente l'effet de la concentration des sulfates et du procédé appliqué sur le rendement après 45 min de photolyse de 4-CP.

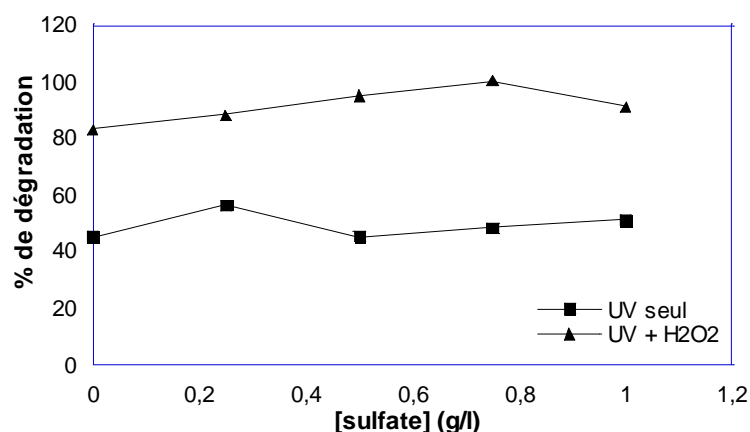


Figure. IV.22: Effet de la concentration de sulfate sur le rendement de dégradation pour les deux procédés (UV et UV/H₂O₂).

[4-CP] = 20 mg/l, R = 6, V = 300 ml, T = 20°C.

On constate que la concentration optimale qui donne le rendement le plus grand avec le temps le plus court change par le changement de procédé où on remarque qu'avec le procédé (UV seul) on a obtenu 56% pour une concentration de 0,25 g/l de sulfate, alors qu'avec le procédé (UV/H₂O₂) la dégradation est complète pour une concentration de 0,75 g/l à 45 min de photolyse.

c) Approche cinétique

La cinétique de la dégradation de 4-CP par les deux procédés (UV seul et UV/H₂O₂) a été étudiée en fonction de variation de la concentration de sulfates.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.23.

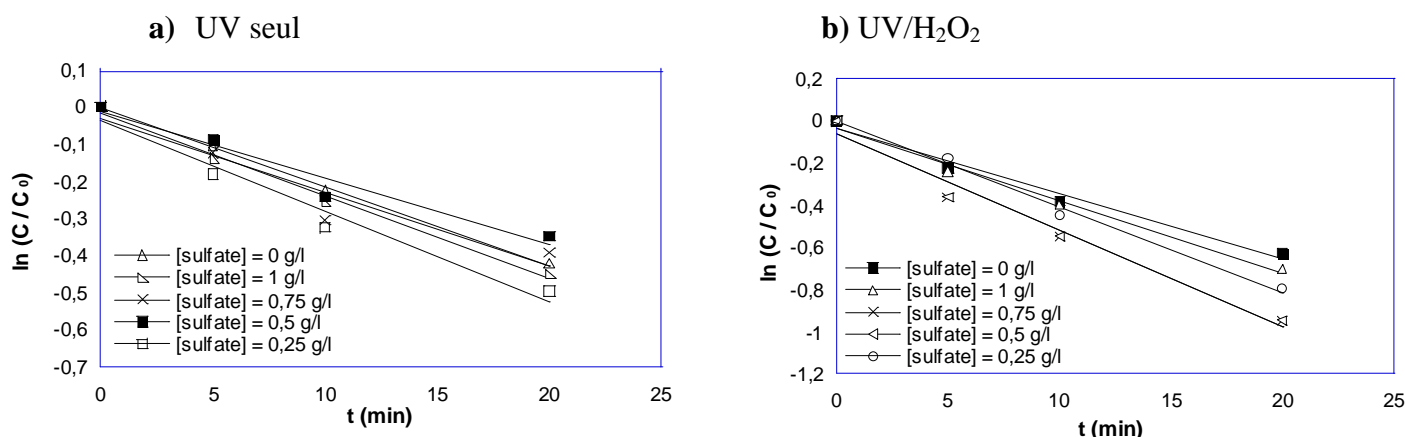


Figure. IV.23: a) Evolution de la dégradation de 4-CP à différentes concentrations de sulfate.

Exploitation cinétique.

$$[4\text{-CP}] = 20 \text{ mg/l}, \quad R = 6, \quad V = 300 \text{ ml}, \quad T \approx 20^\circ\text{C}.$$

L'ensemble des valeurs de constantes " k_{obs} " ainsi obtenues sont présentées sur le tableau III.21:

Tableau. IV.8: Effet de la concentration de sulfates sur la dégradation de 4-CP. Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

Le procédé (UV seul)					
[sulfate] (g/l)	0	0,25	0,5	0,75	1
k_{obs} (min ⁻¹)	$2,255 \times 10^{-2}$	$3,255 \times 10^{-2}$	$2,423 \times 10^{-2}$	$3,046 \times 10^{-2}$	$2,577 \times 10^{-2}$
Le procédé (UV/H ₂ O ₂)					
k_{obs} (min ⁻¹)	$3,832 \times 10^{-2}$	$4,488 \times 10^{-2}$	$8,815 \times 10^{-2}$	$5,485 \times 10^{-2}$	$3,981 \times 10^{-2}$

On remarque que la vitesse initiale est très influencée par le sulfate ajouté quelque soit le procédé appliqué (photolyse ou UV/H₂O₂).

La dégradation devient plus vite par l'ajout de H_2O_2 et atteint son maximum pour une concentration de 0,5 g/l de sulfates.

IV.6. Dégradation de 4-CP dans deux eaux minérales

Pour effectuer cette étude on a choisit deux types d'eau minérale et étudier la photolyse de 4-CP dans chacun de ces types.

Tableau.VI.9 : Composition des eaux minérales utilisées.

Composition	Concentration (mg/l)	
	Eau minérale N° 1	Eau minérale N° 2
Calcium	81	74
Magnésium	24	35
Potassium	2,1	02
Sodium	15,8	28
Bicarbonates	265	268
Sulfates	53	91
Chlorures	72	68
Nitrates	15	< 28 >
Nitrites	< 0,02	Absence
Résidu sec à 180°C	380	650
pH	7,2	7,12

Les résultats de photolyse de 4-CP dans chaque eau minérale est représentés dans la figure suivante :

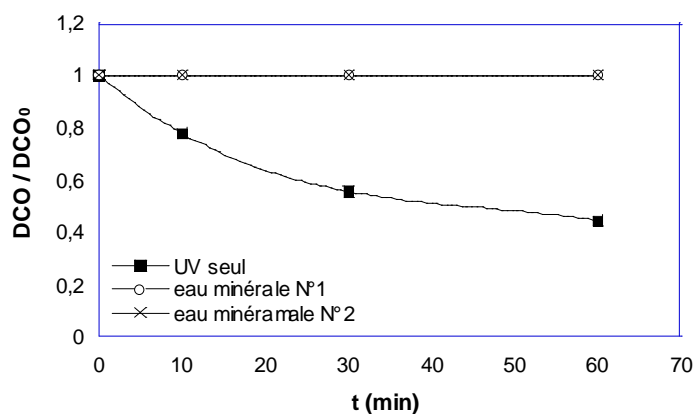
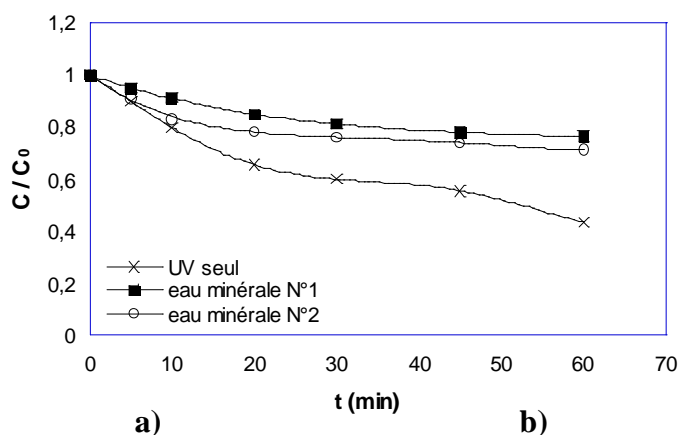


Figure. IV.24: a) Evolution de la dégradation de 4-CP dans les eaux minérales N°1 et N°2 par photolyse directe.

b) Abattement de la DCO. [4-CP] = 20 mg/l, V = 300 ml, T ≈ 21°C.

On constate que le mélange de différents sels influe d'une façon négative sur la dégradation de 4-CP.

On remarque aussi d'après la figure VI.24.b. que la présence des sels ainsi les résidus ne permet pas de dégrader les produits intermédiaires formés malgré la présence d'une source d'énergie (lampe UV).

IV.7: Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que les solutions aqueuses de 4-CP peuvent être dégradées par les procédés d'oxydation avancée appliqués dans cette étude (H_2O_2 seul, Fenton, photolyse directe, photolyse de H_2O_2 , photo-Fenton). Une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur les vitesses initiales de la réaction, même pour des concentrations initiales importantes (60 mg/l).

Dans le cas du procédé H_2O_2 seul, une optimisation du pH ainsi que la concentration du peroxyde d'hydrogène a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré qu'un rapport de 6 à un pH égal à 10 permet d'atteindre une dégradation de l'ordre de 95%, au bout de 220 min, mais ce procédé n'est pas suffisant pour minéraliser le 4-CP.

Pour le couplage H_2O_2/Fe^{2+} , la concentration de fer utilisée améliore la vitesse initiale de la réaction et la dégradation atteint presque son maximum (44 %), après seulement 10 min de réaction.

Une étude de la dégradation de 4-CP a été réalisée par l'irradiation UV pendant 75 min de photolyse en faisant varier le pH initial du milieu. La dégradation de ce produit s'est avérée efficace à pH basique, neutre ou acide. Le taux de dégradation obtenu après 75 min de photolyse est égal à 89%. Il est à noter que la cinétique de dégradation est plus rapide pendant le traitement à pH basique.

