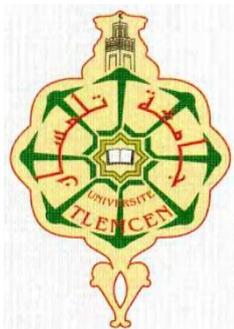


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD

-Tlemcen-

Faculté des sciences

Département de chimie



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

Mémoire de :

MAGISTER

En chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement



**ELIMINATION DU BISPHENOL-A PAR DES PROCÉDES
D'OXYDATION AVANCÉE**

Présenté par :

M^{elle} GUETTAIA Djalila

Soutenue le : / /2010

Devant le jury composé de :

Présidente :

M^{me} Leila Chérif

Professeur à l'université de Tlemcen

Examineurs :

M^{me} Sofia Kara Slimane

Maître de Conférences à l'université de Tlemcen

M^f Omar Abderrahim

Maître de Conférences à l'université de Tlemcen

Rapporteur :

M^{me} Malika Mokhtari

Professeur à l'université de Tlemcen

A mes parents,

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mes aimables sœurs et frères

Au petit Abdélkader Yacine

En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel

A toute ma grande famille

A tous ceux qui me sont chers

A la mémoire de feu professeur Yakouta-Nour Aïcha

A toi

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement <<L.C.I.E >> de l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je prie Madame M. Mokhtari, 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 précieux conseils qu'elle m'a prodigués. Elle n'a jamais ménagé son temps pour que ce travail puisse aboutir. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec elle.

Mes plus vifs remerciements vont à Madame L. Chérif, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le Jury de ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame S. Kara Slimane et Monsieur O. Abderrahim, Maîtres de Conférences, à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur D. Chaabane Sari, directeur du laboratoire LAPRONA, pour m'avoir autorisé à analyser tous les échantillons de ce travail sur le spectrophotomètre UV-Visible de son laboratoire.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur R. Bachir pour m'avoir permis de réaliser les spectres UV présentés dans ce mémoire.

En fin je remercie tous les enseignants ainsi que tous mes collègues du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, qui ont contribué par la bonne ambiance et leur dynamisme au plaisir que j'ai eu à venir chaque matin au laboratoire.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	6
LISTE DES TABLEAUX	10
LISTE DES ABBRÉVIATIONS	13
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	15

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.INTRODUCTION	18
II.GENERALITES SUR LES PHENOLS	19
II.1 Définitions	19
II.2 Nomenclature.....	19
II.3 Origine	19
II.4 Spectroscopie UV-Visible	20
II.5 Oxydation.....	20
II.6 Toxicité	21
III. BISPHENOL-A (BPA)	21
III.1Définition.....	21
III.2 Caractéristiques chimiques.....	22
III.3 Utilisation	23
III.3.1Historique	23
III.3.2 Les polycarbonates	23
III.3.3Les résines époxy.....	25
III.4 Toxicité et écotoxicité du Bisphénol-A	26
III.5 Impacts de BPA.....	28
III.6 Exposition des bébés et des nourrissons au bisphénol A	31
III.7 Bisphénol A et biberons : ou en est-on ?.....	32
III.8 Conseils pratiques : comment éviter l'exposition au BPA ?	32
IV. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE.....	33
IV.1 Introduction	33

IV.2 Les POA : définition et principes de base	34
V.3 Les radicaux hydroxyles	35
IV.3.1 Réactivité des radicaux hydroxyles	35
IV.3.2 Cinétique de réaction des radicaux ·OH.....	36
IV.3.3 Réactions parasites	38
IV.3.4 Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA.....	38
IV.3.5 Mécanismes de dégradation	39
IV.4 Production des radicaux hydroxyles ·OH : Procédés d'oxydation avancée.....	40
IV.4.1 Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).....	40
IV.4.2 Procédé d'ozonation	46
IV.4.3 Procédé photochimique homogène UV	47
IV.4.4 Photocatalyse hétérogène	50
IV.4.5 Procédé d'oxydation avancée électrochimique	52
IV.4.6 Procédés sonochimiques.....	56
IV.4.7 Sono- électro-Fenton : couplage avec la sonolyse	59
IV.5 Comparaison des POA	60
V. CONCLUSION	62

CHAPITRE II : PROCÉDES EXPERIMENTAUX ET METHODES ANALYTIQUES

I. PRODUITS CHIMIQUES	65
II. LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	66
II.1 Montage utilis	66
II.2 Techniques analytiques.....	68
II.2.1 Spectroscopie UV – visible.....	68
II.2.2 Analyse chromatographique Par HPLC	68
II.2.3 Mesure de la DCO (demande chimique en oxygène)	70
II.3 Mesure du pH	72

CHAPITRE III : TRAITEMENT DU BISPHENOL-A PAR DES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

I. INTRODUCTION	74
II. TRAITEMENT DU BISPHENOL-A PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE	76
II.1 Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [BPA]$ (la quantité de H_2O_2).....	76
II.2 Effet du Ph	77
II.3 L'ajout du peroxyde d'hydrogène goutte à goutte	78
III. TRAITEMENT DU BISPHENOL-A PAR LE PROCÉDE FENTON(Fe^{2+}/H_2O_2).....	80
III.1 Effet du pH	80
III.2 Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [BPA]$	81
III.3 L'ajout du peroxyde d'hydrogène goutte à goutte	82
IV. TRAITEMENT DU BISPHENOL-A PAR COUPLAGE UV/ H_2O_2	83
IV.1 Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [BPA]$	84
IV.2 Effet du pH.....	86
IV.3 Effet de la concentration initiale en BPA	88
IV.4 Variation du pH en fonction du temps	90
IV.5 Formation de la Benzoquinone	91
IV.6 L'ajout du peroxyde d'hydrogène goutte à goutte	92
V. TRAITEMENT DU BISPHENOL-A PAR COUPLAGE UV/ H_2O_2/Fe^{2+}	94
V.1 Effet du pH	94
V.2 Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [BPA]$	95
V.3 Effet de la concentration initiale en BPA.....	98
V.4 Variation du pH en fonction du temps.....	100
V.5 Formation de la Benzoquinone.....	101
V.6 L'ajout du peroxyde d'hydrogène goutte à goutte	102
V.7 Traitement du bisphénol-A par UV et UV/ Fe^{2+}	104
VI. IDENTIFICATION DES PRODUITS INTERMÉDIAIRES	106
VI.1 Mécanisme de dégradation	106
VI.2 Identification	106
VII. CONCLUSION	108

**CHAPITRE IV : COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PROCEDES
D'OXYDATION AVANCEE ET TRAITEMENT DU BISPHENOL-A EN PRESENCE
DE SELS**

I.INTRODUCTION	110
II.COMPARAISON ENTRE TOUS LES PROCEDES POUR LE TRAITEMENT DU BPA.	110
II.1 Concentration initiale en BPA =10mg/L	110
II.2 Concentration initiale en BPA =20mg/L.....	111
II.3 Concentration initiale en BPA =30mg/L.....	113
II.4 Concentration initiale en BPA =40mg/L.....	113
III. DEGRADATION DU BPA DANS UNE EAU MINERALE	115
III.1 Oxydation du BPA par le procédé UV/H ₂ O ₂	116
III.1.1 L'effet des bicarbonates (NaHCO ₃).....	117
III.1.2 L'effet des sulfates (Na ₂ SO ₄).....	121
III.1.3 L'effet des chlorures (NaCl)	123
III.1.4 L'effet des phosphates PO ₄ ²⁻ /PO ₄ ⁻	124
IV. CONCLUSION.....	126
CONCLUSION GENERALE.....	129
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	132
ANNEXES	137

LISTE DES FIGURES

**CHAPITRE IV : COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PROCÉDES
D'OXYDATION AVANCÉE ET TRAITEMENT DU BISPHENOL-A EN PRESENCE
DE SELS**

Figure IV-1 : Comparaison entre les procédés H₂O₂/UV et H₂O₂/UV/Fe²⁺, UV/Fe²⁺ et UV ([BPA]₀ =10 mg/L) í .110

Figure IV-2 : Comparaison entre les procédés H₂O₂/UV et H₂O₂/UV/Fe²⁺, UV/Fe²⁺ et UV ([BPA]₀ =20 mg/L) í .112

Figure IV-3 : Comparaison entre les procédés H₂O₂/UV et H₂O₂/UV/Fe²⁺, UV/Fe²⁺ et UV ([BPA]₀ =30 mg/L) í ..113

Figure IV-4 : Comparaison entre les procédés H₂O₂/UV et H₂O₂/UV/Fe²⁺, UV/Fe²⁺ et UV ([BPA]₀ =40 mg/L) í .114

Figure IV-5 : oxydation du BPA par le couplage UV/ H₂O₂ dans les eaux minérales í í .116

Figure IV-6 ; Effet de la concentration des bicarbonates sur la dégradation de BPA par UV/H₂O₂ í .119

Figure IV-7 : Effet de la concentration des bicarbonates, sur le rendement de la dégradation de BPA í ...119

Figure IV-8: Effet de la concentration initiale en BPA sur la dégradation de BPA par UV/H₂O₂ en présence de 1g/L de NaHCO₃ í .120

Figure IV-9: Effet de la concentration des sulfates sur la dégradation de BPA par UV/H₂O₂ í .122

Figure IV-10 : Effet de la concentration des sulfates, sur le rendement de la dégradation de BPA í .122

Figure IV-11: Effet de la concentration des chlorures sur la dégradation de BPA par UV/H₂O₂ í124

Figure IV-12 : Effet de la concentration des phosphates sur la dégradation de BPA par UV/H₂O₂ í .125

*LISTE DES
TABLEAUX*

Liste des tableaux

Tableau 1 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques	..35
Tableau 2 : Mode d'action du radical OH sur les composés organiques et minéraux (étapes initiales)	.36
Tableau 3: Constantes cinétiques de réaction des radicaux HO sur des composés aliphatiques dérivés du méthane CH ₃ R37
Tableau 4 : Réaction d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H ₂ O ₂ catalysée par Fe ^{II} / Fe ^{III}42
Tableau 5 : comparaison des procédés d'oxydation avancée	..60
Tableau 6 : Fournisseurs et pureté des réactifs utilisés65
Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques du bisphénol-A	66
Tableau 8 : Effet du rapport [H ₂ O ₂]/[BPA] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus lors de l'oxydation du BPA par le peroxyde d'hydrogène [BPA]=20 mg/L	76
Tableau 9 : Effet du pH sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus lors de l'oxydation du BPA par le peroxyde d'hydrogène	..78
Tableau 10 : Comparaison des rendements de dégradation et de taux d'abattement de DCO obtenus lors de l'oxydation du BPA par le peroxyde d'hydrogène additionné d'un seul coup et goutte à goutte	...79
Tableau 11 : Effet du pH sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé Fenton80
Tableau 12 : Effet du rapport [H ₂ O ₂]/[BPA] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé Fenton	.82
Tableau 13 : Comparaison des rendements de dégradation et de taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé fenton en additionnant le peroxyde d'hydrogène d'un seul coup et goutte à goutte	...83
Tableau 14 : Effet de rapport [H ₂ O ₂]/[BPA] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV/H ₂ O ₂84
Tableau15 : Effet du pH sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé UV/H ₂ O ₂	.86
Tableau 16 : Effet de la concentration initiale en BPA sur la dégradation et le taux d'abattement de la DCO par le procédé UV/H ₂ O ₂	..89

Tableau 34 : Effet de la concentration des phosphates sur les rendements de dégradation et le taux d'abattement de la DCO par le procédé H₂O₂/UV *í í í í í í í í í í í í*125

Liste des abréviations

BPA : Bisphénol-A

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance

DBO : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

DCO₀ : Demande chimique en oxygène à l'instant t=0

t : Temps

k : Constante de vitesse d'oxydation

k_{obs} : Constante de vitesse d'oxydation observée

k_{app} : Constante de vitesse d'oxydation apparente

mL : Millilitre

min : Minute

C : Concentration

C₀ : Concentration initiale

POA : Procédé d'oxydation avancée

s : seconde

T : Température (°C)

UV : Ultra Violet

R : rapport [BPA]/[H₂O₂]

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

Le bisphénol A (BPA) est un produit chimique qui est généralement associé à d'autres composés pour la fabrication de plastiques et de résines. Il est employé dans la fabrication de ces matériaux depuis de nombreuses années. Le BPA est également connu sous sa dénomination chimique, le 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane. Le BPA est utilisé dans le polycarbonate, un type de plastique rigide et transparent. Le polycarbonate est utilisé dans de nombreux récipients alimentaires, tels que les bonbonnes réutilisables, les biberons, la vaisselle (assiettes et tasses) et les récipients de conservation. Des résidus de BPA sont également présents dans les résines époxy utilisées pour former une couche de protection intérieure dans les cannettes et les cuves contenant des boissons et des aliments. Comme dans d'autres pays (Etats-Unis, Japon), le BPA est autorisé dans l'Union européenne pour son utilisation dans les matériaux en contact avec les aliments.

Le Bisphenol A (BPA) agit comme un perturbateur endocrinien et est impliqué dans des affections aussi variées que les problèmes de reproduction, l'obésité, les cancers du sein et de la prostate, le diabète, les dysfonctionnements thyroïdiens et les problèmes d'attention chez les enfants. L'exposition en bas âge peut augmenter une prédisposition aux cancers en affectant la programmation génétique du développement des individus.

Les scientifiques de l'Environnement ont constaté que le bisphénol A pénètre dans l'environnement par les eaux usées, les résidus de lavage et les percolats de décharge. De plus, le bisphénol A se décompose lentement dans l'environnement en l'absence d'oxygène. L'effet combiné de cette lente décomposition et du vaste usage du bisphénol A au Canada laisse supposer que ce composé chimique pourrait, au fil du temps, s'accumuler dans les eaux et nuire ainsi aux poissons et autres organismes.

La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle de 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 «biologiquement récalcitrants ». 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 CO₂ et H₂O : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles HO[•] qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels tels que Cl₂, ClO₂ ou O₃. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Les POA incluent

Introduction générale

des procédés d'oxydation en phase homogène ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réactif de Fenton), O_3/OH^- , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, etc.) des procédés photochimiques (UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV , photo-Fenton, TiO_2/UV , O_3/UV , etc.), des procédés électrochimiques directs et indirects, des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électrons, etc.).

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur le Bisphénol-A ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques, son impact sur l'environnement, la santé et les différentes techniques de son traitement. Egalement, nous présentons les différents procédés d'oxydation avancée, les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles, les réactions prépondérantes intervenant dans le réactif de Fenton et dans les procédés d'oxydation par voie photochimique, et les paramètres influençant leur rendement notamment la concentration, la nature du milieu, le pH et le rapport des concentrations $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{BPA}]$ mais aussi sur les réactions parasites pouvant affecter ces techniques.

Le deuxième chapitre, décrira les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Le troisième chapitre sera consacré au traitement du Bisphénol-A par différents procédés d'oxydation avancée (oxydation par le peroxyde d'hydrogène, Fenton, photo-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV/Fe^{2+} et UV seul), et la détermination des facteurs influençant la dégradation du polluant citons le pH du milieu, la concentration initiale de l'oxydant, et de polluant ainsi que la détermination des conditions optimales de minéralisation.

Le quatrième chapitre sera consacré à une comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et l'effet des sels sur la dégradation du BPA.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I :Etude bibliographique

I. Introduction :

La nature et les êtres humains souffrent simultanément de la contamination par des produits chimiques qui sont toxiques et sont toujours utilisés. Les dangers de cette situation sont de plus en plus visibles. Il paraît donc très important de faire des études pour déterminer les produits chimiques utilisés étant néfastes pour la faune, la flore et les êtres humains.

Certains de ces produits ont déjà été détectés et ne sont donc plus utilisés. Cependant , la quantité de composés chimiques toxiques encore utilisés pour la confection des produits dont nous avons besoin est très importante.

Le Bisphénol-A (BPA) fait parti des produits toxiques dont les recherches scientifiques n'ont pas encore été assez poussées, donc sa toxicité n'a pas encore été prouvée. De ce fait, bien que la majorité de celles-ci montrent que ce produit chimique nuit à la santé, il est encore très utilisé.

II. Généralités sur les phénols :

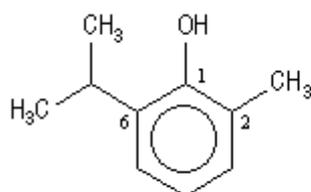
II.1 Définitions :

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols.

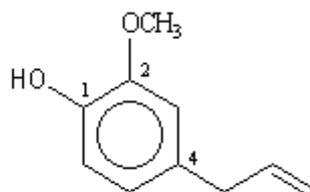
Les quinones constituent une classe de composés dicarboxylés , insaturés qui possèdent des propriétés originales par rapport aux composés carbonylés ordinaires.

II.2 Nomenclature :

Ils sont nommés comme des phénols substitués. Le numéro le plus petit est affecté à l'atome de carbone porteur du groupe -OH.



6-Isopropyl-2-méthylphénol



2-Méthoxy-4-(prop-2-ényle)-phénol

Certains dérivés sont connus sous un nom d'usage. Le 6-isopropyl-2-méthylphénol est le thymol. Le 2-méthoxy-4-(prop-2-ényle)-phénol est l'eugénol. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols.

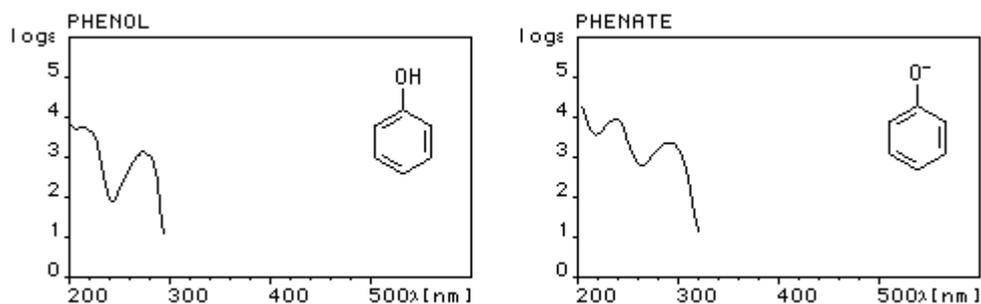
II.3 Origine :

Ce sont des alcools aromatiques qui proviennent des végétaux. Les phénols simples, déchets du métabolisme végétal, sont assemblés en polyphénols comme la lignine. Les composés phénoliques définissent un ensemble de substances que l'on a appelées pendant longtemps " matières tannoïques " d'une façon générale et imprécise parce qu'on ne connaissait pas, avec suffisamment de précision, la nature de ces substances. Il y a quatre principales familles de composés phénoliques : les acides-phénols, les flavones, les anthocyanes, les tanins.

Chapitre I :Etude bibliographique

II.4 Spectroscopie UV-Visible :

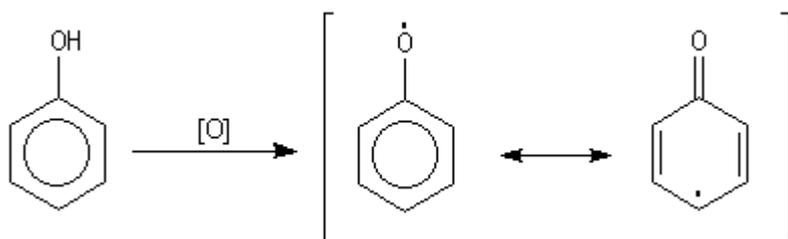
Le phénol absorbe dans l'ultraviolet. Ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet *bathochrome* (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) et *hyperchrome* (renforcement de l'intensité de l'absorption).



Le nitrophénol possède une bande d'absorption centrée à 270 nm. Il absorbe dans l'ultraviolet et il est incolore. Par addition de soude il est transformé quantitativement en sa base conjuguée : l'ion nitrophénolate qui absorbe dans le visible $\lambda_m \# 400$ nm et qui possède une couleur jaune. De ce fait, le système nitrophénol - ion nitrophénolate est utilisé comme indicateur coloré acido-basique.

II.5 Oxydation :

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous l'action de très nombreux oxydants : Fe^{3+} , O_2 , etc. symbolisés par [O]. Elle conduit à la formation de radicaux phénoxyles relativement stables, qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air.



II.6 Toxicité :

La toxicité des phénols peut se manifester localement, principalement à l'occasion de leur utilisation comme antiseptiques, ou de façon générale après ingestion, inhalation, ou contact cutané prolongé.

- toxicité locale: dermatose puis gangrène.
- toxicité générale: les phénols induisent des troubles nerveux (convulsions puis coma) et des oedèmes pulmonaires.

III. Bisphénol-A (BPA) :

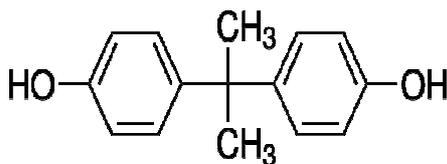
III.1 Définition :

Le Bisphénol A (BPA) ou le 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl) propane est un composé chimique issu de la réaction entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone. La molécule contient deux groupements fonctionnels phénols et fait partie des composés organiques aromatiques. Ses autres noms sont aussi 4,4'-(propan-2-ylidène) diphénol ou p,p' isopropylidènebisphénol.

Comme le nonylphénol, le bisphénol A est un œstrogéno-mimétique capable de se lier au récepteur α des œstrogènes. Son action serait environ 1000 fois inférieure à celle de l'œstradiol, mais il est très présent dans notre environnement (environ trois millions de tonnes de BPA sont produites chaque année dans le monde) et dans le corps humain.

Formule brute : $C_{15}H_{16}O_2$

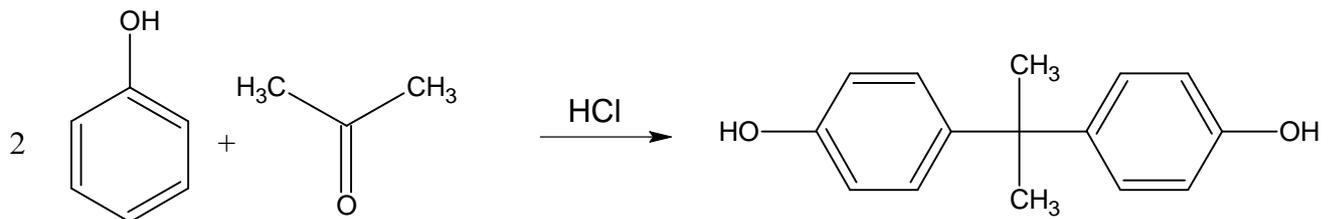
Formule semi-développée :



Chapitre I :Etude bibliographique

L'élaboration du Bisphénol-A est faite par une réaction de condensation d'acétone et de phénol. Cette réaction est catalysée par un apport d'acide chlorhydrique. C'est une réaction très exothermique qui a une valeur d'enthalpie de -368 kJ/mol.