Le couplage UV/ H_2O_2 permet d'oxyder le composé étudié. L'étude de divers paramètres (Le rapport $[H_2O_2] / [4-CP]$, le pH, la concentration initiale de polluant) influencent sur la disparition du 4-CP par ce procédé. Le rapport optimum est égal à 6 quelque soit le pH initial de la réaction.

Dans le cas du procédé photo-Fenton, une optimisation du rapport $R = [H_2O_2]/[4-CP]$ ainsi que la concentration de 4-CP a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré qu'un rapport de 12 à une concentration fixe de Fer (II) égale à $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ permet d'atteindre une dégradation de l'ordre de 85 %, au bout de 75 min. Au-delà de ce rapport, l'efficacité de la dégradation diminue en raison des réactions parasites (réaction 98, 99,100).

La présence des ions minéraux tels que les ions chlorures, sulfates, diminue le temps de dégradation, alors que d'autres ions tels que les bicarbonates, les phosphates, inhibent la réaction et le temps de dégradation devient plus lent.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux usées, a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances des procédés de dépollution utilisant le peroxyde d'hydrogène seul, le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), les procédés photochimiques (systèmes UV seul, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{2+} et UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) pour la minéralisation de polluants organiques. Ces procédés ont été appliqués à la minéralisation, en milieu aqueux, du 4-Chlorophénol (4-CP).

L'étude de dépollution des solutions de 4-CP par le peroxyde d'hydrogène seul montre que le taux de dégradation, mais pas une minéralisation, augmente en milieu basique avec l'augmentation des doses de réactif, jusqu'à un rapport optimale R ($R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [4\text{-CP}]$), et du temps de réaction.

Pour le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), la présence des ions permet d'améliorer la vitesse initiale de la réaction. Les taux de dégradation obtenus avec une concentration de fer tel que $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ mol/l est de 45 % pour les rapports ($R = 3$ et $R = 6$), 40% pour $R = 12$, 38% pour $R = 25$ et 24% pour $R = 50$, pour un temps de réaction de 220 min.

Dans le cas des procédés photochimiques, le traitement par irradiation UV seul permet de dégrader le 4-CP. L'étude des divers paramètres (pH du milieu et la concentration initiale du polluant) susceptibles d'influencer la disparition du 4-CP, nos résultats montrent que, l'augmentation de pH du milieu et la diminution de la concentration initiale du polluant, augmente le taux de dégradation.

En utilisant le système (UV/ H_2O_2), le rapport R, le pH de milieu et la concentration initiale de polluant jouent un rôle important sur la vitesse de dégradation du 4-CP et le temps de photolyse diminue par l'application des conditions optimales (rapport optimal, la basicité de milieu et la diminution de la concentration de 4-CP).

La combinaison du système UV avec le procédé Fenton (procédé photo-Fenton) a amélioré l'efficacité de la dégradation du 4-CP et a permis d'atteindre un taux de disparition de l'ordre de 78% pour les rapports ($R = 3$ et $R = 6$), 85% pour $R = 12$ après 75 min d'exposition à l'UV. Les deux rapports ($[\text{H}_2\text{O}_2] / [4\text{-CP}]$ et $[\text{Fe}^{2+}] / [4\text{-CP}]$) jouent un rôle important sur la vitesse et le taux de dégradation du 4-Chlorophénol.

Par ailleurs, la minéralisation a été suivie par analyse de la DCO et en suivant l'évolution des produits intermédiaires, à l'aide d'un spectrophotomètre, en fonction du

Conclusion générale

temps. Les résultats obtenus ont montré que ce procédé permet de dégrader le produit de départ et ses sous-produits en même temps du traitement.

Une comparaison entre les différents procédés étudiés montre que le procédé (UV/H₂O₂) permet d'atteindre des taux de dégradation de 100% et le procédé photo-Fenton permet d'activer la réaction de dégradation.

En vue d'évaluer les différents procédés d'oxydation avancée appliqués dans ce travail, une étude sur l'addition de différents sels dans la solution a été réalisée. Les ions inorganiques étudiés incluent les bicarbonates, les chlorures, les phosphates et les sulfates.

En présence de ces ions inorganiques, le rendement de dégradation diminue, soit avec photolyse directe ou bien avec le procédé (UV/H₂O₂), dans l'ordre suivant : sulfates > chlorures > phosphates > bicarbonates.

Sur le plan d'application, et en perspectives, l'utilisation de ces procédés sera envisagée dans le traitement des effluents aqueux provenant d'activités liées à l'élaboration et à l'utilisation de produits phytosanitaires et dans le traitement des solutions industrielles chargées en matières organiques toxiques.

Références bibliographique

Références bibliographiques

- [1] Evaluation of the influences of solution path length and additives concentrations on the solar photo-Fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis.
A. G. Trovó, W. C. Paterlini, R. F. Pupo Nogueira. *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 1577-1582.
- [2] Anodic destruction of 4-chlorophenol solution.
M. O. Azzam, M. Al-Tarazi, Y. Tahboub. *Journal of Hazardous Materials B* 75 (2000) 99-113.
- [3] The efficiency of different phenol-degrading bacteria and activated sludges in detoxification of phenolic leachates.
A. Kahru, R. Reiman, A. Rätsep. *Chemosphere* 37 (1998) 301-318.
- [4] Comparative efficiency of immobilized non-transition metal phthalocyanine photosensitizers for the visible light transformation of chlorophénols.
B. Agboola, K. I. Ozoemena, T. Nyokong. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* 248 (2006) 84-92.
- [5] Phenol and substituted phenols AOPs remediation.
O. Gimeno, M. Carbajo, F. J. Beltrán, F. Javier Rivas. *Journal of Hazardous Materials B* 119 (2005) 99-108.
- [6] Advanced oxidation of phenolic compounds.
R. Alnaizy, A. Akgerman. *Advances in Environmental Research* 4 (2000) 233-244.
- [7] Estimation of HO• radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation.
A. K. De, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee, B. K. Dutta. *Journal of Hazardous Materials B* 64 (1999) 91-104.
- [8] Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets aqueux phénolés.
Revue des sciences de l'eau 5 (1992) 555-572.
- [9] Anaerobic transformation of chlorophenols in methanogenic sludge unexposed to chlorophenols.
R. Takeuchi, Y. Suwa, T. Yamagishi, Y. Yonezawa. *Chemosphere* 41 (2000) 1457-1462.
- [10] Organisation mondiale de la santé. Environmental health criteria for chlorophenols.
Février 1987 (révisé en octobre 1987).
- [11] Hydroxyl radical reactions with 4-chlorophenol as a model for heterogeneous photocatalysis.
M. Kılıç, Z. Çınar. *Journal of Molecular Structure Theochem* 851 (2008) 263-270.

Références bibliographiques

- [12] Assessing combination treatment, enzymatic oxidation and ultrafiltration in a membrane bioreactor, for 4-chlorophenol removal: Experimental and modeling.
M.D. Murcia, M. Gomez, E. Gomez, A. Bodalo, J. L. Gomez, A.M. Hidalgo. *Journal of Membrane Science* 342 (2009) 198-207.
- [13] Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H₂O₂ Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors,
T. Zhou, Y. Li, J. Ji, F. S. Wong, X. Lu. *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 551-558.
- [14] The Removal of 4-chlorophenol and Dichloroacetic Acid in Water Using Ti-, Zr- and Ti/Zr-Pillared Bentonites as Photocatalyst.
M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat, H. Khalaf. *American Journal of Applied Sciences* 2 (2005) 1136-1140.
- [15] Enhancement of 4-chlorophenol biodegradation using glucose.
A. Tarighian, G. Hill, J. Headley, S. Pedras. *Clean Technology Environ Policy* 5 (2003) 61-65.
- [16] Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media.
O. Hamdaoui, E. Naffrechoux. *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981-987.
- [17] Biodegradation of 4-Chlorophenol by *Candida albicans* PDY-07 under Anaerobic Conditions.
W. Jianping, L. Hongmei, B. Jing, J. Yan. *Chinese. J. Chem. Eng.* 14 (2006) 790-795.
- [18] Traitement et épuration des eaux industrielles polluées.
G. Crini, P. M. Badot. Presses universitaire de Franche – Comté 2007.
- [19] Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.
M. P. Titus, V. G. Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas. *Applied Catalysis Environmental B* 47 (2004) 219-256.
- [20] Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.
Edited by Simon Parsons (2004) IWA Publishing. ISBN: 1843390175.
- [21] Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•⁻) in aqueous solution.
G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross. *J. phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 513-759.

Références bibliographiques

- [22] Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ H₂O₂, UV/TiO₂ and vis/TiO₂ comparative mechanistic and kinetic investigations. C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 130 (2000) 35-47.
- [23] Reactions of Hydroxyl Radicals with Hydrogen Peroxide at Ambient and Elevated Temperatures.
H. Christensen, K. Sehested, H. Corfitsen. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1588.
- [24] The rate constants for H atom reactions in aqueous solutions.
J. K Thomas. *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 2593-2595.
- [25] A Pulse Radiolytic Study of the Reaction OH of O₃ in Aqueous Medium.
K. Sehested, J. Holeman, E. Bjegbakke, E. J. Hart. *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4144.
- [26] Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants.
W. R. Haag, C. C. D. Yao. *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005.
- [27] Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution.
B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 14 (1985) 1041-1100.
- [28] Les procédés d'oxydation avancée (POA) pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux.
B. Legube, L. V. HOANG. Université de Poitiers – CNRS. Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement (LCEE). Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (ESIP).
- [29] Pesticide chemical oxidation.
S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garia-Calvo. *Wat. Res.* 34 (2000) 366-377.
- [30] A comparative study on oxidation of dispersed dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent.
L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul. *Wat. Res.* 35 (2001) 2129-2136.
- [31] Comparison of the efficiency of HO• radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂.
E. J. Rosenfeldt, K. G. Linden, S. Canonica, U. V. Gunten. *Wat. Res.* 40 (2006) 3695-3704.
- [32] Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light.
R. Sauleda, E. Brillas. *Applied Catalysis B. Environmental* 29 (2001) 135-145.

Références bibliographiques

[33]: Aqueous phase ozonation of chlorophénols.

C. H. Kuo, C. H. Huang. *Journal of Hazardous Materials* 41 (1995) 31- 45.

[34]: Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide.

J. Staehelin, J. Hoigne. *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 676-681.

[35] Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water.

R. Hernandezr, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones. *J. Hazard. Mat.* 92 (2002) 33-50.

[36] Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents.

J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 99 (1996) 57- 66.

[37] The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions.

F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real. *Wat. Res.* 35 (2001) 1338 - 1343.

[38] Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent.

J.B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres. *Chemosphere* 45 (2001) 85-90.

[39] Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation.

J.T. Spadaro, L. Isabelle, T. V. Rengana. *Envir. Sci. Techn.* 26 (1994) 1389-1383.

[40] Influence of some ground water and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction.

E. L. Kochany, G. Sprah, S. Harms. *Chemosphere* 30 (1995) 9-20.

[41] Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.

E. Chamarro, A. Marco, S. Esplugas. *Wat. Res.* 35 (2001) 1047-1051.

[42] Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons.

H. H. Huang, M. C. Lu, J. N. Chen, C. T. Lee. *Chemosphere* 51 (2003) 935-943.

[43] Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂.

G. L. Truong, J. De Laat, B. Legube. *Wat. Res.* 38 (2004) 2384-2394.

[44] Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling.

J. De Laat, H. Gallard. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2726-2732.

Références bibliographiques

[45] Fenton's reagent revisited.

C. Walling. *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125-131.

[46] A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III) Ion. II. Polynuclear species.

R.M. Milburn, W.C. Vosburgh. *J. Chem. Soc.* 77 (1955) 1352-1355.

[47] Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Elodie - Zawlotzki Guivarch - (24 septembre 2004) - Mémoire de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée.

[48] Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻).

J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko. *Env. Sci. Techn.* 34 (2000) 2162-2168.

[49] Radical and non-radical chemistry of the Fenton like systems in the presence of organic substrates.

F. Gozzo. *J. Mol. Catalysis. A. Chem.* 171 (2001) 1-22.

[50] Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxycomplexes in homogeneous aqueous solution.

H. Gallard, J. DE LAAT, B. Legube. *Wat. Res.* 33 (1999) 2929-2936.

[51] Pulse radiolytic studies of HO₂/O₂⁻ with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO₂/O₂⁻ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction.

J.D. Rush, B. H. J. Bielski. *J. phys. Chem.* 89 (1985) 5062-5066.

[52] Rate constant of OH with HO₂, O₂⁻ and H₂O₂⁺ from hydrogen peroxide in pulse-irradiated oxygenated water.

K. Sehested, O. L. Rasmussen, H. Fricke. *J. Phys Chem.* 72 (1968) 626- 631.

[53] Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe (II)/H₂O. Mechanisms and simulation.

H. Gallard, J. De Laat, B. Legube. *J. Chem.* (1998) 263-268.

[54]: A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.

E. Neyens, J. Baeyens. *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33-50.

[55] A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II) /H₂O₂ and Fe (III) /H₂O₂.

J. De Laat, T. G. Le, B. Legube. *Chemosphere* 55 (2004) 715-723.

Références bibliographiques

[56] Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide.

J. J. Pignatello. Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 944-951.

[57] Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent
M. Diagne, N. Oturan, M. A. Oturan. Chemosphere 66 (2007) 841-848.

[58] Kinetics and Modeling of the Fe(III)/H₂O₂ System in the Presence of Sulfate in Acidic Aqueous Solutions.

J. De Laat, T. Giang Le. Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 1811-1818.

[59] Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels.

Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, Spécialité : Géomatériaux
-Samiha Hammami- 12 Décembre 2008.

[60] Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux.

Thèse de doctorat de l'université de POITIERS. Spécialité : Chimie et Microbiologie de l'Eau -
Lê Vinh HOANG - 24 avril 2009.

[61] Photo-degradation of Chlorophenols in the aqueous solution.

M. Czaplicka. Journal of Hazardous Materials B134 (2006) 45-59.

[62] A nanosecond laser flash photolysis study of aqueous 4-chlorophenol.

A. P. Durand, R. G. Brown, D. Worrall, F. Wilkinson. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 96 (1996) 35-43.

[63] Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light.

R. Sauleda, E. Brillas. Applied Catalysis B: Environmental 29 (2001) 135-145.

[64] Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities.

J. H. Baxendal, J. A. Wilson. Trans. Faraday. Soc. 53 (1957) 344-356.

[65] A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor.

J. C. Crittenden, S. Hu, D. W. HAND, S. A. GREEN. Wat. Res. 33 (1999) 2315-2328.

[66] Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂.

J. De Laat, H. Gallard, S. Ancelin, B. Legube. Chemosphere 39 (1999) 2693-2706.

Références bibliographiques

[67] Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO₂-film electrodes.

J. Yang, J. Dai, C. Chen, J. Zhao. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 208 (2009) 66 -77.

[68] Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation.

K. Wu, Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144 (1999) 77-84.

[69] A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum.

L. Mater, E.V.C. Rosa, J. Berto, A.X.R. Corrêa, P.R. Schwingel, C.M. Radetski. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 379-386.

[70] An improved UV/Fe³⁺ process by combination with electrocatalysis for p-nitrophenol degradation.

M. Zhou, L. Lei. *Chemosphere* 63 (2006) 1032-1040.

[71] Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées.

Thèse de doctorat de l'Université de Marne-La-Vallée - Mohamed Chakib Edelahi- 17 septembre 2004.

[72] Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications

S. C. Bouafia, R. Alloune. *Revue des Energies Renouvelables ICRES- 07 Tlemcen* (2007) 163-170.

[73] Photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol over sputter deposited Ti oxide films.

J. RodrõÂguez, M. GoÂmez, S. E. Lindquistb, C.G. Granqvist. *Thin Solid Films* 360 (2000) 250-255.

[74] Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation.

D. Hufschmidt, D. Bahnemanna, J. J. Testa, C. A. Emilio, M. I. Litter. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 223-231.

[75] Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode.

Références bibliographiques

E. Brillas, B. Boye, I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, C. Arias, P. L. Cabot, C. Comninellis. *Electrochimica. Acta.* 49 (2004) 4487-4496.

[76] Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatography–mass spectrometry.

Z. Ezériskis, Z. Jusys. *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1929-1940,.

[77] Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée.

Thèse de Doctorat des universités Paris-Est et Tunis El Manar. Spécialité : Géomatériaux - Aida Kesraoui Abdessalem - 12 Décembre 2008.

[78] Photosonochemical degradation of phenol in water.

C. Wu, X. Liu, D. Wei, J. Fan, L. Wang. *Wat. Res.* 35 (2001) 3927-3933.

[79] Pulsed discharge plasma induced Fenton-like reactions for the enhancement of the degradation of 4-chlorophenol in water.

X. Hao, M. Zhou, Q. Xin, L. Lei. *Chemosphere* 66 (2007) 2185-2192.

[80] *Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals*”, ed. Philip H. Howard and William M. Meylan, Environmental Sciences Center Corporation, CRC press, Inc. 1997.

[81]: Photochemical Degradation and Mineralization of 4-Chlorophenol.

E. Ç. Çatalkaya, U. Bali, F. Şengül. *Environ. Sci & Pollut. Res.* 10 (2003) 113-120.

[82] Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study.

M. Y. Ghaly, G. Härtel, R. Mayer, R. Haseneder. *Waste Management* 21 (2001) 41- 47.

[83] Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO₂.

M. G. Kang, H. E. Han, K. J. Kim. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 125 (1999) 119-125.

[84] A kinetic study of the oxidation of phenol, o-chlorophenol and catechol by hydrogen peroxide between 298 K and 333K: the effect of pH, temperature and ratio of oxidant to substrate.

A. K De, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee. *Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 162-168.

[85] Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton’s reagent.

B. G. Kwon, D. S. Lee, N. Kang, J. Yoon. *Wat. Res.* 33 (1999) 2110-2118.

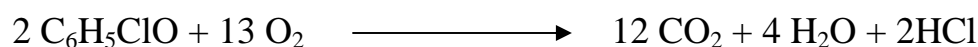
Références bibliographiques

- [86] Capability of coupled CdSe/TiO₂ for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol.
S. C. Lo, C. F. Lin, C. H. Wub, P. H. Hsieh. *Journal of Hazardous Materials B* 114 (2004) 183-190.
- [87] Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method.
N. Wang, X. Li, Y. Wang, X. Quan, G. Chen. *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 30-35.
- [88] Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light.
W. Han, W. Zhu, P. Zhang, Y. Zhang, L. Li. *Catalysis Today* 90 (2004) 319-324.
- [89] Degradation of chlorinated hydrocarbons by UV/H₂O₂: The application of experimental design and kinetic modeling approach.
P. Kralik, H. Kusic, N. Koprivanac, A. L. Bozic. *Journal of Chemical Engineering* 158 (2010) 154-166.
- [90] Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophénols.
T. Pandiyan, O. M. Rivas, J. O. Martinez, G. B. Amezcua, M. A. Martinez-Carrillo. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 146 (2002) 149-155.
- [91] Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions.
U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Z. Zainal, M. Z. Hussein. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 57-63.