Réaction : 2 moles de Phénols + 1 mole d'acétone → BPA



C'est un composé chimique produit chaque année à plus d'un million de tonnes. Sa demande dans le monde est en constante augmentation. Cette demande accrue peut être expliquée par la multiplication des utilisations de ces BPA dans le monde moderne.

III.2 Caractéristiques chimiques :

Le Bisphénol-A réagit violemment avec les anhydrides acides et les chlorures acides, mais aussi avec les bases fortes et les oxydants forts. Quand il est sous forme solide, il y'a possibilité d'explosion de poussières s'il est mélangé à l'air. Ce composé peut être absorbé par l'organisme par inhalation de ses aérosols et par ingestion. De plus, cette substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires.

III.3 Utilisation :

III.3.1 Historique :

- **1891** : La première synthèse chimique du bisphénol A est due à A. P. Dianin
- **1930** : Le BPA a été très étudié dans les années 1930 au cours de la recherche d'œstrogènes de synthèse. Il ne fut jamais utilisé comme œstrogène de synthèse du fait de la découverte à la même époque d'un autre composé de synthèse, le diéthylstilbestrol, dont les propriétés se révélèrent plus intéressantes.
- **1957** : Première polymérisation du BPA par l'industrie chimique pour la fabrication des polycarbonates et de résines époxydes. Le champs d'utilisation du BPA va s'élargir très vite.
- **Aujourd'hui** :c'est actuellement un composé chimique dont l'utilisation est en constante augmentation. Il est présent dans de nombreuses matières plastiques.

Le bisphénol -A (BPA) agit comme un perturbateur endocrinien [1-7], il est utilisé comme monomère pour la fabrication industrielle par polymérisation de plastiques de type polycarbonate et de résines époxydes [8,9].

Il est également utilisé comme antioxydant dans les plastifiants et le PVC, et comme inhibiteur de polymérisation dans le PVC [10].

III.3.2 Les polycarbonates :

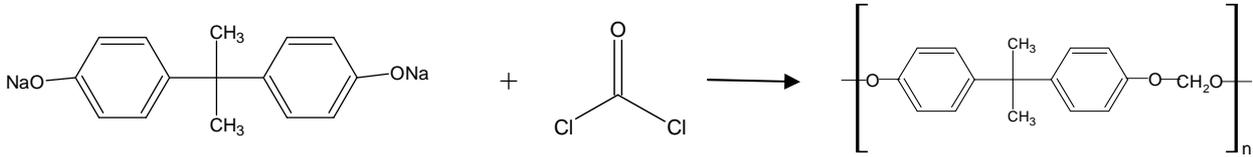
Le polycarbonate (PC) est une matière plastique utilisée, depuis de nombreuses années, dans un très grand nombre d'emballages alimentaires. Le polycarbonate possède des propriétés de résistance au choc et à la chaleur. Il est solide et parfaitement transparent. C'est la raison pour laquelle la très grande majorité des biberons vendus dans le monde est en polycarbonate.

Il existe plusieurs procédés de fabrication mais la réaction à partir de Bisphénol-A et de chlorure de carbonyle (phosgène) reste aujourd'hui pratiquement la seule à être utilisée.

Chapitre I :Etude bibliographique

a) Réaction :

Sel de sodium de Bisphénol-A + Phosgène → polycarbonate + sel



Leurs propriétés sont multiples :

- Très transparents.
- Résistants à la température et donc aussi stérilisables.
- Solides et indéformables.
- D'une grande résistance mécanique.
- Très résistants au vieillissement.
- Capacité d'isolation électrique importante.
- Recyclables sans problèmes.

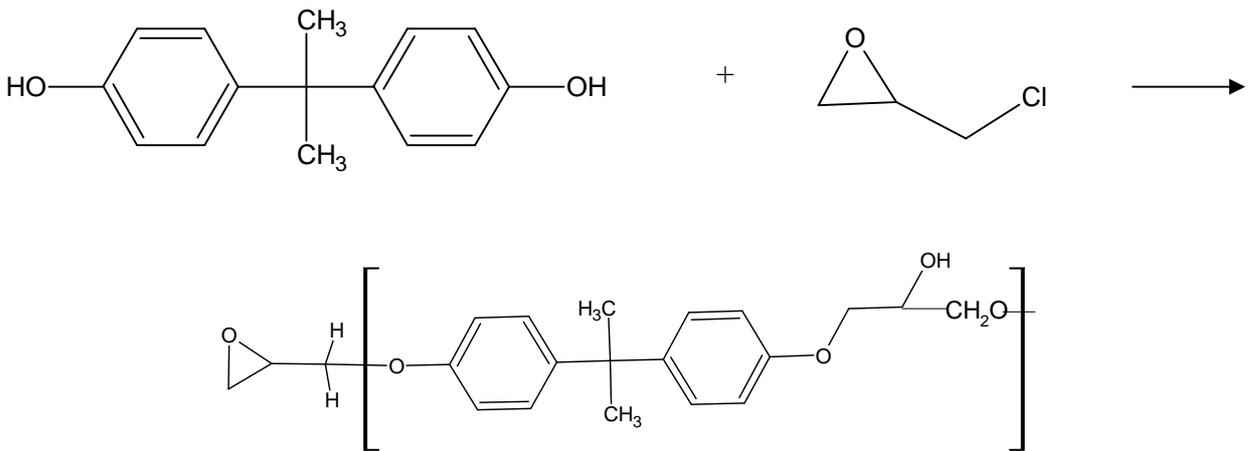
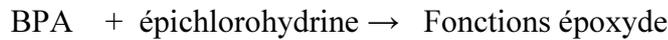
b) Utilisation des polycarbonates :

- **Objets usuels :** objectifs de monocles, casques de bicyclette, casques de construction, lunette de sûreté, appareils électroménagers, équipement médical.
- **Objets liés à l'alimentation :** Récipients réutilisables de nourriture et de boissons, biberons, revêtement des boites de conserve, et des cannettes [1,7,11].

Les polycarbonates sont utilisés aussi dans les secteurs électronique et électrique.

III.3.3 Les résines époxy :

Un époxy est le produit de la réaction entre l'épichlorhydrine et le BPA :



C'est une matière plastique thermdurcissable composée d'une résine et d'un durcisseur à l'origine d'une combinaison exceptionnelle de dureté, d'adhérence, et de résistance chimique. La production industrielle débutera dans les années 50 pour répondre à une demande croissante de revêtements performants.

a) Utilisation des résines acryliques et époxyques :

Elles représentent une menace potentielle dans de nombreux domaines :

- Par les objets du quotidien : appareillage électrique, adhésifs [8,12], le papier thermique, couvercles de fiole en métal, les tableaux de bord de voiture et les marchandises électroniques.
- Pour l'environnement : les résines sont utilisées pour étanchéifier les réservoirs et les canalisations d'eau utilisant des tubes PVC.
- Pour l'homme :
 - ✓ Doublures des bidons
 - ✓ Amalgames dentaires [1,11]
 - ✓ Vernis à ongle

✓ Les pipes

Depuis 1960, plus d'une cinquantaine de structures chimiques distinctes ont été mises au point. Ces époxydes sont de plus en plus employés.

b) Autres utilisation du BPA :

Le BPA est aussi utilisé en tant que fongicide, il est aussi utilisé pour la production de polyester-styrène [1,13], dans le retardement de flamme [8,12] et dans des produits pharmaceutiques [14].

Des traces de Bisphenol-A (BPA) ont été retrouvées dans les aliments par migration à partir des emballages plastiques, dans les eaux de rivières [8], dans l'eau de consommation et les eaux usées [6],et aussi des l'eau de surface[15].

III.4 Toxicité et écotoxicité du Bisphénol-A :

Le Bisphénol-A est un xœstrogène massivement produit et largement dispersé dans l'environnement, stable et résistant. On en trouve maintenant dans presque tous les organismes vivants, les nourrissons étant les plus à risque (leur exposition pouvant être douze fois plus élevée que celle des adultes). Or un taux urinaire élevé de ce produit a été corrélé avec la survenue d'un diabète, avec la survenue de maladies cardiovasculaires ainsi qu'avec la présence d'anomalies du bilan hépatique. L'exposition au bisphénol A rendrait aussi la chimiothérapie moins efficace chez les patients cancéreux.

En tant que perturbateur hormonal, il s'est montré capable d'affecter la reproduction d'animaux de laboratoire et il pourrait être un des nombreux facteurs de délétion de la spermatogenèse chez l'homme.

- Chez le lapin, à faible dose (1 picogramme), il peut inhiber l'érection du pénis suite à des modifications des tissus du corps caverneux. Plus la dose de BPA est importante, plus les tissus sont dégradés par augmentation de collagène fibreux, dépôts de graisse, hyperplasie et fibrose.

Chapitre I :Etude bibliographique

- la souris de laboratoire cd1, exposée *in utero* à de faibles doses de BPA, accouche de mâles présentant une prostate plus lourde et un épидидyme diminué, alors que les femelles présenteront des altérations du développement des glandes mammaires.
- 10 µg/kg/jour (taux proches des valeurs d'exposition actuelles d'une femme enceinte) suffisent pour induire chez la souris des anomalies de développement de la prostate fœtale (ce qui rend plausible un risque accru de cancer ultérieur).
- le placenta ne protège pas l'embryon de l'exposition au bisphénol a. un passage transplacentaire significatif du bpa (4 % d'une dose de 20 µg/kg donnée à la mère) est avéré chez la souris.

Les premières études sur l'action œstrogénique du bisphénol A datent des années 1930 durant lesquels il fut administré à des rates ayant subi une ablation des ovaires. Une action en tant qu'androgène est fortement suspectée. Ces effets pourraient entraîner des problèmes de santé chez l'homme, tels qu'une diminution du taux ou de la qualité des spermatozoïdes. Le bisphénol A peut causer des anomalies de fonctionnement d'autres organes, comme le pancréas ou la thyroïde.

L'industrie du plastique a longtemps affirmé que le bisphénol A est sans danger pour l'homme, minimisant ou réfutant les tests donnant des résultats contraires. 11 études effectuées par des industriels ne mettent aucun risque en évidence tandis que, d'après un rapport de Frederick vom Saal et Claude Hughes, 90% des 104 études indépendantes montrent un risque possible. Un rapport précédent rendu public par le Centre pour l'analyse des risques de l'Université Harvard et financé par le Groupement américain du plastique qualifiait le risque de «faible» et «non significatif». Claude Hughes considère dans le rapport de 2004 que cette publication du centre pour l'analyse des risques n'est pas fiable parce qu'elle ne prend en compte que peu des travaux publiés depuis 2001 sur l'effet des faibles doses de BPA sur la santé.

En 2005, une équipe conduite par S.M Belcher a démontré que de faibles taux de bisphénol-A peuvent entraîner une altération du développement du fœtus chez le rat.[16]

En 2006, vom Saal et Welshons ont publié une analyse détaillée expliquant pourquoi certaines études, principalement menées par des laboratoires financés par l'industrie, n'obtenaient pas des résultats reproductibles sur les effets à faible dose du bisphénol-A. Un comité scientifique indépendant a réanalysé les données du rapport pour le compte d'une

Chapitre I :Etude bibliographique

agence du gouvernement américain et a montré qu'en réalité un effet existe en dépit des conclusions opposées du rapport originel. [17]

En 2007, l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) notait en conclusion de son rapport sur le Bisphénol A, sa présence dans les canalisations de transport de l'eau potable et les conteneurs. Elle préconisait que des études soient menées sur la possible propagation de cette substance dans l'eau. L'EFSA fixa alors la dose journalière admissible (DJA) à 0,05 milligrammes/kg de poids corporel pour cette substance.

Depuis le 18 avril 2008, Santé Canada, l'office public de santé du Canada, a classé le bisphénol A au rang de substances dangereuses. Le Canada a été ainsi le premier pays à classer au rang des toxiques cette substance, ce qui doit amener États-Unis et Union européenne à se prononcer.[18]

Le 15 août 2008, un rapport de « la Food and Drug Administration » aux États-Unis concluait que ce produit ne posait pas de problème de santé humaine aux niveaux d'exposition habituels pour l'homme, mais ce constat n'est pas partagé par de nombreux scientifiques y compris au sein d'un groupe consultatif de la FDA qui accuse l'agence de ne retenir que les arguments avancés par les études financées par l'industrie du plastique, créant «*un faux sentiment de sécurité*», alors que d'autres rapports ou études alertent sur les risques liés à ce produit. L'agence s'est engagée à réétudier la question. [19]

III.5 Impacts de BPA :

Il représente un danger potentiel s'il est chimiquement activé par l'utilisation de divers peroxydes : peroxydes organiques contenant la structure bivalente «-O-O-» pouvant libérer de l'oxygène très facilement et devenant ainsi un carburant puissant sujet à une décomposition explosive ou sensible aux chocs ou à la friction. Ils peuvent se développer dans plusieurs produits chimiques. Les éthers et certains alcools en sont des exemples.

➤ Les conditions favorisant la formation de peroxydes sont :

- L'air.
- La lumière.
- L'âge du produit, périmé ou vieux.

Chapitre I :Etude bibliographique

- L'état du contenant : s'il a été ouvert la présence d'oxygène est favorisée.
- Le volume du produit est faible dans le contenant, donc la substance est plus exposée à l'air.

a) Impacts sur l'homme :

Le Bisphénol-A n'est pas considéré comme une menace importante en tant que polluant par la plus part des normes de gouvernement. Cependant, les recherches récentes montrent que l'absorption de ce composé par l'homme a un impact important sur sa santé. [20]

Les itinéraires les plus probables de l'exposition humaine au Bisphénol-A sont l'inhalation et le contact cutané des ouvriers impliqués dans la fabrication, l'emploi, le transport ou l'emballage de ce composé ou enfin dans le cas d'utilisation des peintures époxydes de poudre. Dans ce cas, ce composé chimique peut provoquer un mal de gorge voire une toux en cas d'inhalation. Le contact physique avec ce produit peut engendrer des rougeurs et des douleurs au niveau de la peau et des yeux. Lorsqu'il y a ingestion, les BPA peuvent procurer des nausées.

Dans un second cas, le Bisphénol-A peut s'ingérer par l'intermédiaire des aliments. En effet, ce composé qui est présent dans les revêtements de boîtes de conserve, par exemple, passe dans la nourriture et est ainsi ingéré [1, 7, 11] .

Lorsqu'il est entré dans l'organisme, le BPA nuit beaucoup au système hormonal. Cette molécule peut, en effet, agir en tant qu'analogue d'œstrogène dans les systèmes biologiques. Les œstrogènes sont des molécules organiques dérivées du cholestérol. Chez la femme, ils jouent un rôle important dans la croissance et la fonction de reproduction, mais aussi dans la féminisation. Chez l'homme, ils sont présents à plus faibles doses et jouent un rôle dans la croissance et le développement.

Leur substitution par le BPA (xéno-œstrogènes) chez les êtres humains engendre donc d'importants dysfonctionnements [21] :

Chapitre I :Etude bibliographique

- Diminution de la fertilité par baisse du nombre de spermatozoïdes ou de leur potentiel fécondant.
- Augmentation de l'incidence de certains cancers : cancer testiculaires, cancer de la prostate, cancer du sein.
- Altérations du foie.
- Problèmes de développement chez l'enfant.

De plus, ce composé agirait aussi sur la division cellulaire du fœtus. En effet, il provoquerait une aneuploïdie (nombre anormal de chromosomes). Ceci entraîne des fausses-couches, des malformations, et des trisomies.

b) Impact sur la faune :

Sur les animaux, plusieurs recherches, notamment sur les souris, ont été effectuées. Les bilans de santé de ceux-ci ont été faits par une mise en contact prolongé ou soit suite à une ingestion de Bisphénol-A. Celles-ci ne sont pas toutes toujours en accord. Cependant, il ressort tout de même que le Bisphénol-A engendre un certain nombre de problème de santé.

On observe :

- Les analogues d'œstrogène ont un effet de féminisation pour le fœtus masculin.
- Une modification de la production d'œstrogènes chez les femelles.
- Un développement incomplet des organes génitaux.
- Une production par les mâles de protéines normalement sécrétées par les femelles (cas de la vitellogénine qui, chez les poissons, intervient dans la formation des œufs).
- Une endométriose (inflammation de tissus de l'utérus) chez les singes.
- Des anomalies du développement : oiseaux avec bec déformé, œufs de poissons bloqués dans leur maturation.
- Une perte de poids chez les rats
- Une augmentation du poids de la prostate des souris naissantes mâles, une production de spermes diminuée, et d'autres effets sur les organes génitaux [22].

c) Impacts sur l'environnement :

On remarque aujourd'hui que ce sont les entreprises qui fabriquent les époxydes et les polycarbonates qui sont les principales sources de dégagement de Bisphénol-A dans l'environnement.

Ces BPA peuvent se biodégrader dans des conditions aérobies après acclimatation (demi-vie inférieure à quatre jours). Ils sont peu éliminés par hydrolyse chimique ne se volatilisent pas de manière significative de la surface des sols. Dans l'atmosphère, ils se retrouvent principalement dans la phase particulaire. Sous cette forme, ils peuvent être enlevé de ce milieu soit par dépôt, soit par photodécomposition . La petite fraction du Bisphénol-A qui existerait dans la phase vapeur peut réagir photochimiquement avec les radicaux d'hydroxyles produits (demi-vie égale à 4 heures) ou bien il peut se photolyser. Les produits de photodégradation dans la vapeur du Bisphénol-A sont le phénol, le 4-isopropylphénol, ou un dérivé du Bisphénol-A : la semiquinone. Dans l'eau, le Bisphénol-A peut s'adsorber aux solides et aux sédiments en suspension. Ils peuvent y être dégradés par photolyse. Donc, quand il est dans l'eau ou l'air, le Bisphénol A se dégrade relativement rapidement. Il stagne principalement dans les sols [20].

III.6 Exposition des bébés et des nourrissons au bisphénol A :

Il a été déterminé que les principales sources d'exposition chez les nourrissons et les bébés proviennent de l'usage de biberons en polycarbonate chauffés à haute température et la migration du bisphénol A dans les boîtes métalliques vers les préparations pour nourrissons.

Les scientifiques qui ont mené cette étude ont conclu que les niveaux d'exposition au bisphénol A chez les nourrissons et les bébés sont inférieurs à ceux qui entraînent des effets néfastes. Cependant, en raison des incertitudes soulevées par d'autres études sur les effets potentiels du bisphénol A à faibles concentrations, le gouvernement du Canada a mis en place des mesures pour protéger les nourrissons et les jeunes enfants. [23]

III.7 Bisphénol A et biberons : ou en est-on ?

La décision prise par le gouvernement canadien d'interdire l'importation et la vente de biberons en polycarbonate a suscité une vague d'inquiétude chez les consommateurs. Au centre de cette controverse, le Bisphénol A (BPA), un additif chimique présent dans certains types de plastique dont le polycarbonate (PC) utilisé notamment pour la fabrication des biberons [1,11]. Lorsqu'il est chauffé, voire simplement mis en contact avec un aliment, le polycarbonate libère du Bisphénol A. De petites quantités de BPA migrent alors dans la nourriture et les boissons [8]. Agissant comme un perturbateur endocrinien [1,2,3,4,5,6,7], le Bisphénol A affaiblit le système immunitaire. Tandis que les différents instituts de sécurité alimentaire se veulent rassurants, certaines associations de scientifiques et de consommateurs réclament l'interdiction du Bisphénol A en Europe. D'ailleurs le parlement Français a voté une loi en juin 2010 interdisant la fabrication des biberons contenant du BPA .

III.8 Conseils pratiques : comment éviter l'exposition au BPA ?

- Ne pas réchauffer (en particulier aux micro-ondes) de la nourriture ou des boissons dans des récipients en plastique contenant du BPA. Privilégier des contenants en silicone ou polypropylène.
- Éviter de laver des bouteilles en polycarbonate avec des détergents puissants ou au lave vaisselle. Ces agents contribuent à détruire les liaisons qui forment le plastique, libérant ainsi le Bisphénol A.
- Plus un biberon est utilisé, plus il libère du BPA.
- Préférer les biberons en polypropylène et en silicone garantis 0% Bisphénol-A

IV. Les procédés d'oxydation avancée :

IV.1 Introduction :

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à température ambiante. Ces POA sont capables d'oxyder n'importe quel polluant organique et organométallique jusqu'à l'étape ultime d'oxydation, c'est-à-dire leur transformation en CO_2 . Ils constituent un moyen de traiter efficacement les effluents chargés de substances toxiques et bioréfractaires.

L'utilisation des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la dépollution des eaux contaminées est justifiée par un certain nombre d'avantages :

- Ils ne sont pas toxiques (durée de vie très courte) ;
- Ils sont simples à produire et à utiliser ;
- Ils sont très réactifs vis-à-vis des polluants à éliminer : la principale caractéristique de ces oxydants très puissants est leur capacité à transformer des polluants organiques réfractaires en composés minéraux ;
- Ils ne sont pas rejetés dans l'environnement [24]
- Ils ne sont pas corrosifs pour l'équipement ;
- Ils n'induisent pas de pollution secondaire : les produits finaux de l'oxydation sont CO_2 , H_2O , et des ions inorganiques (il s'agit donc d'une minéralisation des polluants)

Les oxydants puissants comme XeF_4 , OF_2 et H_4RnO_6 ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leur nocivités sous formes réduites et leur propension à former des trihalométhanes cancérigènes avec les matériaux organiques, ainsi seuls les oxydants sans halogènes ni métal et basés sur l'oxygène : (HO , O , O_3 et H_2O_2), sont attractifs pour les traitements de l'eau [25].