Annexe

A. 1. Calcul de la DCO théorique pour une concentration de 4-Chlorophénol égale à 10 mg/l:

D'après la réaction suivante



$$\left. \begin{array}{l} \text{On a :} \quad 1 \text{ mole de } \text{C}_6\text{H}_5\text{ClO} \longrightarrow 13/2 \text{ mole d'O}_2 \\ 10 \times 10^{-3} / 128,558 \text{ moles de } \text{C}_6\text{H}_5\text{ClO} \longrightarrow n \end{array} \right\} \rightarrow n = 5,056 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Et on a : $\text{DCO}_{\text{Thé}} = n \times M$

M est la masse molaire d'O₂ → $M = 32 \text{ g/mol}$

Alors $\text{DCO}_{\text{Thé}} = 5,056 \times 10^{-4} \times 32 \rightarrow \text{DCO}_{\text{Thé}} = 16,18 \times 10^{-3} \text{ g} = 16,18 \text{ mg}$

A. 2. Calcul de la DCO théorique pour une concentration de 4-Chlorophénol égale à 20 mg/l:

$$\text{DCO}_{\text{Thé}} = 32,36 \times 10^{-3} \text{ g} = 32,36 \text{ mg}$$

A. 3. Calcul de la DCO théorique pour une concentration de 4-Chlorophénol égale à 40 mg/l:

$$\text{DCO}_{\text{Thé}} = 64,72 \times 10^{-3} \text{ g} = 64,72 \text{ mg}$$

A. 4. Calcul de la DCO théorique pour une concentration de 4-Chlorophénol égale à 60 mg/l:

$$\text{DCO}_{\text{Thé}} = 97,07 \times 10^{-3} \text{ g} = 97,07 \text{ mg}$$

Tableau. 1 : Dégradation de 4-CP par le procédé H₂O₂ seul (addition d'un seul coup).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH = 3,97, V = 300 ml, T = 24,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)
0	3,97	1,11	1,0000	0,058	32
5	3,95	1,641	1,4784	0,245	
10	3,88	1,641	1,4784	0,257	32
20	3,76	1,650	1,4865	0,259	
30	3,80	1,641	1,4784	0,260	32
45	3,96	1,644	1,4811	0,253	
75	4,06	1,692	1,5243	0,267	32
105	4,07	1,660	1,4955	0,261	
160	3,96	1,686	1,5189	0,303	32
220	4,06	1,677	1,5108	0,298	
280	4,08	1,680	1,5135	0,295	32

Tableau. 2 : Dégradation de 4-CP par le procédé H₂O₂ seul (addition d'un seul coup).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH de milieu, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	DCO (mg/l)
0	6,18	1,105	1,0000	32
5	6,39	1,172	1,0606	
10	6,45	1,163	1,0525	32
20	6,79	1,162	1,0516	
30	6,81	1,166	1,0552	32
45	6,88	1,168	1,0570	
75	7,74	1,165	1,0543	32
105	6,95	1,167	1,0561	
160	7,18	1,165	1,0543	32
220	7,25	1,180	1,0679	
280	7,86	1,162	1,0516	32

Tableau. 3 : Dégradation de 4-CP par le procédé H₂O₂ seul (addition d'un seul coup).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 3, pH = 10,14, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (244 nm)	C/C ₀	A (225 nm)	DCO (mg/l)
0	10,14	1,610	1,0000	0,685	32
5	10,23	1,610	1,0000	0,764	
10	10,23	1,607	0,99000	0,733	32
20	10,09	1,606	0,99000	0,746	
30	10,17	1,603	0,99000	0,743	32
45	10,21	1,597	0,99000	0,750	
75	10,28	1,541	0,95000	0,781	32
105	10,26	1,453	0,90000	0,780	
160	9,97	1,296	0,80000	0,828	32
220	8,66	1,153	0,71000	1,238	
280	8,60	1,086	0,67000	1,244	32

Tableau. 4 : Dégradation de 4-CP par le procédé H₂O₂ seul (addition d'un seul coup).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH = 9,94, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	pH	A (244 nm)	C/C ₀	A (225 nm)	DCO (mg/l)
0	9,94	1,204	1,0000	0,851	32
5	10,08	1,220	1,0100	0,916	
10	10,16	1,184	0,98000	0,950	32
20	10,21	1,160	0,96000	0,937	
30	10,23	1,109	0,92000	0,951	32
45	10,28	1,032	0,85000	0,981	
75	10,05	0,832	0,69000	1,097	32
105	9,82	0,706	0,58000	1,139	

160	9,38	0,350	0,29000	1,260	32
220	9,32	0,114	0,094000	1,312	
280	8,84	0,061	0,050000	1,320	32

Tableau. 5 : Dégradation de 4-CP par le procédé H₂O₂ seul (addition d'un seul coup).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 12, pH = 9,81, V = 300 ml, T = 18°C.

t (min)	pH	A (244 nm)	C/C ₀	A (225 nm)	DCO (mg/l)
0	9,81	1,161	1,0000	0,926	32
5	9,54	0,968	0,83000	1,133	
10	9,53	0,832	0,71000	1,161	32
20	9,52	0,716	0,61000	1,177	
30	9,19	0,690	0,59000	1,180	32
45	9,24	0,616	0,53000	1,216	
75	9,06	0,457	0,41000	1,267	32
105	8,70	0,296	0,25000	1,322	
160	7,77	0,129	0,11000	1,453	32
220	7,91	0,114	0,098000	1,434	
280	7,85	0,098	0,084000	1,377	32

Tableau. 6 : Dégradation de 4-CP par le procédé H₂O₂ seul (addition d'un seul coup).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 25, pH = 9,84, V = 300 ml, T = 18°C.

t (min)	pH	A (244nm)	C/C ₀	A (225 nm)	DCO (mg/l)
0	9,84	1,085	1,0000	0,811	32
5	9,58	0,876	0,80700	1,225	
10	9,58	1,055	0,97200	1,139	32
20	9,36	0,945	0,87000	1,183	
30	9,44	0,818	0,75300	1,252	32
45	9,43	0,813	0,74900	1,253	
75	9,42	0,742	0,68400	1,262	32
105	9,33	0,733	0,67500	1,278	
160	9,05	0,411	0,37800	1,381	32
220	8,31	0,298	0,27400	1,400	
280	8,18	0,248	0,22800	1,423	32

Tableau. 7 : Dégradation de 4-CP par le procédé H₂O₂ seul (addition d'un seul coup).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 50, pH = 10,24, V = 300 ml, T = 24°C.

t (min)	pH	A (244 nm)	C/C ₀	A (225 nm)	DCO (mg/l)
0	10,24	1,903	1,0000	0,811	32
5	9,78	1,896	0,99000	1,608	
10	9,83	1,889	0,99000	1,628	32
20	9,73	1,845	0,97000	1,611	

30	9,70	1,833	0,96000	1,631	32
45	9,77	1,780	0,93000	1,606	
75	9,72	1,683	0,88000	1,645	32
105	9,62	1,543	0,81000	1,621	
160	9,60	1,226	0,64000	1,722	32
220	9,32	1,017	0,53000	1,768	
280	9,12	0,936	0,49000	2,080	32

Tableau. 8 : Dégradation de 4-CP par le procédé H₂O₂ seul (addition goutte à goutte).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH = 10,04, V = 300 ml, T = 21,5°C.

t (min)	pH	A (244 nm)	C/C ₀	A (222 nm)	DCO (mg/l)
0	10,04	1,738	1,0000	0,875	36
5	10,17	1,729	0,99482	0,900	
10	10,22	1,723	0,99137	0,863	36
20	10,11	1,721	0,99022	0,879	
30	10,16	1,699	0,97756	0,895	36
45	10,12	1,687	0,97066	0,911	
75	10,24	1,632	0,93901	0,929	32
105	10,23	1,544	0,88838	0,948	
160	10,00	1,425	0,81991	0,993	32
220	9,86	1,227	0,70598	1,043	

Tableau. 9 : Dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH = 2,12, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, V = 300 ml, T = 19°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)
0	2,12	1,3780	1,0000	0,177	36
5	2,28	1,8060	1,3106	0,761	
10	2,18	1,7830	1,2939	0,719	36
20	2,15	1,7740	1,2874	0,701	
30	2,10	1,7620	1,2787	0,708	36
45	2,07	1,7640	1,2801	0,601	
75	2,06	1,7600	1,2772	0,572	36
105	2,06	1,7540	1,2729	0,625	
160	2,05	1,7450	1,2663	0,477	36
220	2,09	1,7400	1,2627	0,489	

Tableau. 10 : Dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH = 2,99, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, V = 300 ml, T = 18°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	2,99	1,261	1,0000	0.165	36
5	3,08	1,530	1,2133	0.825	
10	3,11	1,533	1,2157	0.827	36
20	3,07	1,527	1,2109	0.827	
30	3,06	1,537	1,2189	0.830	36
45	3,08	1,548	1,2276	0.831	
75	3,10	1,187	0,94132	0.666	32
105	3,08	1,169	0,92704	0.655	
160	3,10	1,013	0,80333	0.578	28
220	3,14	1,042	0,82633	0.592	

Tableau. 11 : Dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 3, pH = 4,19, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, V = 300 ml, T = 23,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)
0	4,19	1,346	1,0000	0,095	36
5	3,64	0,842	0,62000	0,596	
10	3,66	0,837	0,62000	0,578	24
20	3,70	0,828	0,61000	0,576	
30	3,74	0,807	0,60000	0,572	24
45	3,69	0,808	0,60000	0,555	
75	3,60	0,791	0,58000	0,553	24
105	3,77	0,772	0,57000	0,508	
160	4,27	0,760	0,56000	0,618	20
220	3,90	0,758	0,56000	0,600	

Tableau. 12 : Dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH = 4,08, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, V = 300 ml, T = 21,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)
0	4,08	1,483	1,0000	0,219	36
5	3,36	0,967	0,65000	0,581	
10	3,40	0,926	0,62000	0,577	24
20	3,41	0,924	0,62000	0,590	
30	3,37	0,876	0,59000	0,588	24
45	3,40	0,876	0,59000	0,576	
75	3,45	0,860	0,58000	0,611	24
105	3,47	0,858	0,58000	0,632	
160	3,47	0,843	0,57000	0,588	20
220	3,68	0,795	0,53000	0,578	

Tableau. 13 : Dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 12, pH = 4,14, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	4,14	1,505	1,0000	0,221	36
5	4,37	1,518	1,0000	0,355	
10	4,35	1,510	1,0000	0,380	36
20	4,29	1,443	0,96000	0,390	
30	4,29	1,439	0,95000	0,449	32
45	4,31	1,434	0,95000	0,475	
75	4,22	1,367	0,91000	0,516	32
105	3,97	1,056	0,70000	0,696	
160	3,92	1,047	0,69000	0,686	24
220	3,76	0,884	0,59000	0,641	