IV.2 Les POA : définition et principes de base :

Il existe de nombreux POA qui utilisent des méthodes chimiques [26,27,28], photochimique [29-33] ou électrochimique [34-36]. Tous ces procédés ont été très développés ces trois dernières décennies. Les POA sont fondés sur des réactions de dégradation induites par des radicaux hydroxyles obtenus lors du rayonnement UV [7]. En effet, les POA sont tous basés sur la production et l'utilisation in situ d'un oxydant très fort, le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$).

Les POA sont utilisés :

- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple) ;
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes ;
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO_5/DCO) ;
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L)

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

- (1) Les procédés d'oxydation homogènes : les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, Ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
- (2) La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $\cdot\text{OH}$.
- (3) La photocatalyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- (4) La radiolyse : des espèces $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, e^-_{aq} sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.
- (5) Electrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir des réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

V.3 Les radicaux hydroxyles :

Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant (réaction 1) : c'est l'espèce ayant le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluore (tableau 1) . Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux.

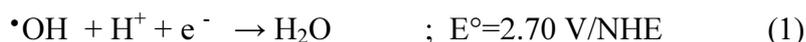


Tableau 1 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques

Oxydant	Pouvoir oxydant, E° (V/NHE)
$2 \text{OF}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{HF}$	3.29
$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.70
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	1.23

IV.3.1 Réactivité des radicaux hydroxyles :

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives à durée de vie très courtes [19]. Ils sont également peu ou pas sélectifs. Leur réaction avec la matière organique constitue l'étape d'amorçage de la dégradation oxydante (réaction 2)



Le tableau (2) montre que ces réactions sont très rapides: les constants de vitesse sont très élevées. En particulier, les réactions d'addition sur les aromatiques ont lieu avec des vitesses de réaction de l'ordre $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$, à la limite de la vitesse de diffusion des molécules organiques en milieu aqueux [7]. Les radicaux hydroxyles réagissent sur les substances selon trois types de réaction.

Chapitre I :Etude bibliographique

- Arrachement d'un atome d'hydrogène (réaction de déshydrogénation)
- Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (réactions d'hydroxylation)
- Transfert d'électron (réactions d'oxydoréduction)

Tableau 2 : Mode d'action du radical $\cdot\text{OH}$ sur les composés organiques et minéraux (étapes initiales).

Mode de réaction	Exemple	k (M ⁻¹ S ⁻¹)
<ul style="list-style-type: none"> • Arrachement d'un atome d'hydrogène 	$\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$10^7\text{-}10^9$
<ul style="list-style-type: none"> • Addition sur les liaisons non saturées (éthyliques et/ou aromatiques) 	$\text{>C=C<} + \cdot\text{OH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{>C} \cdot\text{-C} \text{H} \end{array}$	$10^9\text{-}10^{10}$
<ul style="list-style-type: none"> • Transfert d'électron 	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH}$ $\text{CO}_3^{2-} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{\cdot-}$	$7.5 \cdot 10^9$ $3.9 \cdot 10^8$

IV.3.2 Cinétique de réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$:

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte de processus radicalaires initiés par l'attaque du radical $\cdot\text{OH}$ sur les molécules conduisant à la formation de radicaux organiques $\text{R}\cdot$. Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaire réactionnels avant leur minéralisation en CO_2 .

La vitesse de l'étape initiale (correspondant à la réaction entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et le substrat S (réaction 2) est décrite par une loi cinétique d'ordre 2 (équation 3).

Chapitre I :Etude bibliographique

$$v = - d[S] /dt = -d [\bullet\text{OH}] /dt = k_2 [M] [\bullet\text{OH}] \quad (3)$$

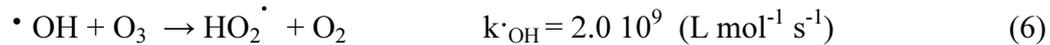
La valeur de la constante cinétique k_2 de la réaction entre les radicaux $\bullet\text{OH}$ et la plupart des substrats se situe généralement entre 10^7 et 10^{10} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) en solution aqueuse [37 ,38]. Elle dépend essentiellement de la nature du composé organique impliqué (influence de la structure aliphatique, aromatique, saturée ou insaturée, présence éventuelle de groupements activants ($-\text{NH}_2, -\text{OH}$) ou désactivant ($-\text{CN}, -\text{COOH}$)). Le tableau (3) met en évidence l'effet du groupement fonctionnel $-\text{R}$ dans le cas des dérivés du méthane : les valeurs de k_2 varient de $2.2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour $\text{R} = -\text{CN}$ à $420 \cdot 10^7 (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$ pour $\text{R} = -\text{NH}_2$. Dans le cas des substrats aromatiques, les K_2 ont des valeurs de l'ordre de 10^9 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [38].

Tableau 3: Constantes cinétiques de réaction des radicaux $\text{HO}\bullet$ sur des composés aliphatiques dérivés du méthane CH_3R .

Composé	R	$K_2(\equiv K_{\bullet\text{OH}})$ en $10^7 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Méthane	-H	11
Méthanol	-OH	97
Méthylamine	$-\text{NH}_2$	420
Ion méthylammonium	$-\text{NH}_3^+$	3.5
Diméthyl éther	$-\text{OCH}_3$	100
Acétone	$-\text{COCH}_3$	11
Acétonitrile	$-\text{CN}$	2.2
Acétamide	$-\text{CONH}_2$	19
Ion acétate	$-\text{COO}^-$	9
Acide acétique	$-\text{COOH}$	1.6
acétaldéhyde	$-\text{CHO}$	73

En pratique, il faut également noter que les radicaux $\bullet\text{OH}$ peuvent être «consommés» par des ions bicarbonates présents dans les eaux à traiter ou par les réactifs utilisés pour sa génération tels que H_2O_2 , O_3 et Fe^{2+} (voir réactions ci-dessous) :

Chapitre I :Etude bibliographique



Ces réactions entrent en compétition avec l'oxydation des substrats et vont avoir une conséquence négative sur l'efficacité du traitement ainsi que sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation.

IV.3.3 Réactions parasites :

Les réactions des radicaux $\bullet\text{OH}$ avec les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [37], ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de formation des HO^\bullet et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques présents dans la matrice ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, Fe II) et / ou les réactifs eux-mêmes (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}).

Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

IV.3.4 Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA :

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire $\bullet\text{OH}$ Par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [25]. Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA : seul des rejets avec des valeurs de la DCO inférieure à 5,0 g/L peuvent être traité par ces techniques, car de grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités des réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération .

IV.3.5 Mécanismes de dégradation :

L'objectif des procédés d'oxydation avancée est la minéralisation de la matière organique, c'est à- dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique une minéralisation complète n'est pas demandée excepté pour des matériaux extrêmement dangereux comme le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin [39]. Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifié et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements micro-biologiques. Les radicaux hydroxyles de nature électrophile [40-42] sont des réactifs non-sélectifs qui réagissent sur le substrat selon trois types de réaction :

- Abstraction d'atome d'hydrogène : $R + \cdot OH \rightarrow R\cdot + H_2O$
- Transfert électronique : $RX + \cdot OH \rightarrow RX\cdot^+ + HO^-$
- Addition électrophile : $ArX + \cdot OH \rightarrow ArX(OH)$

Les réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène par $\cdot OH$ sont reconnues pour être d'un ou deux ordres de magnitude inférieurs aux réactions d'addition et de transfert électronique[43] .

Addition électrophile sur le noyau aromatique :

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques , des alcènes et des alcynes. Il est possible de prédire le site d'hydroxylation pour les composés aromatiques substitués en utilisant les règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique. Ainsi l'attaque sera plus rapide et orientée en ortho et para sur les noyaux substitués par des groupements activants (-OH, NR₂) que sur des groupements désactivant orienteur méta (-NO₂, -COOR).

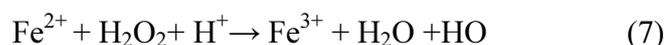
IV.4 Production des radicaux hydroxyles $\cdot OH$: Procédés d'oxydation avancée :

IV.4.1 Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) :

Chapitre I :Etude bibliographique

L'histoire de la chimie de Fenton a débuté en 1894 par une publication de Henry J. Fenton [7] concernant l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence d'ions ferreux. Il a constaté une augmentation significative du pouvoir oxydant de H_2O_2 . Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé «réactif de Fenton», était un oxydant puissant pour une large variété de composés organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques. En 1934, Haber et Weiss avaient constaté que l'oxydant actif généré par la réaction de Fenton était le radical hydroxyle $\cdot OH$ (avec un potentiel standard d'oxydo-réduction de $E^\circ=2.8v$) [7].

La réaction de Fenton consiste à oxyder le peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux avec une constante de vitesse biomoléculaire de l'ordre de $53-64 M^{-1}s^{-1}$ selon la réaction (7)



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- (1) Les radicaux hydroxyles produits dans la réaction (7) réagissent très rapidement.
- (2) Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- (3) Les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

a) Mécanisme de décomposition de H₂O₂ par les espèces Fe²⁺ ou Fe³⁺ en solution aqueuse :

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ par les espèces Fe²⁺ et/ou Fe³⁺ en solution aqueuse, acide et homogène (pH ≤ 4) passe par la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes, en mettant en jeu la formation de complexes du fer [7,27].

Le tableau (4) adresse un inventaire non exhaustif des réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel. Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par Fe²⁺ et Fe³⁺ peuvent être découpées en quatre types :

(1) L'hydrolyse de Fe³⁺ (Eq .10 à 14)

(2) L'étape d'initiation du mécanisme de décomposition de H₂O₂ par les espèces Fe²⁺ ou Fe³⁺ inclut la formation des complexes Fe^{III}-hydroperoxyde : [Fe^{III}(OH)(HO₂)]⁺ et [Fe^{III}(OH)(HO₂)]⁺, en équilibre acido-basique à pH ≤ 3 (K=1.8 10⁴ mol.L⁻¹) (Eq. 16 à 18) et leur décomposition moléculaire en Fe²⁺ et radicaux hydroperoxyde HO₂/O₂⁻ (Eq. 19 à 21). [Fe^{III}(OH)(HO₂)]⁺ se forme à partir de [Fe^{III}(OH)]²⁺ (Eq 17) qui est l'espèce dominante à pH > 2-3 (Eq. 8)

(3) Les étapes de propagation de chaîne ,l'étape initiale de réaction de Fenton (Eq 14) passerait par la formation d'un complexe [Fe^{II}(H₂O₂)(H₂O)₆]²⁺, [Fe^{II}(HO₂⁻)(H₂O)₅]⁺ ou [Fe^{II}(HO₂⁻)(H₂O)₆]⁺ qui se décomposerait en milieu acide en [Fe^{III}(OH)(H₂O)₅] puis [Fe^{III}(H₂O)₆] (Eq 15) . Dans les réactions 22 à 26, le fer oscille entre les formes Fe^{II} et Fe^{III} par réaction avec les radicaux HO, HO₂ et O₂⁻, tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction 27 et les radicaux hydroperoxydes produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq 28).

(4) Les réactions de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq.29 à 33) :

Chapitre I :Etude bibliographique

Tableau 4 : Réaction d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H₂O₂ catalysée par Fe^{II} / Fe^{III}

N°	Réaction	Constante de réaction (M ⁻¹ S ⁻¹)	Référence
Hydrolyse Fe (III)			
8	Fe ³⁺ + H ₂ O=[Fe ^{III} (OH)] ²⁺ + H ⁺	3.9 10 ⁻³ (pKa=2.3)	[44] [45]
9	Fe ³⁺ + H ₂ O=Fe(OH) ₂ ⁺ + 2 H ⁺	7.62 10 ⁻⁷	[46]
10	[Fe ^{III} (OH)] ²⁺ + H ₂ O= Fe(OH) ₂ ⁺ + H ⁺	pKa=3.6	[47]
11	Fe(OH) ₂ ⁺ + H ₂ O= Fe(OH) _{3(s)} + H ⁺	pKa=7.9	[48]
12	2Fe ³⁺ + 2 H ₂ O=Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ + 2 H ⁺	0.8 10 ⁻³	[25]
13	Fe ³⁺ + 3H ₂ O=Fe(OH) ₃ ⁰ + 3H ⁺	1 10 ⁻¹²	[46]
Initiation			
14	Fe ²⁺ +H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + HO ⁻ + HO [Fe ^{II} (H ₂ O) ₆] ²⁺ + H ₂ O ₂ →[Fe ^{II} (HO ₂)(H ₂ O) ₅] ⁺ + H ⁺	53 M ⁻¹ .s ⁻¹	[47]
15	[Fe ^{II} (HO ₂)(H ₂ O) ₅] ⁺ →[Fe ^{III} (HO)(H ₂ O) ₅] + HO [Fe ^{III} (HO)(H ₂ O) ₅] →[Fe ^{III} (H ₂ O) ₆] + H ₂ O		[25]
16	Fe ³⁺ +3/2 H ₂ O ₂ =[Fe ^{III} (OH)(HO ₂)] ⁺ + H ⁺	3.1 10 ⁻³	[27]
17	[Fe ^{III} (OH)] ²⁺ + H ₂ O ₂ =[Fe ^{III} (OH)(HO ₂)] ⁺ + H ⁺	2.0 10 ⁻⁴	[27]
18	Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ → [Fe ^{III} (HO ₂)] ²⁺ + H ⁺	3.1 10 ⁻³	[47]
19	[Fe ^{III} (HO ₂)] ²⁺ → Fe ²⁺ + HO ₂ [·]	2.3 10 ⁻⁴	[47]
20	[Fe ^{III} (OH)(HO ₂)] ⁺ → Fe ²⁺ + HO ₂ + HO ⁻	2.7 10 ⁻³	[27]
21	[Fe(HO ₂)] ²⁺ +[Fe(HO)] ²⁺ →2 Fe ²⁺ +O ₂ + H ₂ O	5 10 ⁷	[47]

Chapitre I :Etude bibliographique

Propagation de chaîne (réaction des radicaux oxygénés)			
22	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$4 \cdot 10^8$	[47]
23	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$8 \cdot 10^5$	[47]
24	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 2 \cdot 10^3$	[48]
25	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^7$	[25]
26	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} (\text{HO}_2)^{2+}$	$1.2 \cdot 10^6$	[48]
27	$\text{HO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^7$	[47]
28	$\text{O}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HO}_2$	$1 \cdot 10^{10}$ (pka=4.8)	[49]
Réaction de terminaison			
29	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \cdot 10^6$	[47]
30	$\text{HO}_2 + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{HO}^-$	$9.7 \cdot 10^7$	[49]
31	$\text{HO}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$0.71 \cdot 10^{10}$	[50]
32	$\text{HO} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2$	$1.01 \cdot 10^{10}$	[50]
33	$\text{HO} + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.2 \cdot 10^9$	[50]

Parmi toutes ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton (Eq 14) est intéressante pour la production des radicaux HO•, tandis que les réactions 22, 24 et 26 consomment les radicaux HO et HO₂. Ainsi une part substantielle des oxydants est indisponible pour l'oxydation des substrats organiques. Par ailleurs, dans le système Fenton, les ions Fe³⁺ s'accumulent via les réactions 14, 16-17, 22-23 et 26, conduisant à leur précipitation sous forme Fe(OH)₃, et les ions Fe²⁺ ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions 19-21 et 24-25 notamment les réactions limitantes 19-20 et 24 dont les cinétiques de réaction sont relativement lentes. De ce fait, le système Fenton livré à lui-même s'épuise rapidement par manque de régénération de son catalyseur.

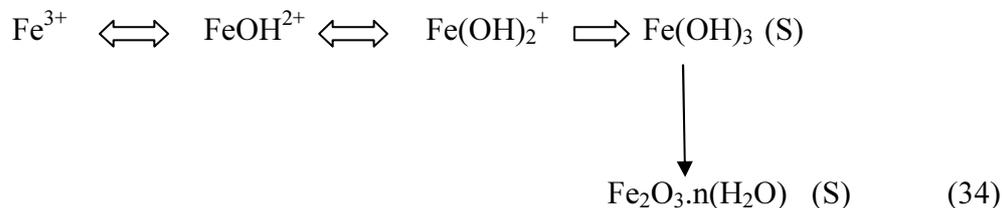
b) Paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton :

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.

1-Effet du pH :

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton et des procédés apparentés. Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité du métal libre dépend du pH du milieu. En l'absence de H_2O_2 et dans un milieu fortement acide ne contenant que des ions non complexants tels que NO_3^- , ou ClO_4^- , le Fe(III) se trouve sous forme d'ion ferrique hexahydraté , $Fe(H_2O)_6^{3+}$ que nous présenterons par la suite par Fe^{3+} .

En fonction de la concentration totale de fer , de la nature du contre-ion du sel utilisé et de la force ionique du milieu, le Fe^{3+} donne des réactions d'hydrolyse par augmentation du pH du milieu[7] selon la séquence de réactions (34).



La prédominance de diverses espèces ferriques en fonction du pH du milieu a été rapportée par Gallard et coll. [7] (figure I-1). Pour une concentration totale de $10^{-3}M$, les espèces Fe^{3+} et $FeOH^{2+}$ prédominent à pH de 2, 5 , et les espèces colloïdales commencent à se former à partir de pH 3 (apparition d'une turbidité et d'une coloration jaune pâle). Plus le pH est élevé, plus la disponibilité des formes libres en solution diminue : la diminution de concentrations des espèces libres de Fe (III) inhibe alors la régénération de Fe (II) , et par conséquent la production des radicaux $OH\cdot$. Ceci se répercute sur la vitesse et le rendement de la réaction de Fenton. Le travail de Gallard et coll. [51] ainsi que plusieurs auteurs [29 ,35,52,53] suggèrent la plage de pH =2.8-3.0 comme valeurs optimales pour l'efficacité du système Fenton .Un milieu très acide influence aussi négativement la catalyse de la réaction de Fenton . Les espèces libres de Fe(II) et Fe(III) sont plus ou moins fortement

Chapitre I : Etude bibliographique

complexés par H_2O_2 ou d'autres ligands présents dans le milieu pour $pH < 2$. Une autre conséquence d'un milieu fortement acide se manifeste au niveau de l'inhibition de la réaction de régénération catalytique de Fe(II) (réaction 35)

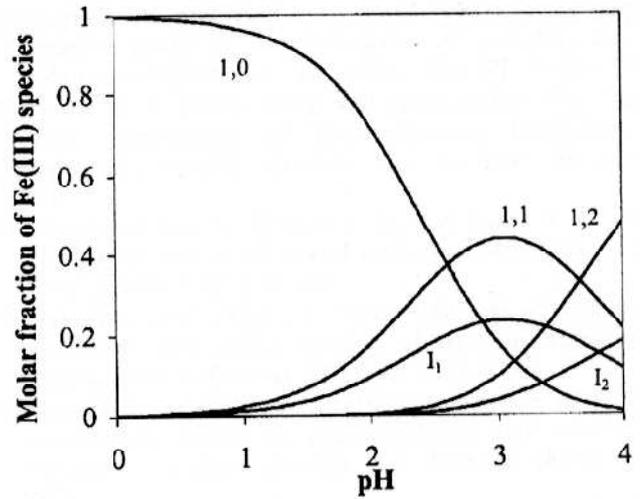
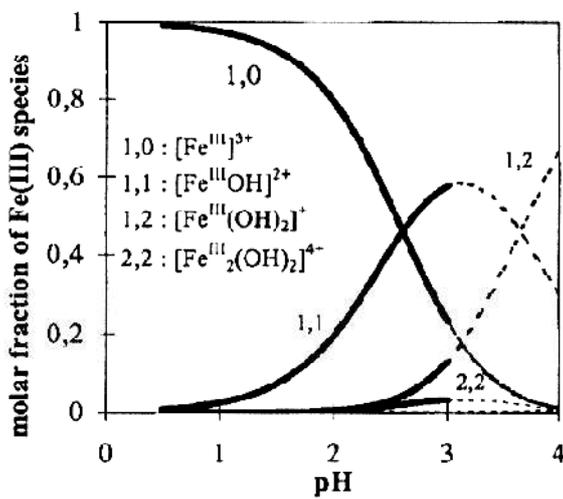
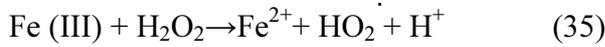


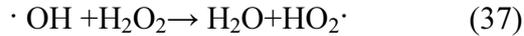
Figure I-1 : Spéciation des espèces solubles de Fe^{III} (a) en milieu acide ($[Fe^{III}] = \tilde{1}10^{-3} \text{ mol/L}$, $I = 0,1 \text{ M}$), (b) en présence de H_2O_2 . ($I_1 : [Fe^{III}(HO_2)]^{2+}$; $I_2 : [Fe^{III}(OH)(HO_2)]^+$), ($[Fe^{III}] = \tilde{5}10^{-4} \text{ mol/L}$, $[H_2O_2] = 0,5 \text{ mol/L}$, $I = 0,1 \text{ M}$). [52].

2-Effet de la concentration en réactifs:

Les concentrations des deux réactifs ainsi que le rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ influencent significativement le rendement de la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique [54]. Une augmentation de concentration des deux réactifs peut donc entraîner une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Mais, un grand excès de réactif peut aussi devenir un facteur limitant car Fe(II) et H_2O_2 se comporteront dans ce cas comme des pièges à radicaux $\cdot OH$ formés suivant les réactions (36) et (37), et donc inhiber l'oxydation des polluants cibles [54]. En pratique, on se base sur le

Chapitre I :Etude bibliographique

rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, qui varie, selon les conditions et la nature d'effluent à traiter, entre 10 et 40 .



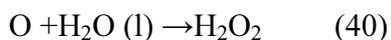
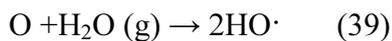
3-Effet des ions inorganiques:

La présence des ions inorganiques en milieu réactionnel peut aussi inhiber la réaction de Fenton. Cette inhibition est due à deux phénomènes [47,54-57] : (i) un piégeage des radicaux par des ions tels que Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- ou PO_4^{3-} et (ii) un phénomène de complexation car ils complexent les espèces libres (Fe) et Fe(III). Par contre, les ions ClO_4^- et NO_3^- [57,58] 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.

IV.4.2 Procédé d'ozonation :

a) Ozonation (O_3) :

L'ozone oxydant puissant ($E^\circ=2.07$ V), se décompose rapidement en dioxygène atomique (Eq 38) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq39) ,en phase aqueuse , l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Eq 40) . L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres.

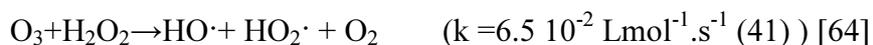


Chapitre I :Etude bibliographique

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [59-61] . Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer [59], alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [25,62]. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques [25, 60]. De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O₃ dans l'eau : environ 0,1 mM à 293 K [25] et son transfert de masse est un facteur limitant.

b) Peroxonation (H₂O₂/O₃) :

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq 41) ;



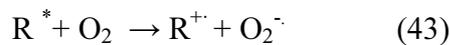
Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O₃, la forte consommation énergétique et dépend de nombreuses paramètres tels que le pH , la température, les réactions parasites consommant les [•]OH et le type de polluant [64] . En revanche , l'ozonation et la peroxonation 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.

IV.4.3 Procédé photochimique homogène UV :

Les POA photochimiques constituent un outil simple, efficace sur le plan technique, économique et écologique dans le traitement des eaux usées contenant des micropolluants organiques persistants. Ils constituent les procédés les plus étudiés et développés sur le plan pratique parmi les POA. Plusieurs unités de traitement ont été ainsi mises en place [7]

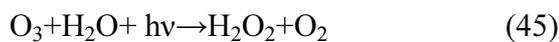
a) Photodissociation directe (UV) :

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 300$ nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (Eq 42) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réactions 43 et 44).



b) Photolyse de l'ozone (O₃/UV) :

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H₂O₂ (réaction 45) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (réaction 46). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO[•]. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, 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 [64].

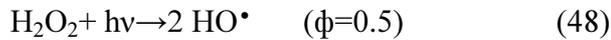


c) Photo-peroxonation (O₃/ H₂O₂/UV) :

Dans le système O₃/ H₂O₂/UV, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène (réaction 45) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de

Chapitre I :Etude bibliographique

H₂O₂ (réaction 48). L'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition de O₃ en radicaux HO[•] (réaction 46).



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. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H₂O₂ est grande, mais ce procédé est lui aussi limité par la faible solubilité de O₃ et de sa réactivité lente sur H₂O₂.

ϕ : représente le rendement quantique d'une réaction photochimique, à une longueur d'onde λ est donné par la relation :

$$\phi_\lambda = \Delta n / N_{a,\lambda}$$

Le nombre de molécules Δn de réactif transformé (ou de produit formé) pendant un temps t est déterminé par chromatographie liquide.

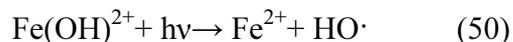
$N_{a,\lambda}$: Nombre de moles de photons absorbés

d) Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV) :

La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV $\leq 300\text{nm}$ (réaction 48). La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de H₂O₂. Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour les 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 Kj/mol). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (H₂O₂ lui-même en forte concentration).

e) Photocatalyse homogène (système H₂O₂/Fe²⁺/UV) : procédé photo-Fenton :

La photocatalyse homogène est basée sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement (réactions 49-51). La solution à traiter contient à la fois une quantité de H₂O₂ suffisante à la dégradation /minéralisation et une quantité catalytique d'ions ferreux . 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 . En effet, l'effet de l'irradiation est doublement bénéfique [7] : d'une part, la production supplémentaire de radicaux HO· (réaction 50) lors de la réduction photochimique d'ions ferriques, et d'autre part la catalyse de la réaction de Fenton (réaction 51) . La régénération catalytique des ions ferreux a pour l'effet de limiter l'ajout du sel de fer et d'éliminer la formation de boues d'hydroxyde ferrique. Le traitement se fait généralement à pH 3. A ce pH , l'ion ferrique se trouve majoritairement sous forme Fe(OH)²⁺, la forme de Fe(III) qui absorbe fortement la lumière UV ($\epsilon \sim 1500 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à pH 3) par rapport à H₂O₂ .



H₂O₂ présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à des longueurs d'onde inférieure à 300 nm pour former les radicaux ·OH (réaction 48) avec un rendement négligeable par rapport aux réactions (50) et (51).

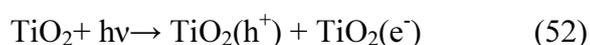


IV.4.4 Photocatalyse hétérogène:

La dépollution photocatalytique des eaux usées constitue une technique alternative de traitement basée sur l'irradiation UV de matériaux semi-conducteurs en poudre comme TiO₂ , CdS, Fe₂O₃, dispersés dans l'eau. L'application de la photocatalyse à la dégradation des contaminants a été utilisée avec succès pour une très grande variété de composés incluant les alcanes, les alcools, les composés aliphatiques , les acides carboxyliques, les alcènes , les phénols, les colorants , les pesticides et les PCB .

Chapitre I :Etude bibliographique

Le dioxyde de titane (TiO₂) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduelles industrielles, en raison notamment de la faible énergie nécessaire à son activation (E_{act}=3,2 eV). Les électrons de valence du TiO₂ peuvent être excités par absorption des rayons UV dont l'énergie est supérieure à l'énergie d'activation (λ<380 nm) des électrons de TiO₂ (réaction 52). Les électrons excités passent de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), ce qui crée un défaut électronique appelé trou d'électrons positif (h⁺) dans la couche de valence. Dans la bande de conduction, les électrons (e⁻) sont libres comme les électrons de conduction d'un métal. Cette réaction est représentée souvent par la réaction(53)

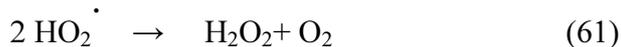
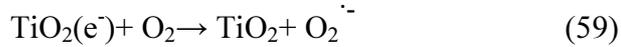


Les paires électron-trou peuvent se combiner ou réagir avec des espèces chimiques présentes à la surface du semi-conducteur pour conduire à la formation d'espèces oxydantes, qui seront responsables de la dégradation des polluants organiques (réactions 54-58). Les trous h⁺ peuvent donner des réactions de transfert d'électron avec des molécules d'eau ou d'ions hydroxyles adsorbés pour former des radicaux [•]OH (réactions 54 et 55) ou oxyder des composés organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur (réaction 57).



Les électrons libres excédentaires de la bande de conduction réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux superoxyde (O₂^{•-}) et hydroperoxyde (HO₂[•]). Les radicaux HO₂[•] formés génèrent, par permutation du peroxyde d'hydrogène qui constitue une voie supplémentaire de formation des radicaux [•]OH (réactions 59-62). La dégradation des

polluants est donc effectuée par les espèces oxydantes, en particulier les radicaux $\cdot\text{OH}$ formées lors de la photolyse de TiO_2 .



L'utilisation des particules de TiO_2 en suspension pour augmenter l'efficacité de la photocatalyse hétérogène a constitué longtemps un handicap pour l'industrialisation de ce procédé. Récemment, ce problème a été résolu par fixation des particules de TiO_2 sur des supports industriels [7].

IV.4.5 Procédé d'oxydation avancée électrochimique :

L'électrochimie constitue un outil propre et efficace pour produire, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton (électro-Fenton) des radicaux hydroxyles.

Les POA électrochimiques par électrochimie directe (oxydation anodique) ou par électrochimie indirecte (électro-Fenton) possèdent les exigences requises pour un procédé de dépollution chimique, à savoir :

- De permettre une dégradation rapide des polluants organiques tout en évitant la formation de nouvelles espèces toxiques ;
- De conduire à la minéralisation totale des polluants organiques ;
- D'utiliser pas ou peu de réactifs chimiques ;
- Et d'avoir un coût énergétique le plus faible possible.

L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production in situ et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction de réactifs chimiques, ni de grandes

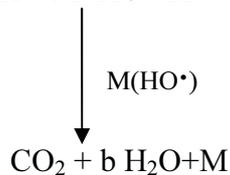
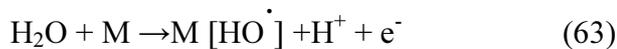
quantités de catalyseur dans le milieu, de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement.

a) Oxydation anodique :

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour traiter les eaux usées contenant de faible concentration de polluants organiques est l'oxydation anodique.

Ce procédé utilise une anode de haute surtension d' O_2 , comme IrO_2 , PbO_2 , Ti/SnO_2 ou diamant dopé avec du bore (BDD).

L'oxydation se déroule en deux étapes : les radicaux hydroxyles sont générés par décharge anodique de l'eau sur des sites actifs de l'électrode (M) (réaction 63) qui réagissent ensuite sur les produits organiques R adsorbés (réaction 64). Le produit oxydé RO obtenu peut être oxydé davantage par les radicaux hydroxyles continuellement fournis au milieu.



b) Procédé électro-Fenton:

Les deux réactifs de Fenton (H_2O_2 , Fe^{3+}) sont générés électrochimiquement de manière continue dans la solution d'eau à traiter. Pour cela, il suffit de saturer la solution d'oxygène en présence d'une quantité catalytique (environ $10^{-4}M$) d'un sel de fer ferreux ou ferrique, et d'appliquer un potentiel ou un courant cathodique à l'électrode de travail.



Chapitre I :Etude bibliographique

Au potentiel de réduction de l'oxygène, la réduction d'ion ferrique a lieu simultanément pour générer les ions ferreux selon la réaction (66) :



Le réactif de Fenton est ainsi produit in situ et la réaction de Fenton prend place en milieu homogène pour produire des radicaux hydroxyles, la réaction électrochimique qui a lieu à l'anode est l'oxydation de l'eau en O₂ (réaction 67), cette réaction fournit 75% d'oxygène.



Paramètre expérimentaux affectant la dégradation :

Le procédé électro-Fenton simple dans son principe fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètre expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé , le pH qui régit la réaction de Fenton , les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamique (température) et cinétiques (concentrations en catalyseur [Fe³⁺]).

1-Les électrodes :

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) et un milieu conducteur d'ions (l'électrolyte). Les performances des procédés électrochimiques hétérogènes peuvent souffrir des limitations de transfert de masse et de la taille des surfaces spécifiques d'électrode. Ce qui impose que les composants de la cellule et en particulier l'activité du matériel d'électrode, en contact avec un milieu agressif soient chimiquement stables à long terme.

La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène s'effectue avec un haut rendement électrique seulement sur certains matériaux cathodiques incluant le mercure, l'or et le carbone [25]. Les matériaux carbonés (feutre de carbone, carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) sont connus pour posséder des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques et sont sûrs d'un point de vue environnemental. Ce type d'électrode est très répandu dans les différentes équipes de

Chapitre I :Etude bibliographique

recherche travaillant sur le procédé d'électro-Fenton car simple d'utilisation, moins onéreuse et surtout moins polluante que ses analogues notamment celles au mercure [25].

2-Le pH :

Le pH du milieu est un paramètre très important du procédé électro-Fenton .Plusieurs travaux [29,35,52,53] ont établi qu'une valeur de pH autour de 3 permet une efficacité maximale pour la réaction de Fenton , et par conséquent pour le procédé électro-Fenton . La nature de l'acide inorganique utilisé pour ajuster le pH du milieu peut aussi jouer un rôle sur l'efficacité du procédé.

3-Le catalyseur (sel de Fe^{II} ou Fe^{III}) :

La capacité des espèces du fer en solution à catalyser le peroxyde d'hydrogène dépend de leur forme oxydée qui change au cours de l'électrolyse. Fe(II) fraîchement additionnée au milieu est un catalyseur efficace de la dégradation de H₂O₂. La quantité de radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton électrochimiquement assistée est liée à la concentration en catalyseurs. Dans leur étude sur l'influence de la concentration de fer(III) sur la dégradation du phénol, [25] ont conclu que pour une gamme de concentration variant de 10 mM à 0.5 mM, le rendement de dégradation augmentait lorsque la concentration en fer diminuait. Ces auteurs ont suggéré que le taux de formation du fer ferreux devrait être égal au taux de formation du peroxyde d'hydrogène.

4-Le courant d'électrolyse :

La réaction de Fenton électrochimiquement assistée peut-être gouvernée soit par le potentiel soit par le courant. Le potentiel le plus adéquat se situe entre -0,6 et -0,5 V/ECS [25].

La hausse du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques. L'accélération de la dégradation associée à la hausse du courant s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de régénération de Fe²⁺, soit une production plus importante en radicaux [•]OH .

5-La température :

La température de la solution affecte le transfert d'électrons et les taux de transfert de masse, et par conséquent influe sur la régénération de Fe^{2+} . Pour des températures variant entre 10°C à 46°C, [65] ont montré que le pourcentage de régénération de Fe^{2+} augmentait avec la température : 48 % à 10°C et 80 % à 46°C en fin d'électrolyse. Si la hausse de température facilite la régénération de Fe^{2+} en revanche, elle diminue la solubilité de O_2 . Pour une augmentation de 10°C à 35°C, la solubilité de O_2 chute de 11,27 mg/L à 6,93 mg/L, ce qui a pour effet de réduire la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène. De plus la constante cinétique de réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} varie avec la température.

c) Procédé photo-électro-Fenton :

Lors du procédé photo-électro-Fenton, la solution traitée par électro-Fenton est soumise à l'irradiation de la lumière UVA de $\lambda_{max}=360nm$. Lorsque le traitement s'effectue à pH optimal (2,8-3,0), l'espèce prédominante du métal, le $Fe(OH)^{2+}$, provoque la réaction de photolyse pour produire des radicaux hydroxyles selon la réaction (68)



La production supplémentaire des radicaux hydroxyles par la réaction (68), ajoutée à ceux formés par la réaction de Fenton permet de produire des radicaux avec une vitesse de formation plus élevée. Mais, l'effet le plus important de cette photolyse se manifeste au niveau de son action positive sur la minéralisation.

IV.4.6 Procédés sonochimiques :

Les ultrasons appartiennent à la catégorie des sons qui sont inaudibles par l'homme, ce sont des ondes vibratoires dont la fréquence est supérieure au seuil d'audibilité de l'oreille humaine qui se situe classiquement au environ de 16000 Hz.

Les grandeurs physiques caractéristiques d'ondes ultrasonores : la fréquence, la longueur d'onde, la vitesse de propagation et la puissance qui permet de quantifier l'énergie ultrasonore transmise au milieu soumis aux ultrasons, les ultrasons se différencient alors selon

Chapitre I :Etude bibliographique

deux critères principaux : la fréquence et la puissance . Le domaine ultrasonore est divisé entre :

- Les ultrasons de basse fréquence de 16 à 100 KHz .
- Les ultrasons de haute fréquence >100KHz.
- Les ultrasons de très haute fréquence > 1MHz.

La création de l'onde ultrasonore nécessite un transducteur. Il s'agit d'un dispositif capable de transformer l'énergie disponible (mécanique ou électrique) en une vibration, les plus utilisés sont les céramiques piézoélectriques qui sont fabriqués à partir du titane zirconate de plomb.

a) **L'effet piézoélectrique :**

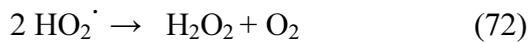
L'effet piézoélectrique se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel entre les faces de certains cristaux lorsqu'ils sont soumis à une déformation, c'est l'effet inverse qui est utilisé dans ce cas, le fait d'appliquer une différence de potentiel alternative entre les deux faces d'un cristal permet de créer une succession de phases de compression et de détente génératrice de mouvement .

b) **Bulle de cavitation acoustiques :**

Depuis 1990 l'application des ultrasons dans le domaine de l'environnement suscite un intérêt croissant en recherche et développement. Les transformations chimiques induites par les ultrasons , et qui sont à l'origine des applications dans le domaine du traitement de l'eau s'explique par le phénomène de **la cavitation ultrasonore** à savoir la formation , la croissance et l'implosion de la bulle par l'action des ultrasons dans un liquide soumis à des fluctuations périodiques de pression . Les bulles de cavitation se forment à partir d'inclusion de gaz ou de vapeur piégée dans les microfissures de la surface des parois du réacteur , des particules en suspension et d'autres impuretés présents en solution lorsque une poche de gaz se trouve soumise à une phase de diminution de la pression hydrostatique moyenne son volume augmente , et peut donner naissance à une cavité . L'évolution de la cavité dépend de son volume initial, et du champs de pression qui l'affecte. Le volume de cavité peut aussi augmenter jusqu'à atteindre une valeur critique pour laquelle elle entre en résonance avec l'onde incidente. Le volume s'accroît fortement dans la phase de dépression (10 à 100 fois le

Chapitre I :Etude bibliographique

volume initial) , la compression rapide d'une durée comprise entre 0.1 et 100 μ s s'effectue de manière adiabatique , ce qui conduit à l'implosion à des conditions extrêmes de température et de pression , les radicaux HO \cdot sont générés.



Les modes d'élimination des polluants organiques sont reliés aux caractéristiques physico-chimiques des composés. Un composé volatil pénètre à l'intérieur de la bulle de cavitation et est incinéré lors de l'effondre de la bulle, par contre les substances non volatiles ne rentrent pas dans la bulle de cavitation mais elles seront la cible de radicaux hydroxyles expulsés de la bulle : une substance hydrophobe est éliminée à l'interface bulle-solution, alors qu'une substance hydrophile est éliminée à une moindre vitesse par des radicaux $\cdot\text{OH}$ au sein de la solution.

C) Les avantages de la méthode :

Les avantages qui présentent cette méthode sont :

- Aucun ajout de produits chimiques ;
- Une efficacité indépendante de la coloration et la turbidité du milieu.

d) Décontamination de solutions aqueuses par sonochimie :

1-Effet des ultrasons seuls :

La majorité des systèmes étudiés sont les solutions aqueuses contenant les composés aromatiques et les hydrocarbures halogénés, les premiers travaux ont été effectués sur le traitement sonochimique du phénol (541KHz, 27°C, air) avec formation d'hydroquinone et de catéchol qui disparaissent au cours du traitement.

2-Ultrasons/ozone :

La combinaison des ultrasons avec l'ozone fournit trois sources de $\cdot\text{OH}$:

- A partir de la décomposition sonochimique de l'eau ;
- A partir de la dégradation de l'ozone ;
- A partir de la décomposition thermique de l'ozone dans la bulle de cavitation acoustique.

L'effet combiné augmente la cinétique de dégradation du polluant par exemple : la combinaison des ultrasons et l'ozone augmente la vitesse de dégradation de colorant textile de 20 fois par rapport à l'ozone seul sous agitation [25].

3-Procédé ultrasons/UV :

La combinaison des deux procédés est plus efficace que l'utilisation de chacun seul.

IV 4.7 Sono- électro-Fenton : couplage avec la sonolyse :

Le traitement par sono-électro-Fenton est une nouvelle méthode qui correspond au couplage de l'électro-Fenton avec l'irradiation simultanée par les ultrasons (sonolyse).

Les polluants organiques sont ainsi détruits par l'action combinée des radicaux $\text{HO}\cdot$ formés par la réaction de Fenton et par différents processus provoqués par les ultrasons, comme la pyrolyse dans les bulles de cavitation et l'oxydation par radicaux $\text{HO}\cdot$ formés lors de la sonolyse de l'eau (réaction 69). Les deux effets (électrolyse et sonolyse) sont produits simultanément. La céramique qui produit les ultrasons est placée sous la base de la cellule électrochimique et un transducteur permet de transmettre les ultrasons à la solution sous traitement électro-Fenton . Les solutions sont soumises à l'irradiation ultrasonore de haute fréquence (460 et 465 kHz) et basse fréquence (~ 28 kHz), avec des puissances de 20,60 et 80W respectivement [7].



Chapitre I :Etude bibliographique

IV.5 Comparaison des POA :

En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA (tableau 5), 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 et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant ou encore pour éliminer les boues formées. Aujourd'hui, les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs.

Tableau 5 : comparaison des procédés d'oxydation avancée :

Technique	Avantage	Inconvénients
O ₃ /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 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
H ₂ O ₂ /UV , H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ /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 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
		-application industrielle problématique à

Chapitre I :Etude bibliographique

Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> -installation simple -dégradation efficace des polluants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> cause du rendement quantique faible -limitation par le transfert de masse -récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction -colmatage des filtres -efficacité et durée de vie de la lampe limitée -eaux usées troubles posent des problèmes
Electrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> -faible quantité de produits chimiques -élimination efficace des organiques -grande efficacité de courant 	<ul style="list-style-type: none"> -production de H₂ à la cathode empêche la matière de précipiter -agglomération d'hydroxydes insolubles -formation de boues -passivation de l'anode
Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe³⁺,Fe²⁺ par exemple) -simple utilisation -minéralisation efficace des organiques aromatiques 	<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 pH trop élevés

V. Conclusion :

Depuis une cinquantaine d'années, les scientifiques ont découvert qu'une grande quantité de produits chimiques que l'homme utilise présentaient de multiples risques pour la faune, la flore et les êtres humains. Certains, les plus dangereux, ne sont plus utilisés. Dans le cas du Bisphénol-A , qui n'est pas considéré comme une menace importante en tant que polluant par la plupart des normes de gouvernement, est encore utilisé. Il est en effet intégré dans la composition d'une très grande quantité de produits que nous utilisons, mais aussi que nous mangeons par l'intermédiaire des emballages alimentaires qui viennent alors contaminer la nourriture. Pourtant, la majorité des études effectuées montre qu'il y a un réel risque pour la santé des animaux et des êtres humains. Sur ces derniers, l'impact du BPA peut être temporaire, comme des rougeurs sur la peau ou les yeux. Mais, il peut aussi nuire à long termes comme quand il se substitue aux œstrogènes ou qu'il atteint les cellules du fœtus et provoque des malformations. Il semblerait donc que la fabrication et l'usage de ce produit devraient être strictement réglementés. Un début a été fait dans l'Union Européenne, où un seuil maximal d'exposition quotidienne a été fixé, contrairement aux Etats-Unis où son utilisation n'est pas du tout réglementée. Cependant, son utilisation ne semble pas pouvoir s'interrompre avant que l'on ait trouvé un autre composé qui fournit la même polyvalence que celui-ci, sans avoir de conséquences additionnelles sur l'environnement. En effet, la plupart des produits chimiques qui présentent les mêmes propriétés, et donc qui peuvent le remplacer, sont réellement plus toxiques mais aussi plus chers.