Tableau. 14 : Dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 25, pH = 3,95, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)
0	3,95	1,681	1,0000	0,215	36
5	4,08	1,711	1,0100	0,631	
10	4,02	1,587	0,93000	0,684	36
20	4,03	1,527	0,91000	0,723	
30	4,06	1,483	0,88000	0,764	32
45	4,10	1,472	0,87000	0,781	
75	3,81	1,276	0,76000	0,786	28
105	3,72	1,121	0,66000	0,689	
160	3,65	1,053	0,62000	0,772	24
220	3,64	1,042	0,62000	0,695	

Tableau. 15 : Dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition d'un seul coup).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 50, pH = 4,12, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)
0	4,12	1,543	1,0000	0,237	36
5	3,52	1,420	0,92000	0,770	
10	3,59	1,403	0,91000	0,773	32
20	3,60	1,409	0,91000	0,782	
30	3,54	1,397	0,90000	0,764	32
45	3,43	1,396	0,90000	0,776	
75	3,43	1,390	0,90000	0,785	32
105	3,58	1,340	0,87000	0,745	
160	3,43	1,306	0,84000	0,727	28
220	3,56	1,168	0,76000	0,655	

Tableau. 16 : Dégradation de 4-CP par le procédé Fenton (addition goutte à goutte).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH = 4,09, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (255 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)
0	4,09	1,6110	1,00000	0,195	32
5	3,99	1,5690	0,97393	0,218	
10	3,99	1,5650	0,97145	0,224	32
20	3,96	1,5590	0,96772	0,209	
30	3,94	1,5430	0,95779	0,217	32
45	3,93	1,5250	0,94662	0,246	
75	3,93	1,4910	0,92551	0,269	32
105	3,98	1,4810	0,91930	0,331	
160	3,93	1,4540	0,90254	0,424	32
220	3,96	1,4140	0,87772	0,408	

Tableau. 17 : Dégradation de 4-CP par le procédé UV seul.[4-CP]₀ = 20 mg/l, pH = 4,04, V = 300 ml, T = 22,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (225 nm)	DCO (mg/l)
0	4,04	1,243	1,0000	0,000	36
5	4,07	1,024	0,82000	0,291	
10	3,87	0,894	0,72000	0,388	28
20	3,81	0,746	0,60000	0,421	
30	3,75	0,652	0,52000	0,366	20
45	3,69	0,582	0,47000	0,344	
60	3,64	0,470	0,38000	0,293	12
75	3,73	0,354	0,28000	0,227	

Tableau. 18 : Dégradation de 4-CP par le procédé UV seul.[4-CP]₀ = 20 mg/l, pH de milieu, V = 300 ml, T = 22,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)	[Cl ⁻] (mol/l)
0	6,19	1,268	1,0000	0,048	36	0,0000
5	3,87	1,141	0,90000	0,306		4 × 10 ⁻⁵
10	3,85	1,012	0,80000	0,390	28	
20	4,13	0,832	0,65000	0,433		8 × 10 ⁻⁵
30	3,80	0,761	0,60000	0,414	20	
45	3,76	0,705	0,55000	0,705		12 × 10 ⁻⁵
60	3,68	0,553	0,43000	0,553	16	
75	3,47	0,446	0,35000	0,446		12 × 10 ⁻⁵

Tableau. 19: Dégradation de 4-CP par le procédé UV seul.[4-CP]₀ = 20 mg/l, pH = 10,06, V = 300 ml, T = 22 ,5°C.

t (min)	pH	A (244 nm)	C/C ₀	A (225nm)	DCO (mg/l)	[Cl ⁻] (mol/l)
0	10,06	1,579	1,0000	0,803	36	0,0000
5	10,05	0,954	0,60000	0,907		4×10^{-5}
10	10,02	0,752	0,47000	0,902	16	
20	9,80	0,621	0,39000	0,801		8×10^{-5}
30	9,60	0,555	0,35000	0,705	12	
45	7,47	0,431	0,27000	0,571		12×10^{-5}
60	7,19	0,302	0,19000	0,407	04	
75	7,02	0,183	0,11000	0,251		16×10^{-5}

Tableau. 20: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 3, pH = 4, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	4,13	1,2048	1,0000	0,01763	36,000
5	3,80	0,92417	0,76707	0,2341	
10	3,78	0,80262	0,66619	0,3234	28,000
20	3,68	0,67679	0,56174	0,3336	
30	3,63	0,44731	0,37127	0,28001	12,000
45	3,52	0,31927	0,26500	0,1933	
60	3,48	0,22544	0,18712	0,1318	4,0000
75	3,38	0,15451	0,12825	0,0734	

Tableau. 21: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH = 4,06, V = 300 ml, T = 25°C.

t (min)	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	1,422	1,0000	0,108	36
5	1,120	0,78762	0,390	
10	0,960	0,67511	0,496	28
20	0,763	0,53657	0,482	
30	0,584	0,41069	0,383	12
45	0,307	0,21589	0,189	
60	0,208	0,14627	0,131	4
75	0,147	0,10338	0,097	

Tableau. 22: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 12, pH = 3,93, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	3,93	1,2202	1,00000	0,029	36,000
5	3,64	0,77723	0,63697	0,3321	
10	3,52	0,74311	0,60901	0,3234	24,000
20	3,43	0,59372	0,48658	0,2791	
30	3,38	0,36001	0,29504	0,1928	8,0000
45	3,30	0,16600	0,13604	0,07827	
75	3,31	0,14967	0,12266	0,0588	4,0000
105	3,34	0,14169	0,11612	0,05234	

Tableau. 23: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 3, pH de milieu, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)	[Cl ⁻] (mol/l)
0	1,452	1,0000	0,202	36	0,0000
5	1,326	0,91000	0,379		2 × 10 ⁻⁵
10	1,244	0,85000	0,496	32	
20	1,014	0,70000	0,491		4 × 10 ⁻⁵
30	0,854	0,59000	0,460	24	
45	0,647	0,44000	0,389		8 × 10 ⁻⁵
60	0,417	0,29000	0,256	12	
75	0,268	0,18000	0,143		12 × 10 ⁻⁵

Tableau. 24: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH de milieu, V = 300 ml, T = 23°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)	[Cl ⁻] (mol/l)
0	6,13	1,244	1,0000	0,020	1,0000	0,0000
5	4,33	0,995	0,80000	0,293		4 × 10 ⁻⁵
10	4,05	0,848	0,68000	0,377	0,66667	
20	3,85	0,665	0,53000	0,387		8 × 10 ⁻⁵
30	3,79	0,501	0,40000	0,297	0,44444	
45	3,82	0,217	0,17000	0,123		12 × 10 ⁻⁵
60	3,83	0,112	0,09000	0,049	0,11111	
75	3,91	0,059	0,05000	0,025		16 × 10 ⁻⁵

Tableau. 25: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 12, pH de milieu, V = 300 ml, T = 20,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)	[Cl ⁻] (mol/l)
0	6,31	1,462	1,0000	0,140	36	0,0000
5	4,13	1,189	0,81000	0,388		4 × 10 ⁻⁵
10	3,88	0,965	0,66000	0,488	24	
20	3,74	0,689	0,47000	0,403		8 × 10 ⁻⁵
30	3,66	0,414	0,28000	0,252	12	
45	3,84	0,302	0,20000	0,156		12 × 10 ⁻⁵
60	3,87	0,247	0,17000	0,129	08	
75	4,12	0,169	0,11000	0,094		16 × 10 ⁻⁵

Tableau. 26: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 3, pH ≈ 10, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	A (244 nm)	C/C ₀	A (225nm)	DCO (mg/l)	[Cl ⁻]
0	1,411	1,0000	0,868	36	0,0000
5	0,717	0,51000	0,692		4 × 10 ⁻⁵
10	0,588	0,41000	0,620	16	
20	0,498	0,35000	0,497		6 × 10 ⁻⁵
30	0,381	0,27000	0,370	08	
45	0,222	0,16000	0,293		10 × 10 ⁻⁵
60	0,202	0,14000	0,178	04	
75	0,056	0,04000	0,127		14 × 10 ⁻⁵

Tableau. 27: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, pH = 10,11, V = 300 ml, T = 24°C.

t (min)	pH	A (244 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)	[Cl ⁻] (mol/l)
0	10,11	1,799	1,0000	1,056	36	0,0000
5	9,52	0,912	0,50000	1,091		4 × 10 ⁻⁵
10	8,05	0,564	0,31000	1,044	12	
20	6,86	0,374	0,21000	0,775		8 × 10 ⁻⁵
30	6,57	0,266	0,15000	0,540	04	
45	6,45	0,196	0,11000	0,325		12 × 10 ⁻⁵
60	6,65	0,108	0,06000	0,305	00	
75	6,67	0,001	0,0000	0,049		16 × 10 ⁻⁵

Tableau. 28: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 12, pH ≈ 10, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	A (244 nm)	C/C ₀	A (225nm)	DCO (mg/l)	[Cl ⁻]
0	1,601	1,0000	1,098	36	0,0000
5	0,781	0,49000	0,886		2×10^{-5}
10	0,457	0,28000	0,732	08	
20	0,252	0,16000	0,529		6×10^{-5}
30	0,149	0,093000	0,400	04	
45	0,113	0,070000	0,365		10×10^{-5}
60	0,105	0,065000	0,356	00	
75	0,092	0,057000	0,307		14×10^{-5}

Tableau. 29: Dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton.[4-CP]₀ = 20 mg/l, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, R = 3, pH = 4,09, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	4,09	1,608	1,0000	0,240	36
5	3,95	1,151	0,71579	0,634	
10	3,22	1,021	0,63600	0,587	24
20	3,02	0,811	0,50435	0,500	
30	2,84	0,637	0,39614	0,438	12
45	2,89	0,503	0,31281	0,361	
60	2,94	0,363	0,22574	0,284	08
75	2,72	0,358	0,22263	0,292	

Tableau. 30: Dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton.[4-CP]₀ = 20 mg/l, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, R = 6, pH = 4,16, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	4,16	1,511	1,0000	0,206	36
5	2,69	1,138	0,75000	0,680	
10	2,66	0,681	0,45000	0,541	16
20	2,64	0,395	0,26000	0,306	
30	2,59	0,358	0,23000	0,282	08
45	2,84	0,352	0,23296	0,279	
60	2,40	0,352	0,23296	0,272	08
75	2,36	0,350	0,23163	0,276	

Tableau. 31: Dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, R = 12, pH = 4,14, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	4,14	1,635	1,0000	0,257	36
5	2,96	1,077	0,66000	0,773	
10	2,70	0,920	0,56000	0,670	20
20	2,74	0,711	0,43000	0,475	
30	3,03	0,382	0,23000	0,281	08
45	3,05	0,286	0,17000	0,232	
60	3,06	0,267	0,16000	0,224	04
75	3,00	0,243	0,15000	0,193	

Tableau. 32: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/Fe²⁺).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, pH = 4,15, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	4,15	1,476	1,0000	0,083	36
5	2,75	1,193	0,81000	0,319	
10	2,75	1,041	0,70000	0,428	28
20	2,79	0,938	0,63000	0,500	
30	2,64	0,817	0,55000	0,500	20
45	2,73	0,710	0,48000	0,474	
60	2,72	0,602	0,41000	0,430	16
75	2,69	0,409	0,28000	0,281	

Tableau. 33: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/Fe²⁺).