Malheureusement, il est probable qu'une grande quantité de produits chimiques qui ne sont pas encore bien étudiés puissent être encore plus nuisibles que ceux déjà reconnus comme tels.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) constituent une alternative prometteuse dans le domaine du traitement des eaux contaminées par des micropolluants organiques persistants. Contrairement aux procédés physiques (ultrafiltration, osmose inverse ou adsorption sur charbon actif) qui séparent les polluants, les POA détruisent complètement les polluants présents en solution. Ils possèdent un grand pouvoir oxydant grâce à une espèce fortement oxydante et extrêmement réactive, le radical hydroxyle. La génération catalytique de cette espèce, soit électrochimiquement (électro-Fenton), soit photochimiquement (photo-Fenton), constitue un avantage important, et permet d'augmenter l'efficacité du traitement tout en

Chapitre I :Etude bibliographique

évitant l'ajout de réactifs chimiques dans le milieu aqueux à traiter. Ces procédés 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.

Les différents exemples exposés dans ce chapitre montrent l'efficacité de ces procédés dans le traitement des eaux contaminées par des micropolluants organiques toxiques.

Les procédés électro-Fenton , photo-Fenton et photocatalyse hétérogène conduisent dans tous les cas à la minéralisation quasi complète des solutions traitées. Toutefois , il s'agit de procédés développés dans les dernières décennies, et malgré de nombreuses études avancées au niveau de la paillasse, l'émergence de pilotes ou d'unités de traitement à l'échelle industrielle reste limitée. La nécessité d'opérer à pH acide constitue un réel problème pour les procédés liés à la réaction de Fenton. 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). En ce qui concerne la photocatalyse hétérogène, la gêne créée par la présence de particules de TiO_2 dans le milieu semble être résolue par la fixation de ces particules sur des lits de matériaux . Couplée à l'énergie solaire (utilisation de collecteurs solaires), la photocatalyse solaire semble être un procédé assez intéressant.

CHAPITRE II

PROCEDES

EXPERIMENTAUX ET

METHODES

ANALYTIQUES

Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

I. PRODUITS CHIMIQUES :

Réactifs :

Les différents réactifs employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable. Toutes les solutions ont été préparées dans l'eau distillée.

Tableau 6 : Fournisseurs et pureté des réactifs utilisés

Produit	Fournisseur	Qualité
Bisphenol-A	Aldrich	99+%
H ₂ SO ₄	Fluka	95-97%
H ₂ O ₂	Préparé par Prochima	35%
FeSO ₄ .7H ₂ O	Acros	99%
Na ₂ SO ₄	Prolabo	R.P.NORMA pur 99%
NaHCO ₃	Prolabo	
Oxalate de sodium	Riedel-de Haën	
Na ₂ HPO ₄	Merck	98%
NaH ₂ PO ₄	Labosi	
KM _n O ₄	Prolabo	99%
HCl	Riedel-de Haën	32%
Acétonitrile	Acros	HPLC/UV

Propriétés physico-chimiques du bisphénol-A :

Les propriétés physico-chimiques du bisphénol-A sont regroupées dans le tableau (7) :

Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques du bisphénol-A

Formule		log P	3.32
Masse molaire	228.29	P _v (mm Hg)	3.92.10 ⁻⁷
T _f (°C)		pKa ₁ ; pKa ₂	
T _{eb} (°C)		HL (atm.m ³ /mol)	10 ⁻¹¹
Solubilité dans l'eau (mg/L)	120	OH (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1.02. 10 ¹⁰

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

P_v : pression de vapeur ;

HL : constante de Henry ;

OH : constante réactionnelle avec le radical hydroxyle.

II. Les dispositifs expérimentaux :

II.1 Montage utilisé :

Réacteur :

Toutes les dégradations du Bisphénol-A ont été réalisées, avec un même volume réactionnel de 300 mL, à la température ambiante. 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 est fabriqué par Somiver.

Lampe :

L'émission du rayonnement ultraviolet est assurée par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray Lamps Group, type (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 du rayonnement UV émis.

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

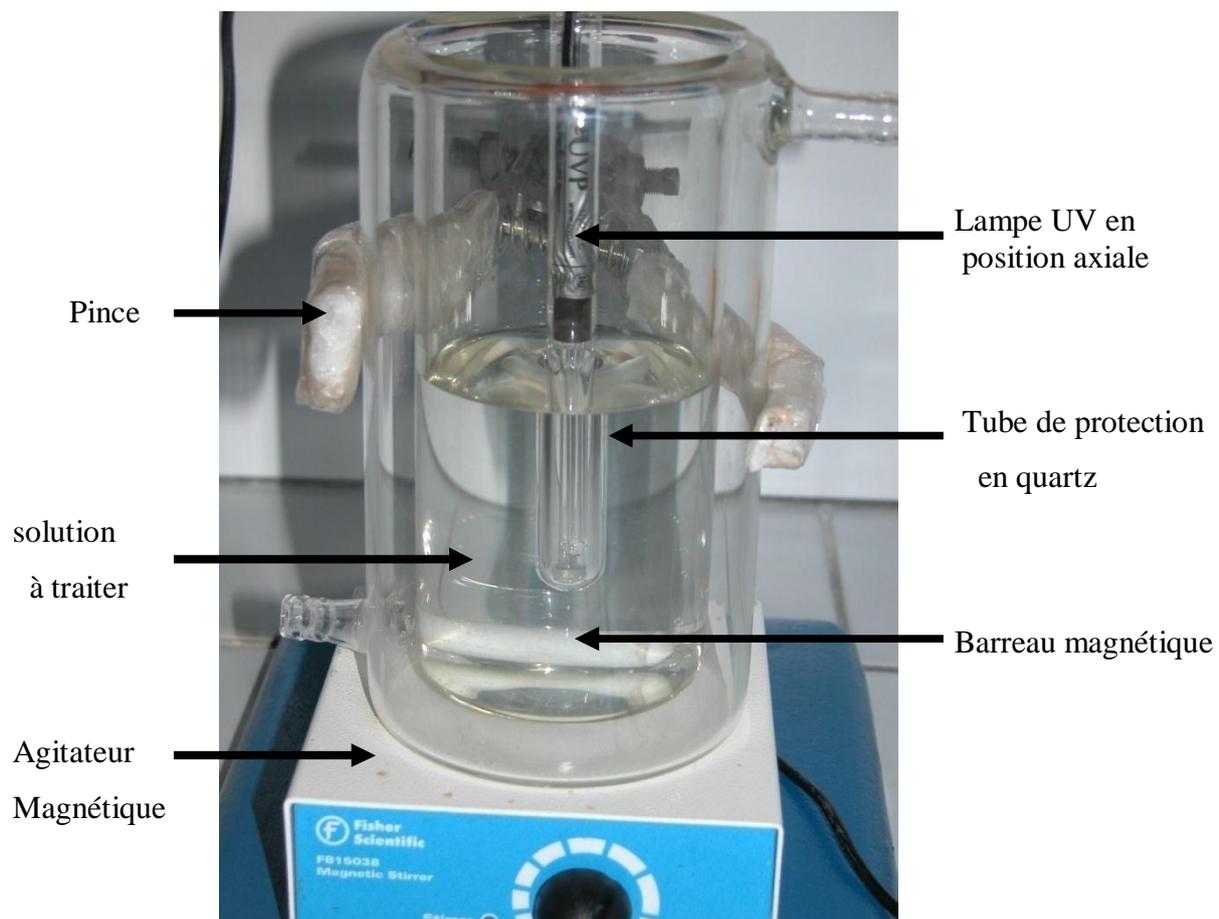


Figure II-1 : *Montage réactionnel utilisé.*

II.2 Techniques analytiques :

II.2.1 Spectroscopie UV ó visible :

Les différents échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre JENWAY 6405 UV/VIS aux longueurs d'onde respectives 225 et 270 nm, le spectre du Bisphénol-A est représenté sur la figure II-2 :

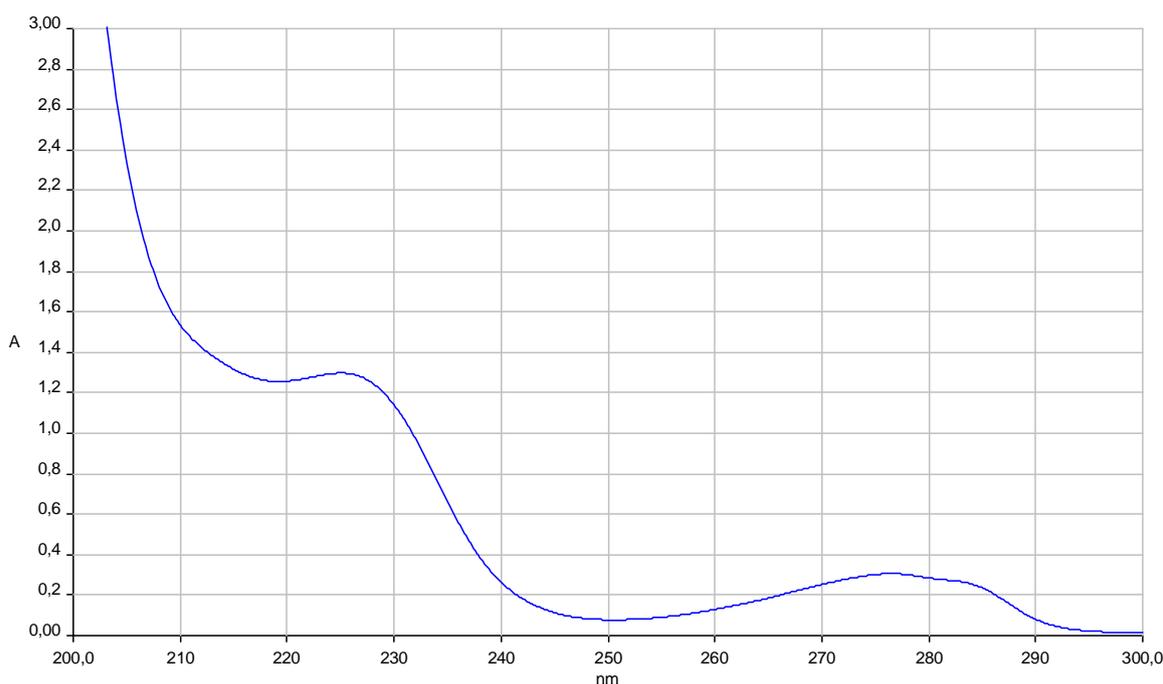


Figure II-2 : Balayage spectrale du Bisphénol-A

II.2.2 Analyse chromatographique Par HPLC

Présentation de la méthode :

HPLC :

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. Les séparations des constituants sont fondées sur les différences d'affinité entre deux phases non miscibles : une phase stationnaire et une phase mobile.

Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

1-Réservoir de solvant (éluant) :

Le réservoir contient la phase mobile en quantité suffisante ,peut être un solvant ou un mélange de solvant.

2-La pompe :

Elle est munie d'un système de gradient permettant d'effectuer une programmation de la nature de solvant, elle permet de travailler en mode isochratique (100% d'un même éluant tout au long de l'analyse) et en mode gradient (avec une variation de la concentration des constituants du mélange d'éluants)

3-Vanne d'injection :

C'est un injecteur à boucle d'échantillonnage, il existe des boucles de différents volumes, le choix du volume de la boucle se fait en fonction de la taille, de la colonne et de la concentration supposée des produits à analyser. Le système de la boucle d'injection permet d'avoir un volume injecté constant, ce qui est important pour l'analyse quantitative.

4-La colonne :

La colonne est un tube construit dans un matériaux le plus inerte possible aux produits chimiques souvent en «inox» ou en «verre» de diamètre de 4 à 20 mm et longueur de 15 à 30 cm.

5-La phase stationnaire :

*La phase normale : elle est constituée de gel de silice donc matériaux très polaire, il faut donc utiliser un éluant apolaire ainsi lors de l'injection d'une solution , les produits polaires sont retenus dans la colonne contrairement aux produits apolaires qui sortent en tête.

L'inconvénient d'une telle phase c'est une détérioration rapide au cours du temps du gel de silice ce qui entraine un manque de reproductibilité de séparation.

*La phase inverse : elle est majoritairement composée de silice greffé par des chaines linéaires de 8 à 18 atomes de carbone.

Cette phase est apolaire et nécessite donc un éluant polaire. Dans ce cas ce sont les composés polaires qui seront élués en premier contrairement à une phase normale, il n'y a pas d'évolution de la phase stationnaire au cours du temps, et la qualité de séparation est donc maintenue constante.

Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

6-La phase mobile :

L'interaction plus au moins forte entre la phase mobile et la phase stationnaire se répercute sur les temps de rétention des solutés.

7-Détecteur :

Le plus utilisé est un détecteur UV Visible , il mesure l'absorption de la lumière par le produit à la sortie de la colonne, on opère à la longueur d'onde constante fixée par l'opérateur, la lampe deutérium est utilisée pour un variant de 190 à 350 nm, et la lampe à vapeur de mercure est utilisée à une longueur d'onde non variable à 250nm.

a) 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 1ml.min⁻¹. La détection s'effectue à 270 nm.

b) Analyse des produits intermédiaires par chromatographie liquide a 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 Bisphénol-A traités.

II.2.3 Mesure de la DCO (demande chimique en oxygène) :

La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiques oxydables présentes dans l'eau. C'est un des paramètres d'évaluation utilisé pour estimer les taxes de pollution que doivent payer les entreprises productrices d'effluents polluants. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement , comme les composés organiques chlorés.

Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

En conditions normales d'exploitation, les seuils à ne jamais dépasser ont été fixés à 50mg/L pour la DBO₅, 250mg/L pour des matières en suspension [20]. Par ailleurs, les eaux rejetées ne doivent pas contenir des substances qui peuvent favoriser les odeurs, leur pH doit être compris entre 6 et 8.5 et leur température inférieure à 25°C.

Pour les mesures de DCO, on n'utilise pas l'oxygène moléculaire O₂ comme oxydant, car ses capacités d'oxydation sont faibles, et la détermination de la consommation en O₂ est relativement difficile. La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium.

Mode opératoire :

- Mettre 5 mL d'échantillon 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 10mL 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 :

$$\text{DCO}_{(\text{mg/L})} = \frac{0.2 (V_1 - V_2) \cdot 1000}{V}$$

V₁ : volume en mL de KMnO₄ nécessaire pour le dosage ;

V₂ : volume en mL de KMnO₄ pour l'essai à blanc ;

V : volume en mL de l'échantillon.

Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

II.3 Mesure du 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 l'ajustement de pH, 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

Traitement du BISPHÉNOLO- A PAR DES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la dégradation de solutions aqueuses, de concentration égale à 20 mg/l, du Bisphénol-A par les procédés d'oxydation avancée à savoir, H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/UV , $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$, UV/Fe^{2+} , UV seul . 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 ($\leq 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) font que la loi de Beer-Lambert s'applique, ce qui permet de relier la concentration du chromophore à son absorbance.

$$A_{t=0}, A_0 = \epsilon.l.C_0 \quad (73)$$

$$\text{Au temps } t : A = \epsilon.l.C \quad (74)$$

En faisant le rapport (74)/(73) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0 \quad (75)$$

C/C_0 : représente le pourcentage de bisphenol-A dégradé.

Le taux de minéralisation du bisphenol-A a été déterminé par l'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO).

Nous avons étudié en premier lieu :

L'oxydation du bisphénol-A par le peroxyde d'hydrogène ainsi que par le procédé FENTON (système Fe^{2+}/H_2O_2) dans le but de :

- de montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le taux de minéralisation du BPA .
- d'étudier l'efficacité de ces systèmes sur la dégradation du polluant organique .

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 $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ayant pour objectif :

- d'étudier la cinétique de dégradation et de minéralisation,

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

- de déterminer les rendements de dégradation et les constantes cinétiques,
- de montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la vitesse de minéralisation .

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, comme le peroxyde d'hydrogène , la classification des rayonnements en fonction de longueur d'onde. De droite à gauche :

- l'infrarouge avec une longueur d'onde supérieure à 780 nm,
- le visible, pour des longueurs d'onde de 400 nm à 780 nm,
- l'ultraviolet pour des longueurs d'onde de 100 nm à 400 nm,
- et la zone des rayons X pour une longueur d'onde inférieure à 100 nm.

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.

Dans cette partie, les travaux ont été effectués avec une lampe à basse pression de vapeur de mercure (254nm).

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

II. Traitement du bisphénol-A par le peroxyde d'hydrogène :

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur il est nécessaire de l'activer [66]. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

II.1 Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[BPA]$ (la quantité de H_2O_2) :

Les courbes dans la figure (III-1) montrent l'évolution de la dégradation de BPA ainsi que le taux d'abattement de la DCO, lors de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en faisant varier le rapport $[H_2O_2]/[BPA]$. Ces courbes montrent que la minéralisation la plus rapide est obtenue pour le rapport $[H_2O_2]/[BPA] = 15$ puisque on a eu le plus grand rendement de dégradation (9.9 %) ainsi qu'un taux d'abattement de DCO de (16.7 %) (tableau8) , cela revient à la disponibilité des ions HOO^- dans la solution qui proviennent de la dissociation du peroxyde d'hydrogène (réaction (76)) ,ce qui augmente la vitesse s'oxydation du Bisphénol-A [67].



Tableau 8 : Effet du rapport $[H_2O_2]/[BPA]$ sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus lors de l'oxydation du BPA par le peroxyde d'hydrogène $[BPA]=20$ mg/L.

	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R=15	9.9 %	16.7 %
R=30	4.3 %	8.4 %
R=7.5	1.5 %	8.4 %
R=3.75	3 %	8.4 %

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

Un rapport supérieur ou inférieur à cette valeur ne semble pas aller en faveur d'une diminution du temps de traitement ou d'une augmentation du pourcentage d'abattement du DCO. Ce résultat est en contradiction avec celui trouvé par Asim K De et [67], lorsque ils ont fait l'étude cinétique de l'oxydation du phénol, o-chlorophénol et le cathécol par le peroxyde d'hydrogène et ils ont trouvé que l'augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène ajoutée engendre une augmentation du rendement de dégradation. Cette contradiction dans le résultat est peut être dû aux conditions du travail différentes telle que la température, la concentration initiale en réactifs et aux différents produits intermédiaires formés lors de l'oxydation du polluant.

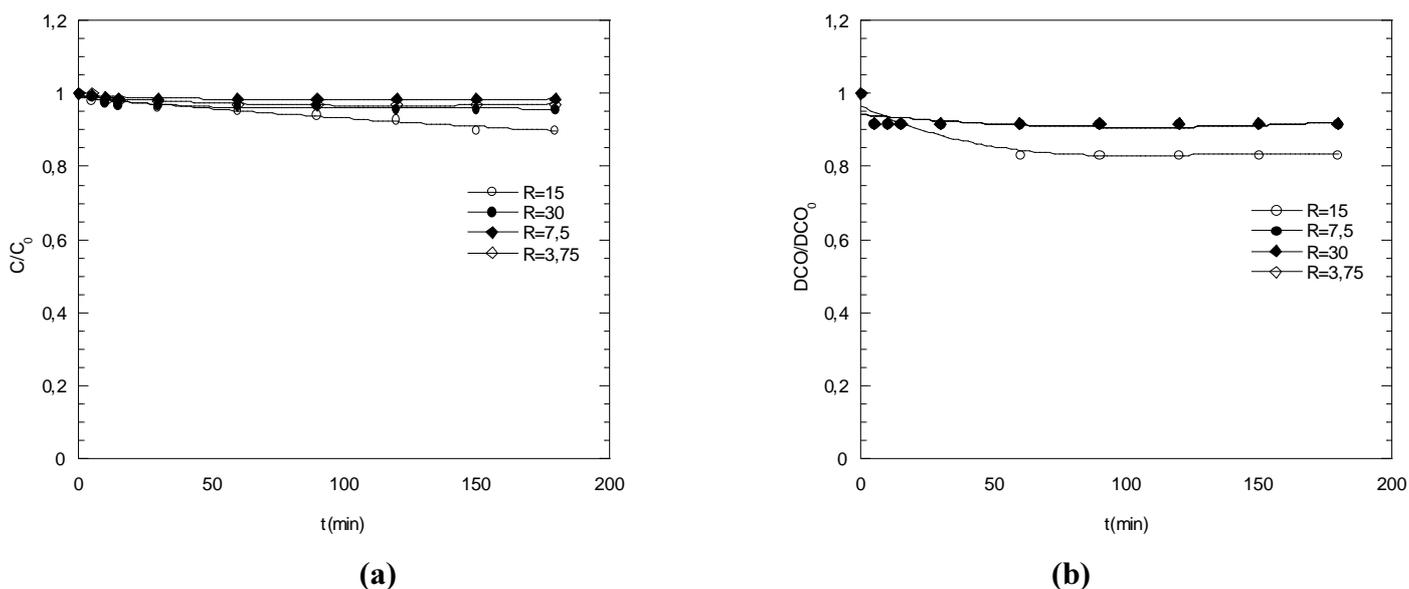


Figure III-1 : Oxydation du BPA par H_2O_2 : Effet du rapport $[H_2O_2]/[BPA]$ sur la dégradation du BPA ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, pH : milieu, $v=300\text{ml}$, $T=24^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

II.2 Effet du pH :

Le pH est un facteur très important c'est pour cela nous avons étudié son influence sur la dégradation du Bisphénol-A pour un rapport $[H_2O_2]/[BPA] = 15$. On a pu conclure que

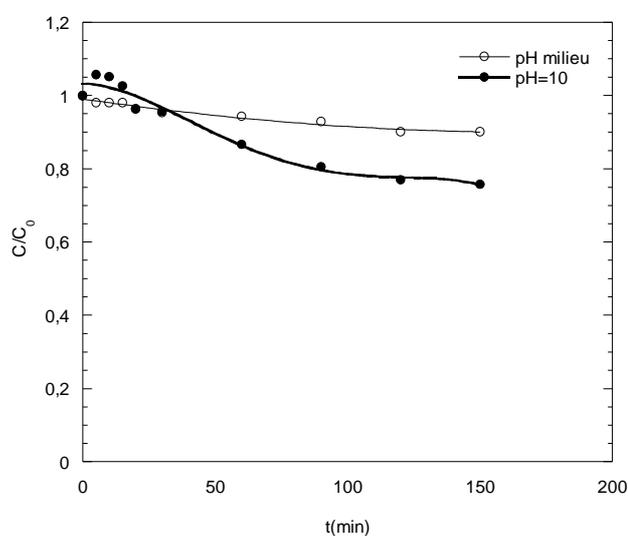
Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

l'augmentation du pH engendre une augmentation dans l'efficacité de dégradation du BPA ainsi une augmentation de l'abattement de DCO.

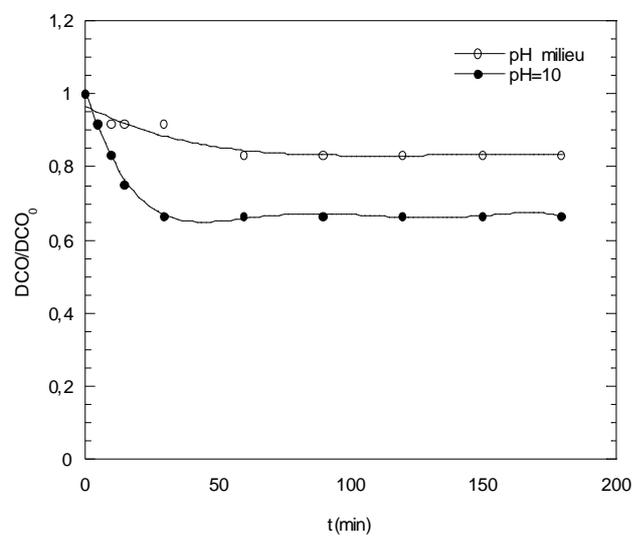
Le tableau (9) résume les résultats des rendements de dégradation ainsi que le taux d'abattement de DCO obtenu en variant le pH du milieu :

Tableau 9 : Effet du pH sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus lors de l'oxydation du BPA par le peroxyde d'hydrogène.

	pH milieu		pH=10	
	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R=15	9.9 %	7.7 %	24.2 %	33.4 %



(a)



(b)

Figure III-2 : Oxydation du BPA par H_2O_2 : Effet du pH sur la dégradation du BPA ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, pH : milieu, $v=300\text{ml}$, $T=24^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

II.3 L'ajout du peroxyde d'hydrogène goutte à goutte :

Nous avons étudié ici la dégradation du Bisphénol-A par le peroxyde d'hydrogène mais en ajoutant cette fois ci l'oxydant goutte par goutte à l'aide d'une microburette, pour un rapport $[H_2O_2] / [BPA]=15$, et pH du milieu On constate que l'ajout de H_2O_2 goutte par goutte

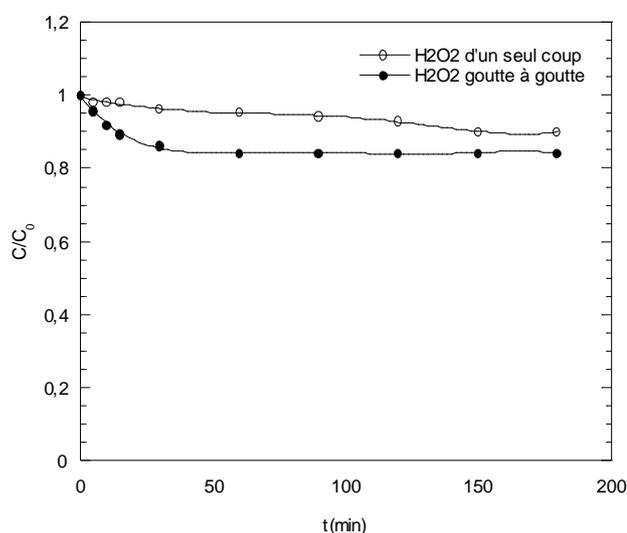
Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

donne un rendement de dégradation de (15.8 %) et un taux d'abattement de DCO de (25 %), ce résultat est meilleur par rapport à celui trouvé lors de l'ajout de l'oxydant d'un seul coup (Figure III-3), du fait que chaque goutte qui tombe va former un radical $\cdot\text{OH}$ qui va à son tour réagir pour dégrader le polluant.

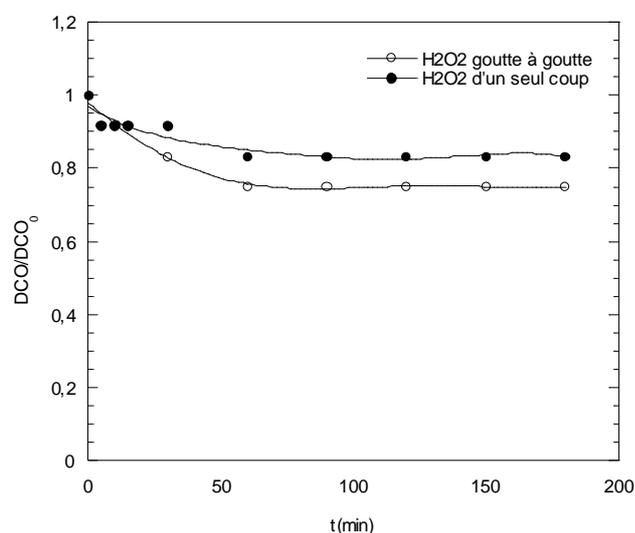
Les rendements de dégradation et le taux d'abattement de la DCO sont résumés sur le tableau suivant :

Tableau 10 : Comparaison des rendements de dégradation et de taux d'abattement de DCO obtenus lors de l'oxydation du BPA par le peroxyde d'hydrogène additionné d'un seul coup et goutte à goutte.

	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
Peroxyde d'un seul coup	9.9 %	7.7 %
Peroxyde goutte à goutte	15.8 %	25 %



(a)



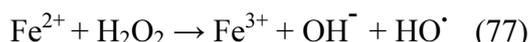
(b)

Figure III-3 : Oxydation du BPA par H_2O_2 goutte à goutte ($[\text{BPA}]_0 = 20\text{mg/L}$, pH : milieu, $v=300\text{ml}$, $T=20^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

III. Traitement du bisphénol-A par le procédé Fenton(Fe²⁺/H₂O₂):

La réaction de Fenton consiste à oxyder le peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux avec une constante de vitesse biomoléculaire de l'ordre de 53-64 M⁻¹s⁻¹ selon la réaction



III.1 Effet du pH :

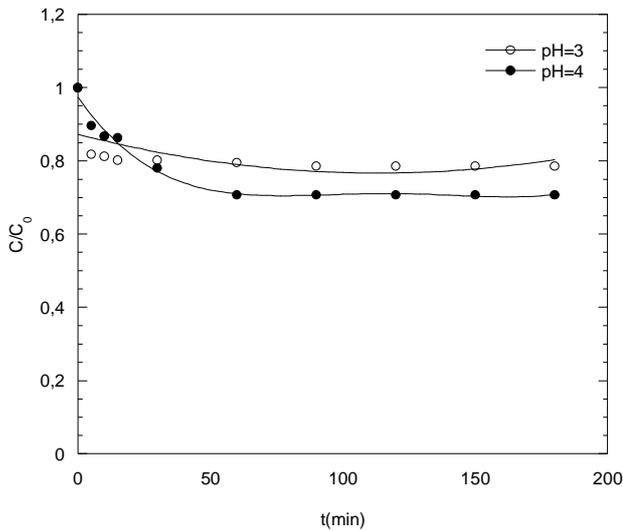
Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton et des procédés apparentés. Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité du métal libre dépend du pH du milieu. On constate que pour un rapport [H₂O₂] / [BPA]=1.875 et à pH élevé nous avons eu un taux de dégradation meilleur (29.3 %) et un taux d'abattement de DCO de (33.4 %), donc pour ce procédé la valeur du pH optimale est pH=4, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Asim K De et al. [67] lorsque les auteurs ont étudié l'effet de pH sur la dégradation de BPA en faisant une comparaison entre le procédé Fenton et Sono-Fenton, et I.Ioan et al.[68]

La faible dégradation obtenue à pH=3, probablement due au faible taux de régénération du Fe(II) à ce pH, le tableau ci-dessous résume les résultats de dégradation obtenus en faisant varier le pH :

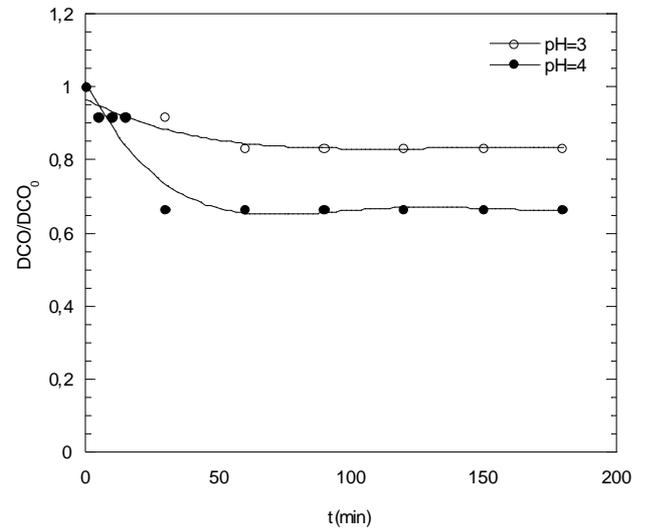
Tableau 11 : Effet du pH sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé Fenton .

	pH =3		pH=4	
	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R=1.875	21.4 %	16.7 %	29.3 %	33.4 %

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



(a)



(b)

Figure III-4 : Oxydation du BPA par le procédé Fenton : Effet du pH sur la dégradation du BPA ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, $\text{pH} = 4$, $v=300\text{ml}$, $T=23^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

III.2 Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [BPA]$:

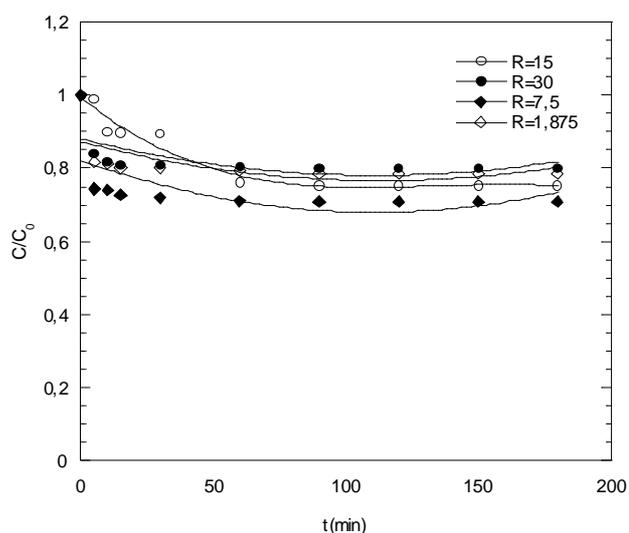
En faisant varier le rapport $[H_2O_2]/[BPA]$ et pour un $\text{pH}=4$, les courbes (FigIII-5) montrent qu'une augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère principalement l'efficacité du procédé Fenton. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Mohamed Chakib EDELAHI [69] où il a été observé qu'une augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère principalement l'efficacité du procédé.

Il est à noter aussi qu'un trop grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le Fe^{2+} et H_2O_2 pouvant se comporter comme des pièges à radicaux et provoquer le ralentissement de la dégradation par inhibition de la réaction de Fenton comme le montre les résultats dans le tableau (12) :

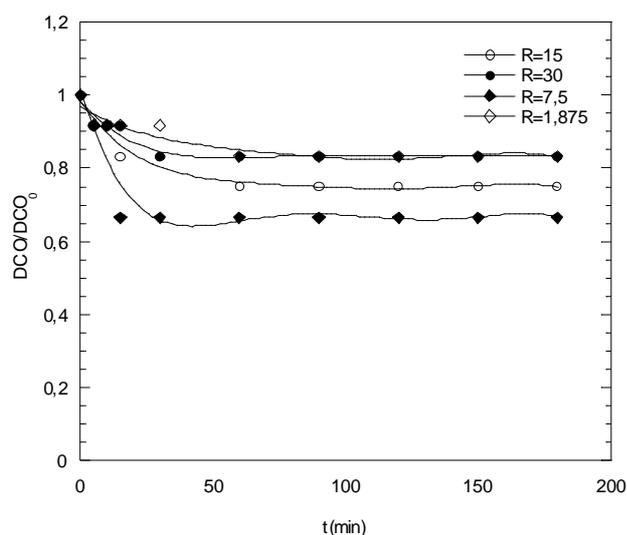
Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

Tableau 12 : Effet du rapport $[H_2O_2]/[BPA]$ sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé Fenton .

	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R=15	24.7 %	25 %
R=30	19.9 %	16.7 %
R=7.5	29.1 %	33.4 %
R=1.875	21.4 %	16.7 %



(a)



(b)

Figure III-5 : Oxydation du BPA par le procédé Fenton : Effet du rapport $[H_2O_2] / [BPA]$ sur la dégradation du BPA ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, $pH = 4$, $v = 300\text{ml}$, $T = 23^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

III.3 L'ajout du peroxyde d'hydrogène goutte à goutte :

Nous avons étudié ici la dégradation du Bisphénol-A par le procédé Fenton mais en ajoutant cette fois ci l'oxydant goutte par goutte à l'aide d'une microburette, pour un rapport $[H_2O_2] / [BPA] = 1.875$ et $pH = 4$, on constate que l'ajout de H_2O_2 goutte par goutte donne une dégradation meilleure par rapport à l'ajout d'un seul coup (43.2 %), et un taux d'abattement

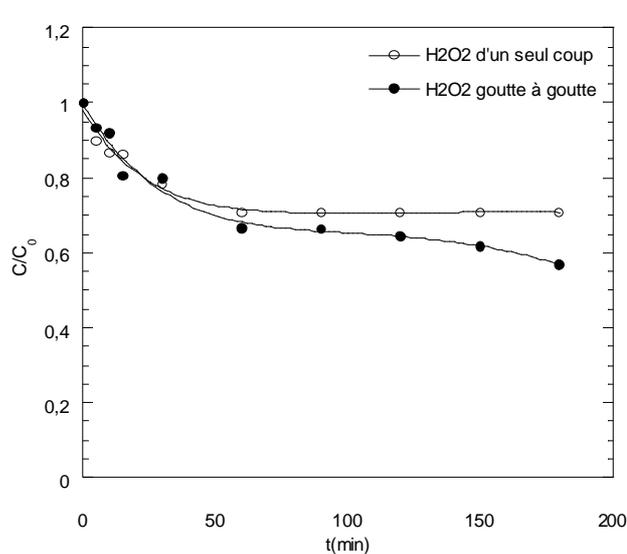
Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

de DCO de 50 % (Figure III-6), du fait que chaque goutte qui tombe va former un radical $\cdot\text{OH}$ qui va à son tour réagir pour dégrader le polluant.

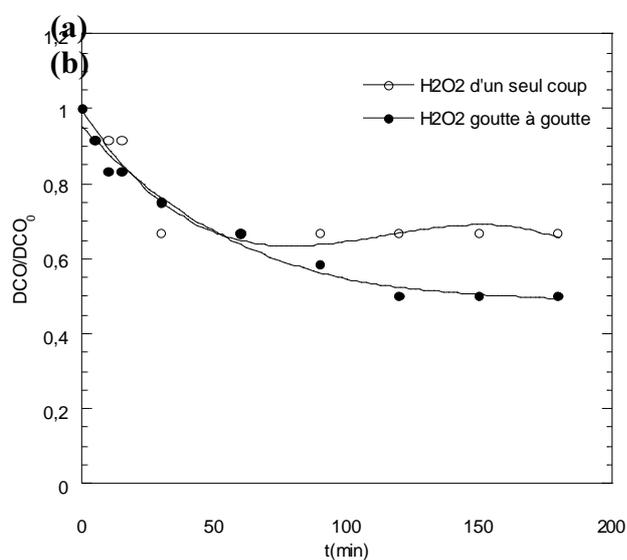
Le tableau (13) résume le rendement de dégradation ainsi que le taux d'abattement de DCO obtenu :

Tableau 13 : Comparaison des rendements de dégradation et de taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé fenton en additionnant le peroxyde d'hydrogène d'un seul coup et goutte à goutte.

	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
Peroxyde d'un seul coup	29.3 %	33.4 %
Peroxyde goutte à goutte	43.2 %	50 %



(a)



(b)

Figure III-6 : Oxydation du BPA par le procédé Fenton (H_2O_2 goutte à goutte) ($[\text{BPA}]_0 = 20\text{mg/L}$, $\text{pH} = 4$, $v = 300\text{ml}$, $T = 21^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO.

IV. Traitement du bisphénol-A par couplage UV/ H_2O_2 :

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

Le procédé d'irradiation par rayonnement ultra-violet (notamment UV_{254nm}) peut dégrader certains composés (dits « photolysables »), mais présente une faible capacité de minéralisation et, par conséquent, une forte probabilité de formation de sous-produits ou composés intermédiaires.

Une voie d'amélioration de l'efficacité de ce procédé consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans le milieu. En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles à des vitesses et concentrations contrôlables.

IV.1 Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[BPA]$:

La dégradation du BPA (20 mg/L, à pH du milieu) a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène.

La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation $UV \leq 300nm$:



A pH du milieu et en faisant varier le rapport $[H_2O_2]/[BPA]$, nous avons effectué le traitement de BPA en faisant intervenir une lampe d'irradiation UV (254 nm), les résultats de dégradation du polluant par le procédé UV/H₂O₂ sont résumés dans le tableau (14) :

Tableau 14 : Effet de rapport $[H_2O_2]/[BPA]$ sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV/H₂O₂.

	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R=15	100 %	91.7 %
R=7.5	94.9 %	91.7 %

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

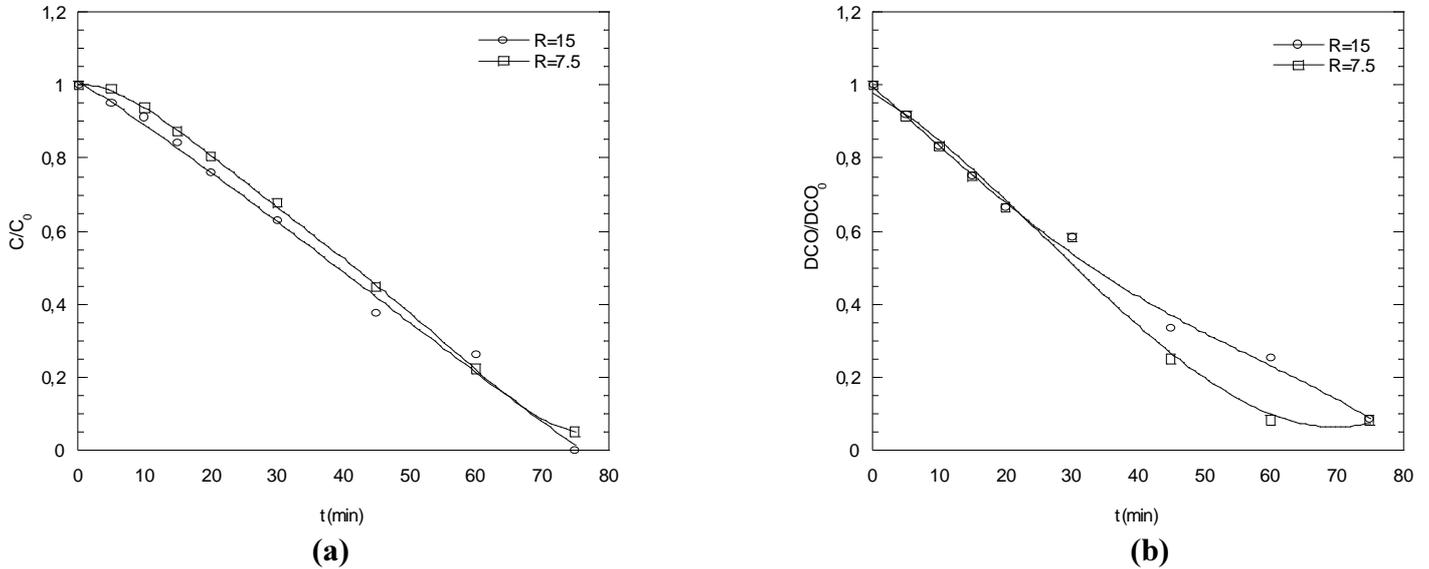


Figure III-7 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂, effet du rapport $[H_2O_2]/[BPA]$ sur la dégradation du BPA ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, pH du milieu, $v=300\text{ml}$, $T=23^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

On constate que les deux rapports donnent des résultats très proches, sauf que pour $R=15$ nous avons eu une dégradation complète au bout de 75 min et pour $R=7.5$ donne 94.9% de dégradation durant 75min de dégradation, par contre les deux rapports donnent le même taux d'abattement de DCO de 91.7% pendant la même durée de traitement, comme le montre la figure (III-7), on peut dire alors que l'augmentation du rapport $[H_2O_2]/[BPA]$ augmente légèrement l'efficacité du traitement de BPA par le procédé UV/H₂O₂ donc pour générer suffisamment de radicaux hydroxyles en solution, on doit utiliser une forte concentration de H₂O₂:



IV.2 Effet du pH :

Le pH joue un rôle important et complexe dans le système de couplage UV/H₂O₂

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

. En effet, le pKa de H₂O₂ est de 11,7 et à partir de pH 8,5-8,7, l'effet de la présence de HO₂⁻ est significatif. Il y a donc deux effets antagonistes [70]:

- l'augmentation de la vitesse d'oxydation du composé organique due à l'accélération de la réaction de photolyse de HO₂⁻ ((HO₂⁻ = 240 M^{-1.cm⁻¹} et ε_{H₂O₂} = 18,6 M^{-1.cm⁻¹}), donc à l'augmentation de la production de radicaux [•]OH ;

- la diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique compte tenu de la compétition plus élevée de la réaction des radicaux OH avec HO₂⁻, puisque la constante de vitesse du radical OH avec l'ion HO₂⁻ est 100 fois plus grande qu'avec la molécule de peroxyde d'hydrogène.