[4-CP]₀ = 20 mg/l, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, pH de milieu, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	1,717	1,0000	0,282	36
5	1,700	0,99000	0,618	
10	1,540	0,89000	0,652	32
20	1,376	0,80000	0,702	
30	1,265	0,73000	0,699	28
45	1,180	0,69000	0,691	
60	1,048	0,61000	0,636	24
75	0,955	0,55000	0,601	

Tableau. 34: Dégradation de 4-CP par le procédé UV seul.[4-CP]₀ = 10 mg/l, pH de milieu, V = 300 ml, T = 25°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,86	0,792	1,0000	0,080	16
5	6,58	0,641	0,81000	0,189	
10	6,70	0,543	0,68000	0,421	12
20	5,93	0,427	0,54000	0,244	
30	5,60	0,256	0,32000	0,198	04
45	5,30	0,165	0,21000	0,102	
60	5,85	0,102	0,13000	0,058	00
75	6,32	0,074	0,093000	0,049	

Tableau. 35: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 10 mg/l, R = 6, pH de milieu, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	0,688	1,0000	0,010	16
5	0,526	0,76000	0,154	
10	0,398	0,58000	0,176	08
20	0,213	0,31000	0,118	
30	0,091	0,13000	0,037	04
45	0,072	0,10000	0,017	
60	0,042	0,060000	0,006	00
75	0,023	0,033000	0,000	

Tableau. 36: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 10 mg/l, R = 6, pH ≈ 10, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	A (244 nm)	C/C ₀	A (225nm)	DCO (mg/l)
0	0,861	1,0000	0,422	16
5	0,350	0,40000	0,450	
10	0,222	0,26000	0,367	04
20	0,108	0,12000	0,257	
30	0,077	0,09000	0,230	00
45	0,033	0,03800	0,123	
60	0,031	0,03600	0,088	
75	0,015	0,01700	0,054	

Tableau. 37: Dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton.

$[4\text{-CP}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $R = 6$, $\text{pH} = 4,12$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	4,12	0,786	1,0000	0,130	16
5	3,32	0,518	0,66000	0,307	
10	3,23	0,404	0,51000	0,249	08
20	3,12	0,372	0,47000	0,227	
30	2,96	0,352	0,45000	0,213	08
45	2,81	0,336	0,43000	0,201	
60	2,67	0,336	0,43000	0,202	08
75	2,54	0,338	0,43000	0,205	

Tableau. 38: Dégradation de 4-CP par le procédé UV seul.

$[4\text{-CP}]_0 = 40 \text{ mg/l}$, pH de milieu, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 17^\circ\text{C}$.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246 nm)	DCO (mg/l)
0	6,54	2,552	1,0000	0,157	68
5	6,23	2,512	0,98000	0,602	
10	5,51	2,236	0,87000	0,634	68
20	5,73	2,068	0,81000	0,905	
30	5,64	1,915	0,75000	0,984	68
45	4,75	1,747	0,68000	1,028	
60	5,06	1,670	0,65000	1,022	68
75	4,70	1,588	0,62000	0,946	

Tableau. 39: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).

$[4\text{-CP}]_0 = 40 \text{ mg/l}$, $R = 6$, pH de milieu, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 25,5^\circ\text{C}$.

t (min)	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	2,457	1,0000	0,496	68
5	2,356	0,96000	0,666	
10	2,157	0,88000	0,741	60
20	1,847	0,75000	0,767	
30	1,612	0,65000	0,697	44
45	1,303	0,53000	0,589	
60	0,927	0,38000	0,433	24
75	0,610	0,25000	0,298	

Tableau. 40: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 40 mg/l, R = 6, pH ≈ 10, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	A (244 nm)	C/C ₀	A (225nm)	DCO (mg/l)
0	2,998	1,0000	1,496	64
5	2,229	0,74000	1,324	
10	1,275	0,42000	0,999	28
20	0,658	0,22000	0,727	
30	0,434	0,14000	0,573	12
45	0,258	0,086000	0,382	
60	0,154	0,050000	0,262	04
75	0,130	0,040000	0,216	

Tableau. 41: Dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton.[4-CP]₀ = 40 mg/l, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, R = 6, pH = 4,01, V = 300 ml, T = 22,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	4,01	2,521	1,0000	0,184	64
5	3,25	1,147	0,45000	0,827	
10	3,25	1,006	0,40000	0,729	28
20	3,30	0,772	0,30000	0,521	
30	3,42	0,530	0,21000	0,336	16
45	3,45	0,322	0,13000	0,186	
60	3,49	0,306	0,12000	0,181	08
75	3,46	0,295	0,11000	0,173	

Tableau. 42: Dégradation de 4-CP par le procédé UV seul.[4-CP]₀ = 60 mg/l, pH de milieu, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	1,535	1,0000	0,095	96
5	1,465	0,95000	0,409	
10	1,463	0,95000	0,450	96
20	1,460	0,95000	0,500	
30	1,255	0,82000	0,518	96
45	1,107	0,72000	0,534	
60	0,975	0,63000	0,522	96
75	0,967	0,63000	0,647	

Tableau. 43: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 60 mg/l, R = 6, pH de milieu, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	7,12	3,630	1,0000	0,084	96
5	6,68	3,478	0,96000	0,558	
10	6,19	3,300	0,91000	0,776	88
20	5,30	2,736	0,75000	0,992	
30	4,49	2,544	0,70000	1,163	68
45	4,15	2,228	0,61000	1,232	
60	3,78	1,884	0,52000	1,135	48
75	3,76	1,525	0,42000	0,933	

Tableau. 44: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂).[4-CP]₀ = 60 mg/l, R = 6, pH = 9,98, V = 300 ml, T = 22°C.

t (min)	pH	A (244 nm)	C/C ₀	A (225nm)	DCO (mg/l)
0	9,98	3,256	1,0000	2,988	96
5	8,49	1,562	0,48000	3,044	
10	7,46	1,254	0,38000	2,397	36
20	6,56	1,231	0,38000	2,165	
30	5,81	1,212	0,37000	2,618	36
45	5,78	1,169	0,36000	1,983	
60	6,61	1,115	0,34000	2,780	36
75	6,59	1,073	0,33000	1,706	

Tableau. 45: Dégradation de 4-CP par le procédé photo-Fenton.[4-CP]₀ = 60 mg/l, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol/l, R = 6, pH = 4,14, V = 300 ml, T = 20,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	4,14	3,938	1,0000	0,246	96
5	3,18	1,496	0,38000	1,136	
10	3,11	1,091	0,28000	0,817	28
20	3,12	0,854	0,21000	0,945	
30	3,14	0,836	0,21000	0,611	24
45	3,18	0,617	0,15000	0,448	
60	3,19	0,480	0,12000	0,332	00
75	3,26	0,343	0,080000	0,228	

Tableau. 46: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions bicarbonates.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{HCO}_3^-] = 1 \text{ g/l}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 17^\circ\text{C}$.

t (min)	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	1,752	1,0000	0,293	36
5	1,698	0,96918	0,617	
10	1,628	0,92922	0,680	32
20	1,535	0,87614	0,735	
30	1,511	0,86244	0,790	28
45	1,370	0,78196	0,794	
60	1,317	0,75171	1,003	24
75	1,205	0,68779	0,944	

Tableau. 47: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions bicarbonates.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{HCO}_3^-] = 0,75 \text{ g/l}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 19,5^\circ\text{C}$.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,37	1,255	1,0000	0,274	32
5	8,25	1,194	0,95139	0,561	
10	8,14	1,082	0,86215	0,636	28
20	8,16	0,959	0,76414	0,682	
30	8,20	0,874	0,69641	0,710	20
45	8,30	0,794	0,63267	0,695	
60	8,40	0,722	0,57530	0,676	16
75	8,47	0,622	0,49562	0,660	

Tableau. 48: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions bicarbonates.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{HCO}_3^-] = 0,5 \text{ g/l}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 17^\circ\text{C}$.

t (min)	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	1,247	1,0000	0,186	32
5	1,201	0,96311	0,508	
10	1,124	0,90136	0,556	28
20	1,024	0,82117	0,585	
30	0,951	0,76263	0,587	24
45	0,861	0,69046	0,574	
60	0,791	0,63432	0,541	20
75	0,692	0,55493	0,485	

Tableau. 49: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions bicarbonates.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{HCO}_3^-] = 0,25\text{g/l}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 21^\circ\text{C}$.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,28	1,731	1,00000	0,169	32
5	7,82	1,688	0,97516	0,348	
10	7,69	1,633	0,94339	0,413	28
20	7,69	1,497	0,86482	0,469	
30	7,74	1,425	0,82322	0,476	28
45	7,85	1,288	0,74408	0,473	
60	7,91	1,189	0,68689	0,500	20
75	7,99	1,114	0,64356	0,354	