Pour un rapport R= [H₂O₂]/ [BPA]=15, On constate que l'augmentation du pH engendre une augmentation dans le taux de dégradation du BPA (Fig III-8) , jusqu'à pH =10 qu'on a eu diminution dans le rendement de dégradation et dans le taux d'abattement de DCO aussi (FigIII-8), les différents résultats de dégradation du BPA sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau15 : Effet du pH sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé UV/H₂O₂ .

	pH milieu		pH=8		pH=10	
	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R=15	100 %	91.7 %	100 %	100 %	75.5 %	84 %

Les résultats du tableau (15) apparaissent sur la figure (III-8) :

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

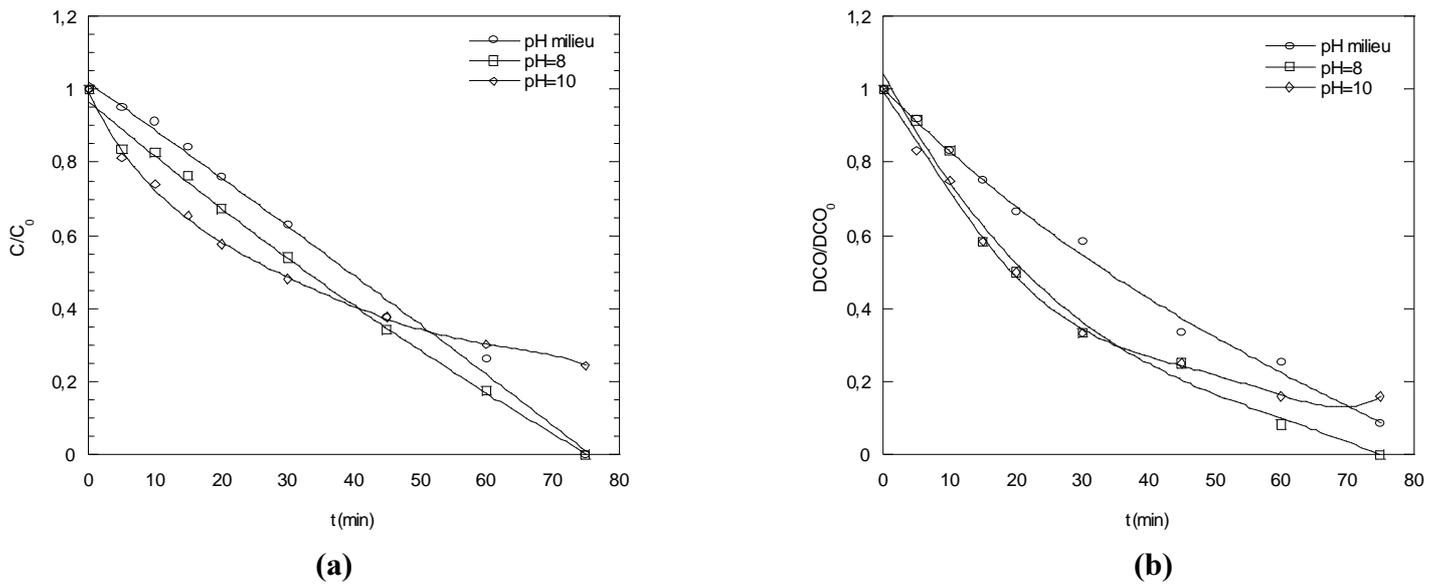


Figure III-8 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂, effet du pH sur la dégradation du BPA ([BPA]₀ = 20mg/L, v=300ml, T=20°C), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

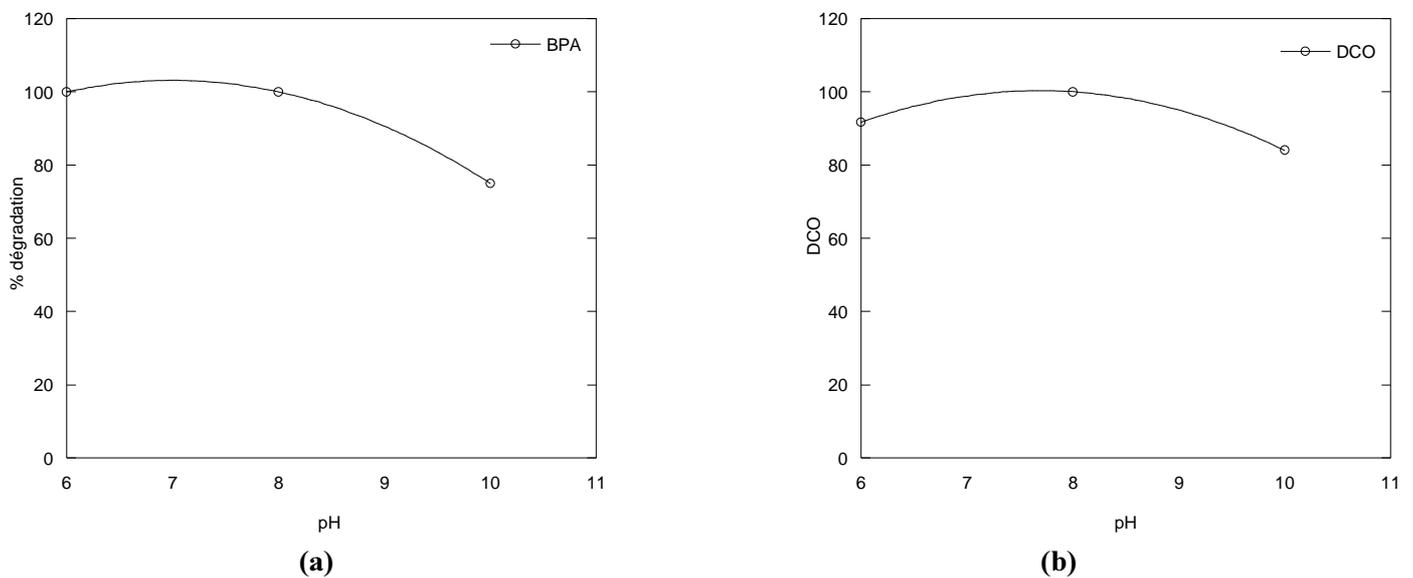


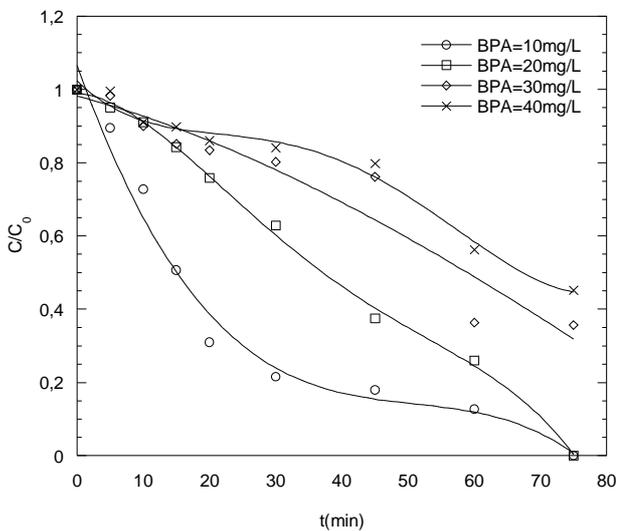
Figure III-9: effet du pH sur le rendement de dégradation du BPA ([BPA]₀ = 20mg/L, v=300ml, T=20°C), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

D'après la figure (III-9) on constate une augmentation dans le pourcentage de dégradation et le taux d'abattement de DCO avec l'augmentation de pH en suite une diminution au-delà de pH =8 .

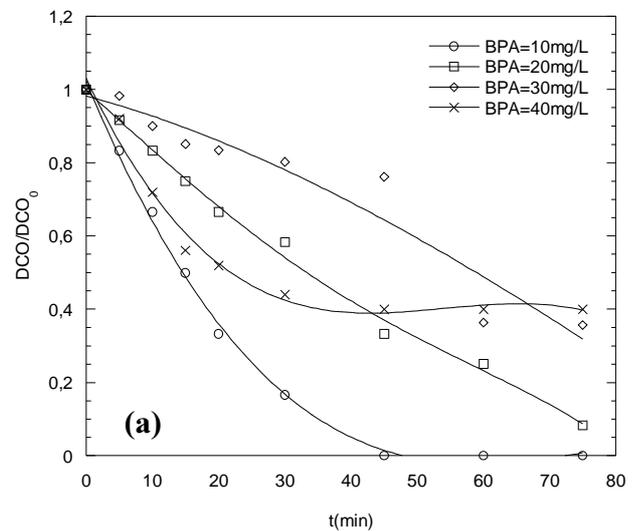
Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

Tableau 16 : Effet de la concentration initiale en BPA sur la dégradation et le taux d'abattement de la DCO par le procédé UV/H₂O₂.

	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
BPA=10mg/L	100 % (87.3% durant 60min)	100 %
BPA=20mg/L	100 % (74 % durant 60min)	91.7 %
BPA=30mg/L	64.3 %	63.2 %
BPA=40mg/L	60.4 %	60 %



(a)



(b)

Figure III-10 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂, effet de la concentration initiale en BPA sur la dégradation (pH du milieu, v=300ml, T=23°C), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

On peut tracer aussi le rendement de la réaction en fonction de la concentration initiale du Bisphénol-A :

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

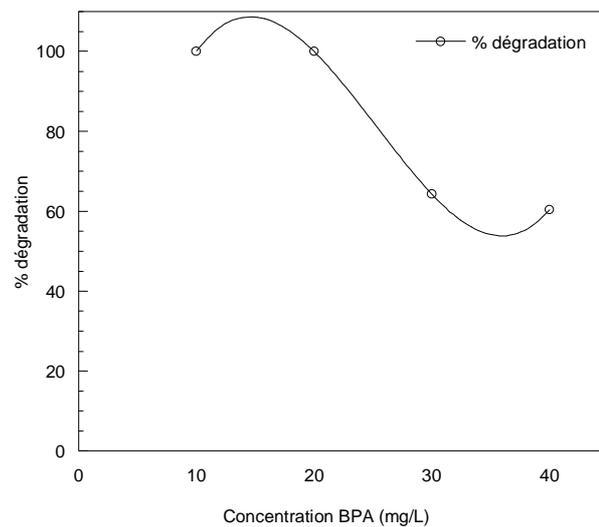


Figure III-11 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂, effet de la concentration initiale en BPA sur le rendement de la dégradation (pH du milieu, v=300ml, T=23°C)

IV.4 Variation du pH en fonction du temps :

Pour ce procédé et pour un rapport R=15, et pH milieu nous avons suivi aussi la variation du pH en fonction du temps comme le montre la figure suivante : On remarque que le pH passe de 6.11 à 4.00, ce qui est en accord avec le résultat trouvé par Asim K De [67] lors de l'étude cinétique de l'oxydation du phénol, o-chlorophénol et le cathécol par le peroxyde d'hydrogène. Ce changement de pH est dû probablement à la formation des produits intermédiaires acides.

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

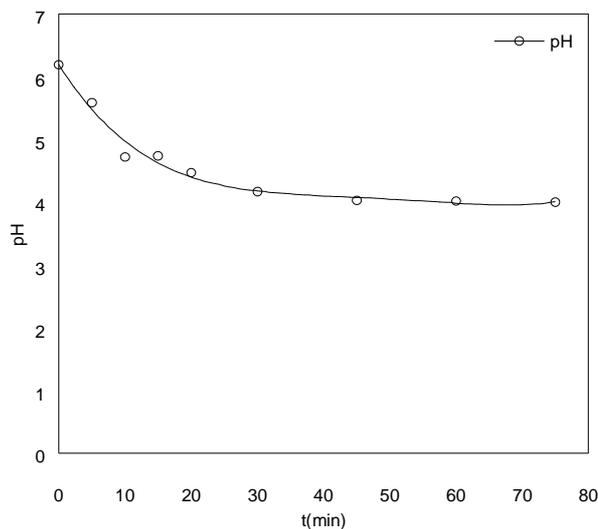


Figure III-12 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂, variation du pH en fonction du temps (v=300ml, T=23°C)

IV.5 Formation de la Benzoquinone :

Nous avons suivi aussi la formation de la benzoquinone au cours de la dégradation du Bisphénol-A à une longueur d'onde $\lambda=246$ comme le montre la figure (III-13) . On constate alors que la dégradation du BPA engendre la formation de la Benzoquinone ensuite il se dégrade en même temps que le Bisphénol-A à partir de la 20^{ème} minute jusqu'à obtention de 100% de dégradation en BPA ainsi qu'en Benzoquinone au bout de 75 minutes.

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

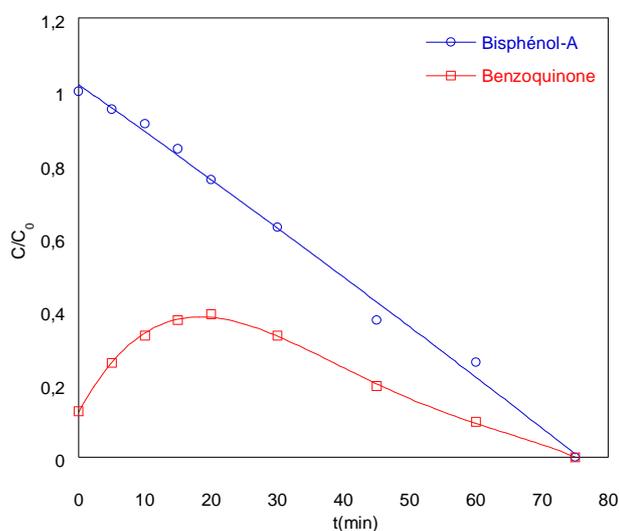


Figure III-13 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂ dégradation du BPA et formation de la benzoquinone (pH du milieu, v=300ml, T=23°C)

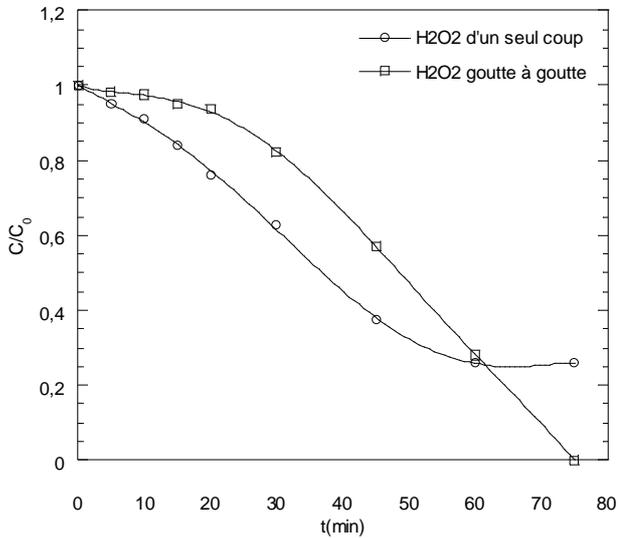
IV.6 L'ajout du peroxyde d'hydrogène goutte à goutte :

Pour des rapport [H₂O₂]/[BPA] de 15 et 7.5 ,nous avons étudié le traitement du BPA par couplage UV/H₂O₂ , en ajoutant le peroxyde d'hydrogène goutte par goutte à l'aide d'une micro burette .Les figures (III-14) et (III-15) montrent que pour les deux rapports l'ajout de H₂O₂ d'un seul coup donne une dégradation meilleure par rapport à celle de l'ajout goutte à goutte , les résultats de dégradation sont résumés dans le tableau suivant :

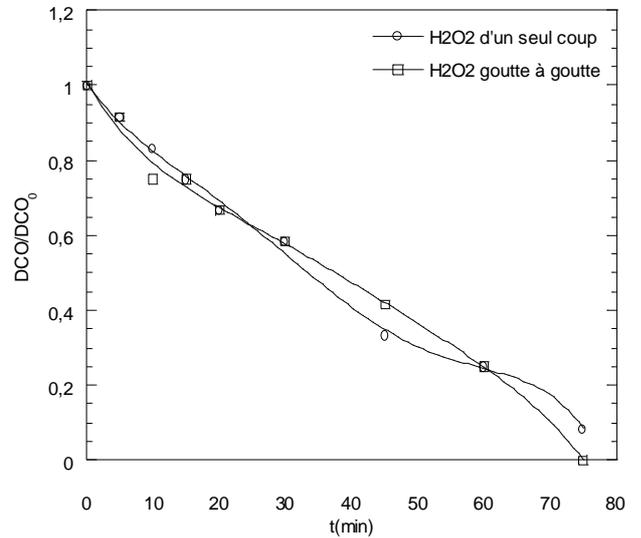
Tableau 17 : Comparaison des rendements de dégradation et de taux d'abattement obtenus par le procédé UV/H₂O₂ en additionnant le peroxyde d'hydrogène d'un seul coup et goutte à goutte.

	R=15		R=7.5	
	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
Peroxyde d'un seul coup	100 %	91.7 %	94.9 %	91.7 %
Peroxyde goutte à goutte	100 %	100 %	62.4 %	25 %

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

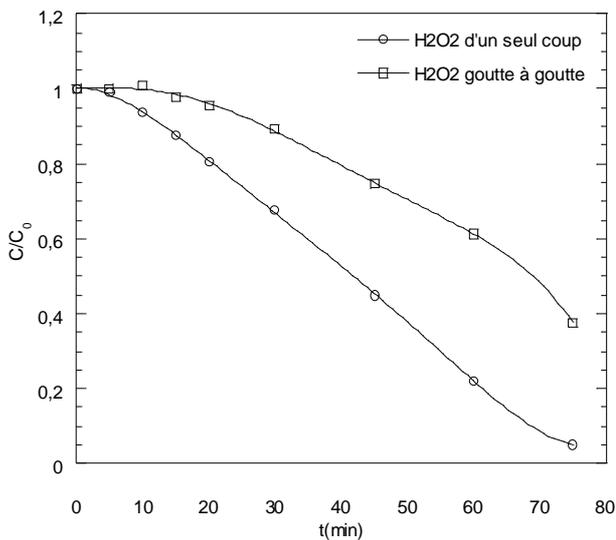


(a)

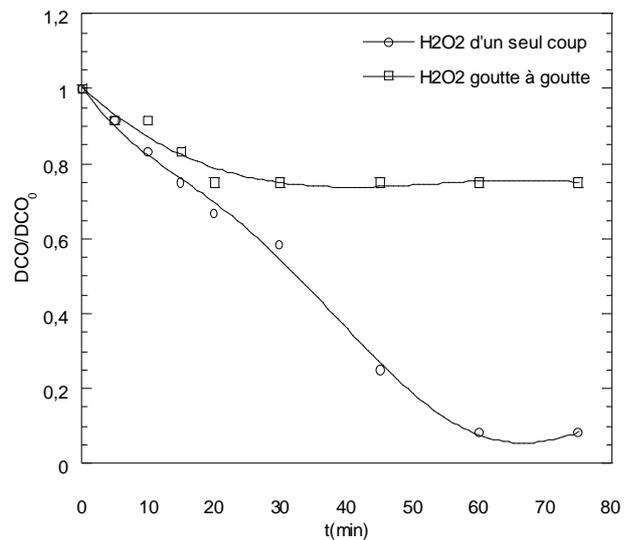


(b)

Figure III-14 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂ (H₂O₂ goutte à goutte et d'un seul coup) ([BPA]₀ = 20mg/L, [H₂O₂]/[BPA]=15, pH du milieu, v=300ml, T=20°C), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO



(a)



(b)

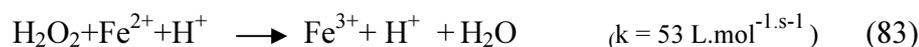
Figure III-15 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂ (H₂O₂ goutte à goutte et d'un seul coup) ([BPA]₀ = 20mg/L, [H₂O₂]/[BPA]=7.5, pH du milieu, v=300ml, T=20°C), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

V. Traitement du bisphénol-A par couplage UV/H₂O₂/Fe²⁺ :

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H₂O₂ (agent oxydant) et Fe²⁺ (catalyseur) (Eq. 83) couplée à l'irradiation UV/ visible pour le traitement d'eaux usées.

L'irradiation UV augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux [•]OH par réaction de Fenton d'une part (Eq. 83), réduction du fer ferrique (Eq. 84) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (Eq. 85) d'autre part, mais sa contribution à la méthode photoFenton est négligeable car H₂O₂ absorbe peu ces radiations.



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe³⁺ et H₂O₂ et évidemment de l'intensité lumineuse.

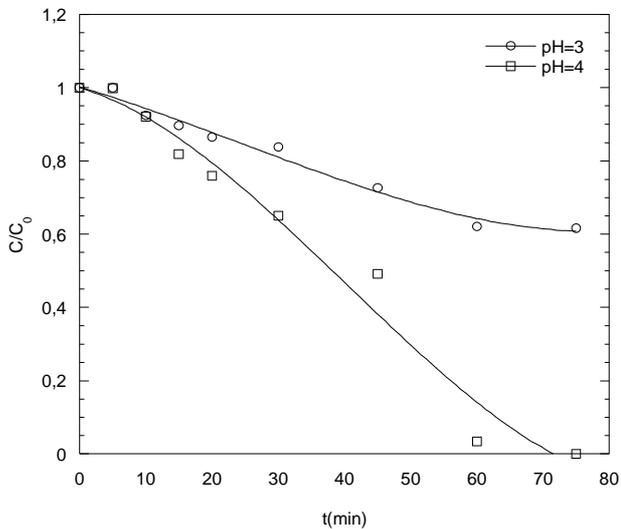
V.1 Effet du pH :

Pour un rapport fixe [H₂O₂] / [BPA] = 15 , nous avons étudié l'effet du pH (Fig III-16) . On constate que à pH élevé nous avons eu un taux de dégradation meilleur, donc pour ce procédé la valeur optimale est pH=4, ce qui est en accord avec le résultat trouvé par H.Katsumata et al [1] lorsque ils ont étudié l'influence de pH dans la dégradation de BPA par le procédé photoFenton. La faible dégradation obtenue à pH=3 , probablement due au faibles taux de régénération du Fe(II) à ce pH, le tableau (18) résume les différents rendements de dégradation ainsi que les taux d'abattement de la DCO :

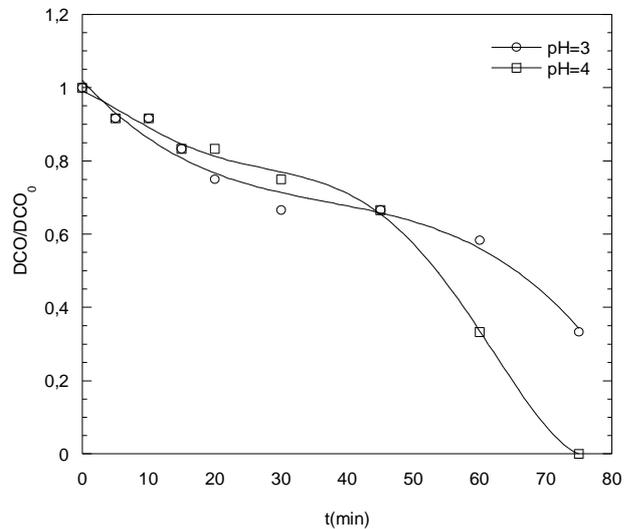
Tableau 18 : Effet du pH sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé photoFenton

	pH =3		pH=4	
	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R=15	38.4 %	66.7 %	100 %	100 %

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



(a)



(b)

Figure III-16 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂/Fe²⁺, effet du pH sur la dégradation du BPA ([BPA]₀ = 20mg/L, v=300ml, T=20°C), (a) dégradation ,(b) Abattement de la DCO

V.2 Effet du rapport R= [H₂O₂]/[BPA] :

Sur la figure (III-17) sont représentés les résultats pour deux rapports R : [H₂O₂]/[BPA] = 7.5 et 15, et pour un pH=4 et le tableau (19) résume les résultats de dégradation obtenus :

Tableau 19 : Effet du rapport [H₂O₂]/[BPA] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO par le procédé photoFenton .