Tableau. 50: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions bicarbonates.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $R = 6$, $[\text{HCO}_3^-] = 1\text{g/l}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 21^\circ\text{C}$.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,36	1,256	1,0000	0,199	32
5	8,21	1,189	0,94666	0,451	
10	8,09	1,021	0,81290	0,444	28
20	8,07	0,852	0,67834	0,432	
30	8,10	0,707	0,56290	0,394	20
45	8,23	0,443	0,35271	0,277	
60	8,32	0,263	0,20939	0,165	08
75	8,42	0,162	0,12898	0,084	

Tableau. 51: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions bicarbonates.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $R = 6$, $[\text{HCO}_3^-] = 0,75\text{g/l}$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 21^\circ\text{C}$.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,38	1,209	1,0000	0,131	32
5	8,11	1,090	0,90157	0,346	
10	8,04	0,943	0,77998	0,372	20
20	7,96	0,753	0,62283	0,361	
30	7,96	0,622	0,51447	0,324	08
45	8,08	0,420	0,34739	0,218	
60	8,19	0,167	0,13813	0,072	00
75	8,35	0,056	0,046319	0,000	

Tableau. 52: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions bicarbonates.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [HCO₃⁻] = 0,5g/l, V = 300 ml, T = 22°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,49	1,419	1,0000	0,268	36
5	8,25	1,337	0,94221	0,498	
10	8,02	1,207	0,85060	0,528	28
20	7,70	0,980	0,69063	0,540	
30	7,79	0,809	0,57012	0,485	20
45	8,30	0,567	0,39958	0,353	
60	8,35	0,310	0,21846	0,191	12
75	8,20	0,201	0,14165	0,130	

Tableau. 53: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions bicarbonates.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [HCO₃⁻] = 0,25g/l, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,41	1,465	1,0000	0,259	32
5	7,89	1,305	0,89078	0,421	
10	7,66	1,128	0,76997	0,473	24
20	7,59	0,951	0,64915	0,504	
30	7,60	0,773	0,52765	0,469	16
45	7,71	0,510	0,34812	0,340	
60	7,61	0,302	0,20614	0,199	08
75	7,66	0,201	0,13720	0,120	

Tableau. 54: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions chlorures.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, [Cl⁻] = 1g/l, V = 300 ml, T = 19°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,51	1,287	1,00000	0,000	36
5	5,40	1,161	0,90210	0,536	
10	4,54	1,080	0,83916	0,570	32
20	4,04	0,934	0,72572	0,459	
30	3,05	0,868	0,67444	0,403	24
45	3,86	0,754	0,58586	0,392	
60	3,80	0,654	0,50816	0,348	16
75	3,68	0,439	0,34110	0,215	

Tableau. 55: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions chlorures.[4-CP]₀ = 20 mg/l, [Cl⁻] = 0,75g/l, V = 300 ml, T = 16,4°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,43	1,299	1,0000	0,000	32
5	4,83	1,147	0,88299	0,500	
10	4,31	1,081	0,83218	0,506	24
20	4,04	0,938	0,72209	0,349	
30	3,92	0,844	0,64973	0,333	20
45	3,75	0,726	0,55889	0,345	
60	3,71	0,609	0,46882	0,302	12
75	3,63	0,442	0,34026	0,218	

Tableau. 56: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions chlorures.[4-CP]₀ = 20 mg/l, [Cl⁻] = 0,5g/l, V = 300 ml, T = 16,4°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,40	1,274	1,0000	0,000	32
5	4,38	1,138	0,89325	0,497	
10	4,15	1,058	0,83046	0,486	28
20	3,88	0,916	0,71900	0,378	
30	3,83	0,826	0,64835	0,373	20
45	3,75	0,732	0,57457	0,371	
60	3,68	0,625	0,49058	0,336	16
75	3,60	0,483	0,37912	0,247	

Tableau. 57: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions chlorures.[4-CP]₀ = 20 mg/l, [Cl⁻] = 0,25g/l, V = 300 ml, T = 18,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	7,38	1,251	1,0000	0,000	32
5	4,86	1,119	0,89448	0,343	
10	4,23	1,097	0,87690	0,382	28
20	3,89	0,885	0,70743	0,300	
30	3,88	0,865	0,69145	0,419	20
45	3,74	0,680	0,54357	0,349	
60	3,69	0,596	0,47642	0,326	12
75	3,65	0,589	0,47082	0,370	

Tableau. 58: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions chlorures.[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [Cl⁻] = 1g/l, V = 300 ml, T = 19,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	7,28	1,232	1,0000	0,000	32
5	4,46	1,115	0,90503	0,367	
10	4,04	0,919	0,74594	0,307	24
20	3,80	0,873	0,70860	0,410	
30	3,67	0,582	0,47240	0,294	12
45	3,54	0,285	0,23133	0,143	
60	3,51	0,074	0,060065	0,016	04
75	3,52	0,000	0,0000	0,000	

Tableau. 59: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions chlorures.[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [Cl⁻] = 0,75g/l, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,62	1,238	1,0000	0,000	32
5	6,10	1,038	0,83845	0,298	
10	4,20	0,894	0,72213	0,287	24
20	3,97	0,709	0,57270	0,322	
30	3,78	0,543	0,43861	0,299	16
45	3,69	0,228	0,18417	0,128	
60	3,65	0,020	0,016155	0,000	04
75	3,69	0,000	0,0000	0,000	

Tableau. 60: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions chlorures.[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [Cl⁻] = 0,5g/l, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,24	1,234	1,0000	0,000	32
5	4,26	1,063	0,86143	0,327	
10	3,98	0,923	0,74797	0,275	24
20	3,75	0,681	0,55186	0,306	
30	3,63	0,491	0,39789	0,267	12
45	3,50	0,182	0,14749	0,100	
60	3,52	0,003	0,0024311	0,000	00
75	3,46	0,000	0,0000	0,000	

Tableau. 61: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions chlorures.[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [Cl⁻] = 0,25g/l, V = 300 ml, T = 18,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,77	1,314	1,0000	0,005	32
5	4,27	1,144	0,87062	0,332	
10	3,92	0,979	0,74505	0,339	24
20	3,76	0,793	0,60350	0,377	
30	3,67	0,613	0,46651	0,340	16
45	3,50	0,307	0,23364	0,180	
60	3,49	0,099	0,075342	0,052	00
75	3,43	0,059	0,044901	0,022	

Tableau. 62: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions phosphates.[4-CP]₀ = 20 mg/l, [H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻] = 1g/l, pH = 8,20, V = 300 ml, T = 24°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,20	1,478	1,0000	0,022	36
5	7,96	1,381	0,93437	0,299	
10	7,92	1,313	0,88836	0,382	32
20	7,87	1,224	0,82815	0,443	
30	7,86	1,185	0,80176	0,465	28
45	7,82	1,120	0,75778	0,467	
60	7,79	1,061	0,71786	0,453	24
75	7,68	1,005	0,67997	0,425	

Tableau. 63: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions phosphates.[4-CP]₀ = 20 mg/l, [H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻] = 1g/l, pH = 6,95, V = 300 ml, T = 22°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,95	1,569	1,0000	0,025	36
5	6,93	1,468	0,93563	0,265	
10	6,92	1,377	0,87763	0,367	32
20	6,95	1,285	0,81899	0,457	
30	6,92	1,225	0,78075	0,485	28
45	6,92	1,184	0,75462	0,506	
60	6,93	1,140	0,72658	0,496	28
75	6,92	1,062	0,69686	0,470	

Tableau. 64: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions phosphates.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}] = 0,75\text{g/l}$, $\text{pH} = 8,24$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 18^\circ\text{C}$.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,24	1,423	1,0000	0,095	36
5	7,11	1,327	0,93254	0,338	
10	7,86	1,231	0,86507	0,432	32
20	7,87	1,144	0,80394	0,500	
30	7,86	1,073	0,75404	0,515	28
45	7,84	1,007	0,70766	0,514	
60	7,86	0,902	0,63387	0,474	24
75	7,80	0,746	0,52424	0,376	

Tableau. 65: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions phosphates.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}] = 0,5\text{g/l}$, $\text{pH} = 8,18$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 24^\circ\text{C}$.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,18	1,175	1,00000	0,018	36
5	7,96	1,062	0,90383	0,254	
10	7,93	1,029	0,87574	0,320	32
20	7,87	0,915	0,77872	0,367	
30	7,79	0,844	0,71830	0,377	28
45	7,76	0,756	0,64340	0,365	
60	7,72	0,668	0,56851	0,332	20
75	7,69	0,565	0,47234	0,289	

Tableau. 66: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions phosphates.

$[4\text{-CP}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}] = 0,25\text{g/l}$, $\text{pH} = 8,28$, $V = 300 \text{ ml}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,28	1,172	1,0000	0,021	36
5	7,64	1,127	0,96160	0,319	
10	7,57	1,058	0,90273	0,376	32
20	7,49	0,931	0,79437	0,402	
30	7,46	0,869	0,74147	0,404	28
45	7,39	0,720	0,61433	0,361	
60	7,37	0,654	0,55802	0,340	20
75	7,39	0,505	0,43089	0,270	

Tableau. 67: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions phosphates.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻] = 1g/l, pH = 8,19, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,19	1,487	1,0000	0,045	36
5	7,90	1,316	0,88500	0,269	
10	7,88	1,201	0,80767	0,324	28
20	7,84	1,051	0,70679	0,339	
30	7,79	0,940	0,63215	0,320	24
45	7,76	0,807	0,54270	0,262	
60	7,74	0,709	0,47680	0,209	16
75	7,73	0,618	0,41560	0,149	

Tableau. 68: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions phosphates.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻] = 1g/l, pH = 6,86, V = 300 ml, T = 18°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,86	1,492	1,0000	0,000	36
5	6,84	1,354	0,90751	0,205	
10	6,84	1,214	0,81367	0,273	32
20	6,82	1,075	0,72051	0,310	
30	6,82	1,047	0,70174	0,307	28
45	6,83	0,888	0,59517	0,262	
60	6,83	0,772	0,51743	0,206	20
75	6,82	0,685	0,45912	0,153	

Tableau. 69: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions phosphates.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, [H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻] = 0,75g/l, pH = 8,12, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,12	1,391	1,0000	0,051	36
5	7,94	1,245	0,89504	0,288	
10	7,89	1,140	0,81955	0,334	28
20	7,83	0,960	0,69015	0,342	
30	7,79	0,837	0,60173	0,311	24
45	7,73	0,727	0,52265	0,253	
60	7,71	0,622	0,44716	0,215	16
75	7,69	0,555	0,39827	0,160	

Tableau. 70: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions phosphates.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, [H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻] = 0,5g/l, pH = 8,13, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,13	1,230	1,0000	0,019	36
5	7,92	1,218	0,99024	0,315	
10	7,86	1,090	0,88618	0,375	32
20	7,81	0,926	0,75285	0,387	
30	7,75	0,797	0,64797	0,360	24
45	7,67	0,626	0,50894	0,284	
60	7,63	0,502	0,40813	0,204	16
75	7,60	0,377	0,30650	0,125	

Tableau. 71: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions phosphates.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, [H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻] = 0,25g/l, pH = 8,12, V = 300 ml, T = 18°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	8,12	1,238	1,0000	0,042	36
5	7,76	1,089	0,87964	0,253	
10	7,66	0,946	0,76414	0,302	28
20	7,62	0,768	0,62036	0,324	
30	7,47	0,636	0,51373	0,296	20
45	7,38	0,431	0,34814	0,194	
60	7,37	0,269	0,21729	0,090	08
75	7,31	0,180	0,14540	0,026	

Tableau. 72: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions sulfates.

[4-CP]₀ = 20 mg/l, [SO₄²⁻] = 1g/l, V = 300 ml, T = 17,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	7,26	1,140	1,0000	0,000	32
5	4,88	0,993	0,87105	0,215	
10	4,22	0,881	0,77281	0,320	24
20	3,60	0,726	0,63684	0,375	
30	3,97	0,645	0,56579	0,360	16
45	3,95	0,561	0,49211	0,331	
60	3,94	0,440	0,38596	0,273	12
75	3,80	0,315	0,27632	0,199	

Tableau. 73: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions sulfates.[4-CP]₀ = 20 mg/l, [SO₄²⁻] = 0,75g/l, V = 300 ml, T = 18°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,43	1,150	1,0000	0,000	36
5	4,42	1,016	0,88348	0,218	
10	4,12	0,848	0,73739	0,260	28
20	4,02	0,776	0,67478	0,361	
30	3,92	0,647	0,56261	0,318	20
45	3,88	0,599	0,52087	0,333	
60	3,83	0,445	0,38696	0,257	12
75	3,76	0,336	0,29217	0,219	

Tableau. 74: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions sulfates.[4-CP]₀ = 20 mg/l, [SO₄²⁻] = 0,5g/l, V = 300 ml, T = 18°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,42	1,120	1,0000	0,000	32
5	4,43	1,026	0,91607	0,238	
10	4,22	0,879	0,78482	0,288	24
20	4,02	0,790	0,70536	0,400	
30	3,95	0,662	0,59107	0,344	20
45	3,88	0,619	0,55268	0,345	
60	3,82	0,479	0,42768	0,272	12
75	3,76	0,439	0,39196	0,277	

Tableau. 75: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) en présence des ions sulfates.[4-CP]₀ = 20 mg/l, [SO₄²⁻] = 0,25g/l, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,80	1,112	1,0000	0,000	36
5	4,28	0,927	0,83363	0,161	
10	4,05	0,803	0,72212	0,245	28
20	3,96	0,677	0,60881	0,287	
30	3,89	0,604	0,54317	0,284	20
45	3,82	0,487	0,43795	0,261	
60	3,78	0,386	0,34712	0,220	12
75	3,74	0,200	0,17986	0,127	

Tableau. 76: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions sulfates.[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [SO₄²⁻] = 1g/l, V = 300 ml, T = 19,5°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,29	1,087	1,0000	0,000	32
5	4,66	0,854	0,78565	0,214	
10	4,12	0,730	0,67157	0,258	20
20	3,99	0,538	0,49494	0,250	
30	3,80	0,332	0,30543	0,180	12
45	3,70	0,097	0,089236	0,022	
60	3,74	0,063	0,057958	0,000	00
75	3,77	0,060	0,055198	0,000	

Tableau. 77: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions sulfates.[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [SO₄²⁻] = 0,75g/l, V = 300 ml, T = 20°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,66	1,054	1,0000	0,000	32
5	4,33	0,734	0,69639	0,192	
10	4,11	0,609	0,57780	0,258	20
20	3,95	0,410	0,38899	0,214	
30	3,83	0,201	0,19070	0,101	04
45	3,76	0,000	0,0000	0,000	
60	3,82	0,000	0,0000	0,000	00
75	3,87	0,000	0,0000	0,000	

Tableau. 78: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions sulfates.[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [SO₄²⁻] = 0,5g/l, V = 300 ml, T = 22°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,59	1,159	1,0000	0,023	32
5	4,11	0,614	0,52977	0,368	
10	3,89	0,480	0,41415	0,300	16
20	3,72	0,281	0,24245	0,163	
30	3,73	0,126	0,10871	0,060	04
45	3,88	0,061	0,052632	0,020	
60	4,04	0,010	0,0086281	0,000	00
75	4,03	0,000	0,0000	0,000	

Tableau. 79: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV/H₂O₂) en présence des ions sulfates.[4-CP]₀ = 20 mg/l, R = 6, [SO₄²⁻] = 0,25g/l, V = 300 ml, T = 22°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	6,41	1,037	1,00000	0,000	32
5	4,37	0,866	0,83510	0,180	
10	4,03	0,662	0,63838	0,235	20
20	3,92	0,467	0,45034	0,215	
30	3,76	0,313	0,30183	0,174	12
45	3,67	0,122	0,11765	0,040	
60	3,68	0,091	0,087753	0,023	04
75	3,71	0,064	0,061716	0,013	

Tableau. 80: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) dans l'eau minérale (N°1).[4-CP]₀ = 20 mg/l, V = 300 ml, T = 17°C.

t (min)	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	2,298	1,0000	0,079	36
5	2,182	0,94952	0,486	
10	2,095	0,91166	0,499	36
20	1,952	0,84943	0,535	
30	1,867	0,81245	0,589	36
45	1,793	0,78024	0,635	
60	1,758	0,76501	0,662	36

Tableau. 81: Dégradation de 4-CP par le procédé (UV seul) dans l'eau minérale (N°2).[4-CP]₀ = 20 mg/l, V = 300 ml, T = 25°C.

t (min)	pH	A (225 nm)	C/C ₀	A (246nm)	DCO (mg/l)
0	7,85	1,127	1,0000	0,148	36
5	7,72	1,027	0,91127	0,385	
10	7,66	0,938	0,83230	0,374	36
20	7,76	0,886	0,78616	0,434	
30	7,83	0,857	0,76043	0,478	36
45	7,85	0,834	0,74002	0,507	
60	7,80	0,804	0,71340	0,513	36

الخلاصة:

يكرس هذا البحث لدراسة مدى انطباق عمليات الأكسدة المتقدمة لمعالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية. في هذه الدراسة، أثبتنا بان حركية التدهور وتمعدن 4-Chlorophénol يمكن ان تزداد بسرعة كبيرة، خلال بتغيير المعلمات التجريبية المختلفة (درجة الحموضة، النسبة "R"، وتركيز الملوثات...). وقد توصلنا خلال هذا العمل أن الثوابت الحركية للأكسدة الهيدروكسيلية ل 4-Chlorophénol من درجة 10^{-2} دقيقة⁻¹. تحديد المنتجات الثانوية الناتجة عن الأكسدة مكننا من دراسة تمعدن 4-كلوروفنول. أظهر التحليل بواسطة جهاز التحليل الطيفي و DCO بان نسبة التمدن بلغت 100 % بطريقة UV/H₂O₂ مضيفا المعادن.

كلمات البحث : عمليات الأكسدة المتقدمة، 4-كلوروفنول، معالجة المياه، وجذور الهيدروكسيل.

Résumé :

Ce mémoire est consacré à l'étude de l'applicabilité des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par des polluants organiques.

Dans cette étude, nous avons mis en évidence que la cinétique de dégradation et les rendements de minéralisation de 4-Chlorophénol pouvaient être significativement augmentés, par variation des différents paramètres expérimentaux (pH, le rapport R, la concentration du polluant...). Nous avons également déterminé au cours de ce travail que les constantes cinétiques d'oxydation par les radicaux hydroxyles de 4-CP était de l'ordre de 10^{-2} min^{-1} . L'identification des sous-produits d'oxydation a permis d'étudier la minéralisation du 4-CP. Les analyses par spectrophotométrie et la DCO ont démontré que les taux de minéralisation atteignent 100 % par le procédé UV/H₂O₂ en ajoutant les sels minéraux.

Mots-clés : Procédés d'oxydations avancée, 4-Chlorophénol, traitement des eaux, radicaux hydroxyles.

Abstract:

This thesis is devoted to the study of the applicability of advanced oxidation processes for treating water contaminated by organic pollutants.

In this study, we demonstrated that the kinetics of degradation and mineralization yields of 4-Chlorophenol could be significantly increased, by varying various experimental parameters (pH, the ratio R, the pollutant concentration ...). We also determined during this work that the kinetic constants of hydroxyl radical oxidation of 4-CP was in the order of 10^{-2} min^{-1} . The identification of by-products of oxidation was used to study the mineralization of 4-CP. The analysis by spectrophotometry and COD showed that the mineralization rate reached 100% by the method UV/H₂O₂ adding minerals.

Keywords: Advanced oxidation processes, 4-Chlorophenol, water treatment, hydroxyl radicals.