	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R=15	100 %	100 %
R=7.5	73.6 %	83.4 %

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

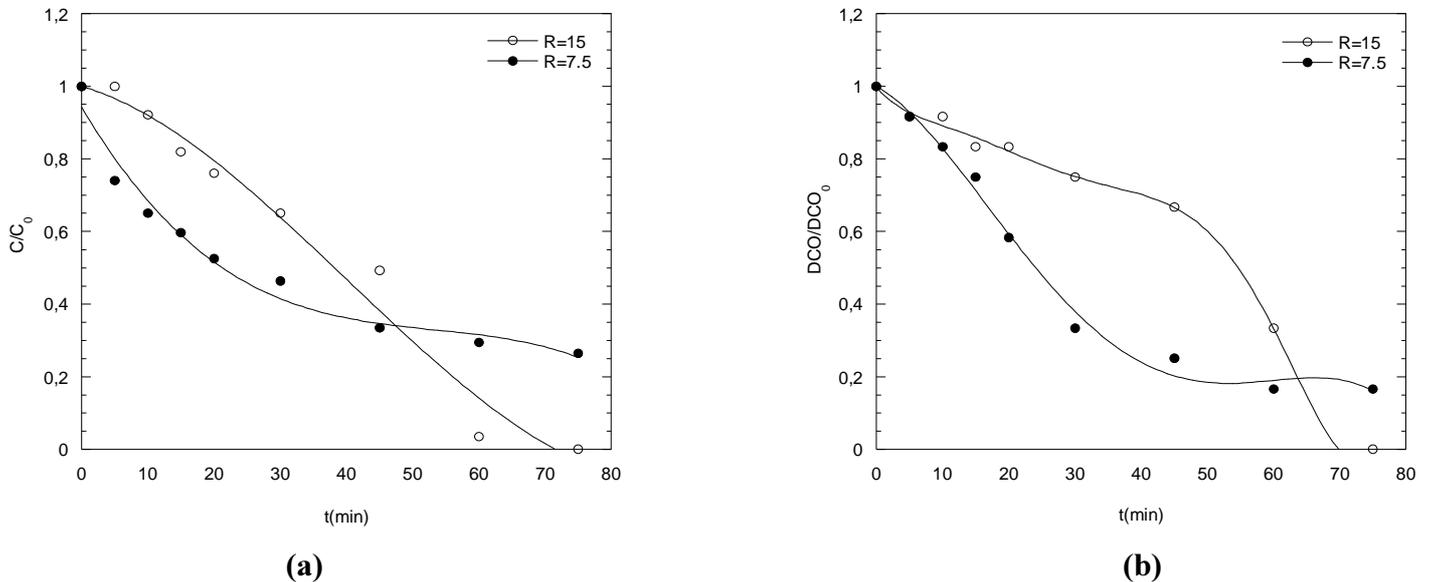
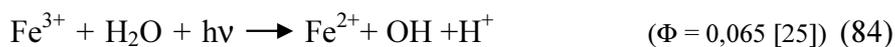


Figure III-17 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂/Fe²⁺, effet du rapport $[H_2O_2]/[BPA]$ sur la dégradation du BPA ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, $pH=4$, $v=300\text{ml}$, $T=23^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO.

L'augmentation du rapport R , en d'autre terme l'augmentation de la concentration en H₂O₂, engendre une augmentation de dégradation de BPA, ce résultat est similaire à celui trouvé par H. Katsumata et al. [1], on a obtenu une dégradation totale ainsi qu'un taux d'abattement élevé de la DCO (100%) durant 75 min qui est peut être expliqué par le fait que l'addition de H₂O₂ dans le milieu conduit à une oxydation très rapide du Fe(II) en Fe(III) (réaction de Fenton) qui déclenche le processus catalytique permettant ainsi d'atteindre des minéralisations totalement complète.

Donc on peut dire que plus la concentration en H₂O₂ augmente, plus la quantité de HO• produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation de polluant est important [25].

Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H₂O₂ ait complètement réagi et n'est plus que le résultat des réactions photochimiques (Eq.84 et 86 - 87) une fois H₂O₂ consommé.



Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

Approche cinétique :

La cinétique de dégradation d'une solution de BPA a été étudiée en fonction du rapport (R) dans les conditions opératoires signalées précédemment .

$$V = -d[\text{BPA}]/[\text{BPA}] = k_{\text{obs}} \cdot [\text{BPA}]$$

$$\Rightarrow -d[\text{BPA}]/[\text{BPA}] = k_{\text{obs}} \cdot dt$$

Après intégration on obtient

$$- [\text{Ln } C - \text{Ln } C_0] = k_{\text{obs}} \cdot t$$

$$-\text{Ln } C/C_0 = -k_{\text{obs}} \cdot t$$

La loi de vitesse générale de dégradation de BPA est donnée par la relation suivante :

$$\text{Ln } (C/C_0) = -kt$$

k_{obs} : la constante de vitesse, exprimée en (min^{-1}).

t : temps de la dégradation (min)

Les constantes apparentes k_{app} (ou k_{obs}) sont déterminées individuellement à partir de la pente de la droite des graphes : $\text{Ln } (C_t/C_0) = f(t)$. L'ensemble des valeurs de constantes absolues k_{obs} ainsi obtenues sont présentées sur le tableau(20) :

Tableau 20 : Constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

Rapport (R)	15	7.5
$K_{\text{Obs}} (\text{min}^{-1})$	0.024	0.0157

La figure (III-18) montre l'influence de la vitesse initiale sur la dégradation du Bisphénol-A :

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

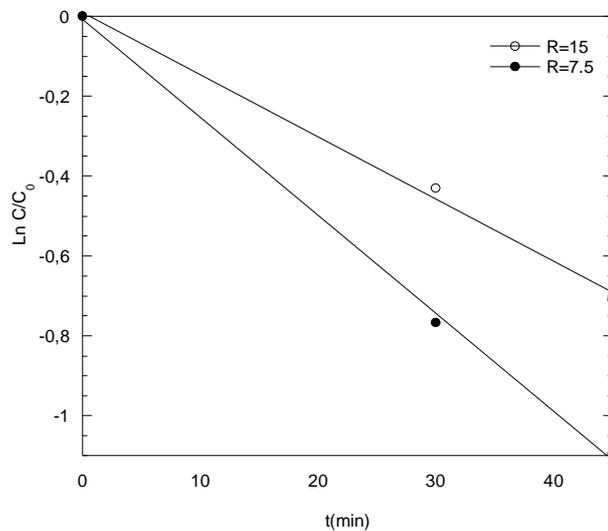


Figure III-18 : effet du rapport $[H_2O_2]/[BPA]$ sur la vitesse initiale de dégradation du BPA par couplage UV/ H_2O_2/Fe^{2+} ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, $pH=4$, $v=300\text{ml}$, $T=23^\circ\text{C}$)

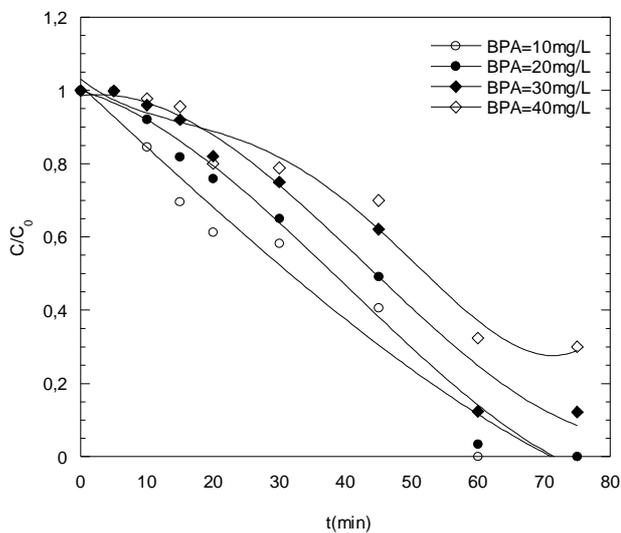
V.3 Effet de la concentration initiale en BPA:

En maintenant le rapport constant $R=15$, nous avons fait varier la concentration initiale du BPA, les résultats de la figure (III-19) montrent que : L'augmentation de la concentration initiale en BPA implique l'augmentation du nombre de molécules de BPA dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution de l'efficacité du traitement, le tableau (21) résume les résultats de dégradation obtenu :

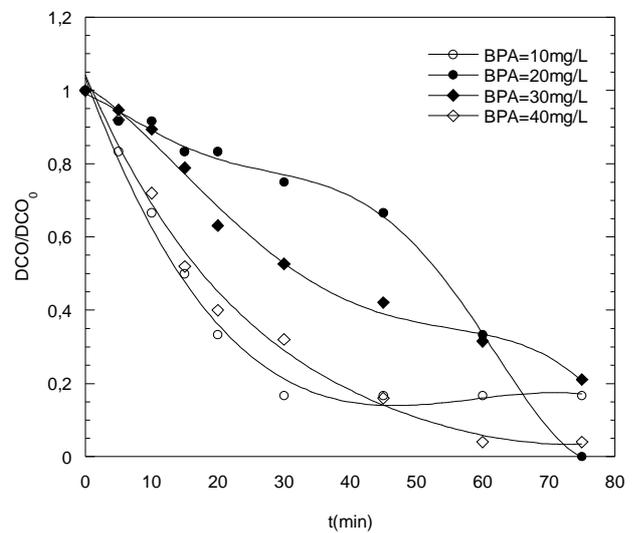
Tableau 21 : Effet de la concentration initiale sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO par le procédé photoFenton .

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
BPA=10mg/L	100 % (100% au bout de 60min de traitement)	83.4 % (83.4% au bout de 60min de traitement)
BPA=20mg/L	100 % (96.6% au bout de 60min de traitement)	100 % (66.7% au bout de 60min de traitement)
BPA=30mg/L	87.8 %	79 %
BPA=40mg/L	70 %	96 %



(a)



(b)

Figure III-19 : Oxydation du BPA par couplage $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$, effet de la concentration initiale en BPA sur la dégradation du BPA ($[BPA]_0 = 10, 20, 30, 40 \text{ mg/L}$, $pH=4, v=300 \text{ ml}$, $T=23^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO.

On peut tracer aussi le rendement de la réaction en fonction de la concentration initiale du Bisphénol-A :

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

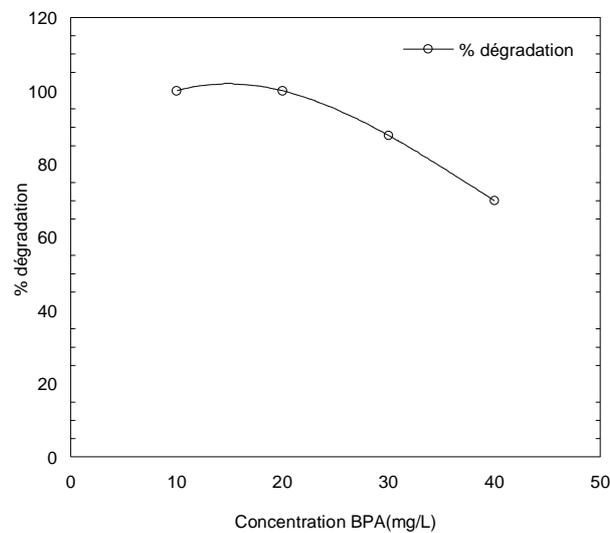


Figure III-20 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂ Fe²⁺, effet de la concentration initiale en BPA sur le rendement de la dégradation (pH =4, v=300ml, T=23°C)

V.4 Variation du pH en fonction du temps :

Pour un R=15 et pH =4 nous avons suivi la variation du pH en fonction du temps (figure III-21), donc on constate une augmentation du pH vers le pH le moins acide ce qui est dû à la formation des produits intermédiaires moins acides que le BPA ensuite une diminution de pH, probablement cela est dû à la dégradation de ces produits intermédiaires.

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

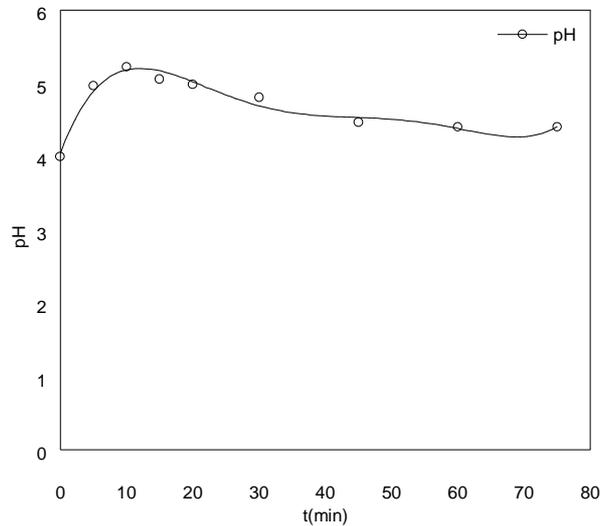


Figure III-21 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂/Fe²⁺, variation du pH au cours de la dégradation du BPA (pH =4 ,v=300ml, T=23°C)

V.5 Formation de la Benzoquinone :

La figure (III-22) montre la formation de la Benzoquinone au cours de la dégradation de BPA , donc la dégradation de BPA EST accompagnée de la formation de la Benzoquinone jusqu'à la 20^{ème} minute où on constate un décroissement de la courbe ce qui confirme une dégradation de la Benzoquinone.

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

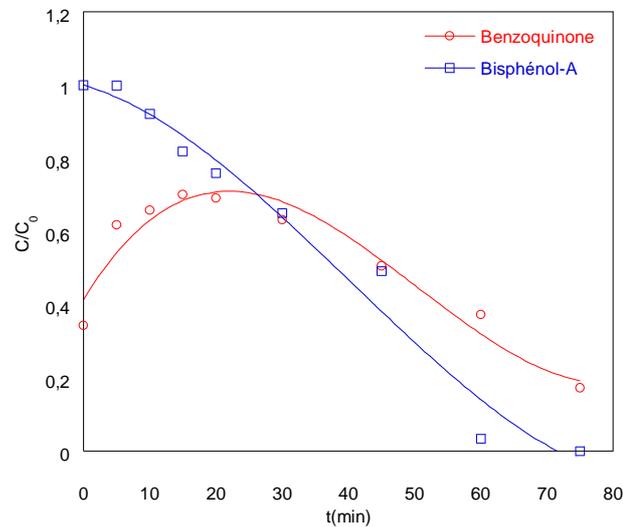


Figure III-22 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂/Fe²⁺, dégradation du BPA et formation de la Benzoquinone (pH =4 ,v=300ml, T=23°C)

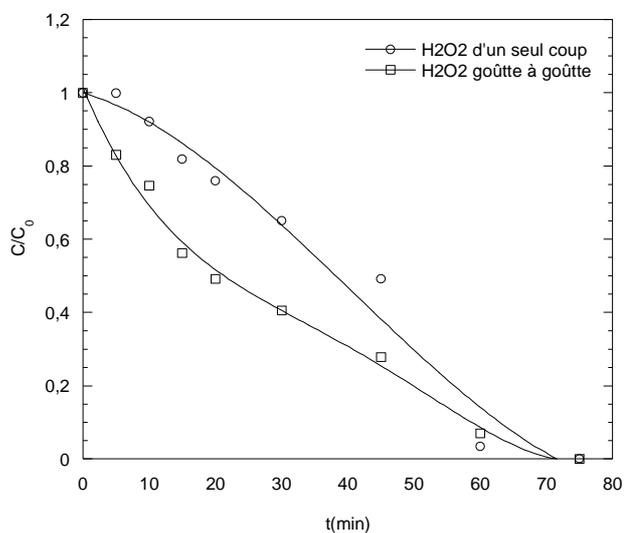
V.6 L'ajout du peroxyde d'hydrogène goutte à goutte :

Nous avons réalisé la même expérience pour les deux rapports $R=[H_2O_2]/[BPA]$ de 7.5 et 15 , et pour une durée de traitement de 75 min ,mais cette fois ci l'addition du peroxyde d'hydrogène a été faite goutte à goutte .Les courbes dans les figures (III-23) et (III-24) ont montré que l'efficacité de dégradation ainsi que le taux d'abattement DCO augmentent lors de l'ajout du H₂O₂ goutte a goutte pour les deux rapports, le tableau (22) résume les résultats de dégradation obtenus :

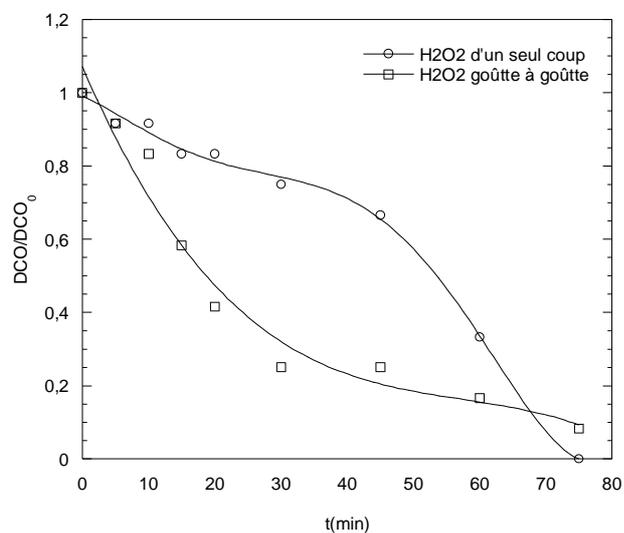
Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

Tableau 22 : Comparaison des rendements de dégradation et de taux d'abattement de la DCO Par le procédé photoFenton en additionnant le peroxyde d'hydrogène d'un seul coup et goutte à goutte .

	R=15		R=7.5	
	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
Peroxyde d'un seul coup	100 % (96.6% au bout de 60min de traitement)	100 % (66.7% au bout de 60min de traitement)	73.6 % (67.2 au bout de 60min de traitement)	83.4 %
Peroxyde goutte à goutte	100 %	97.7 % (83.4% au bout de 60min de traitement)	73.3 % (70.6 au bout de 60min de traitement)	83.4 %



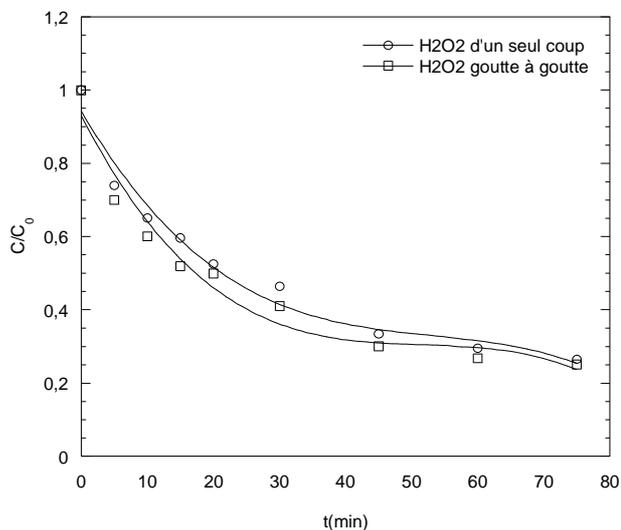
(a)



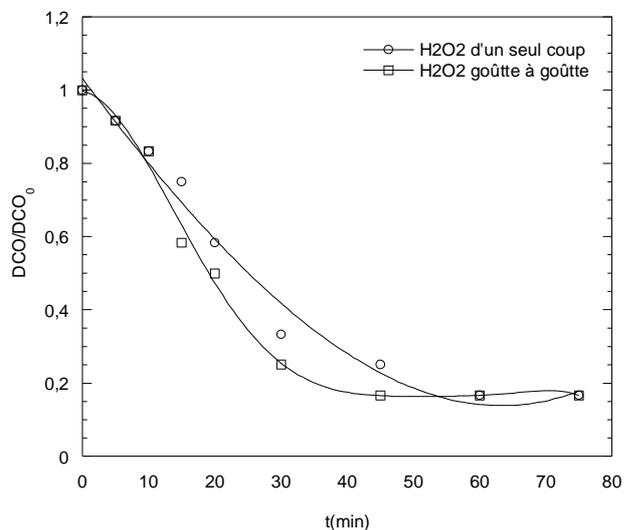
(b)

Figure III-23 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂/Fe²⁺ (H₂O₂ goutte à goutte et d'un seul coup) ([BPA]₀ = 20mg/L, [H₂O₂]/[BPA]=15, pH=4, v=300ml, T=23°C), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



(a)



(b)

Figure III-24 : Oxydation du BPA par couplage UV/H₂O₂/Fe²⁺ (H₂O₂ goutte à goutte et d'un seul coup) ([BPA]₀ = 20mg/L, [H₂O₂]/[BPA]=7.5, pH=4, v=300ml, T=23°C), (a) dégradation, (b) Abatement de la DCO

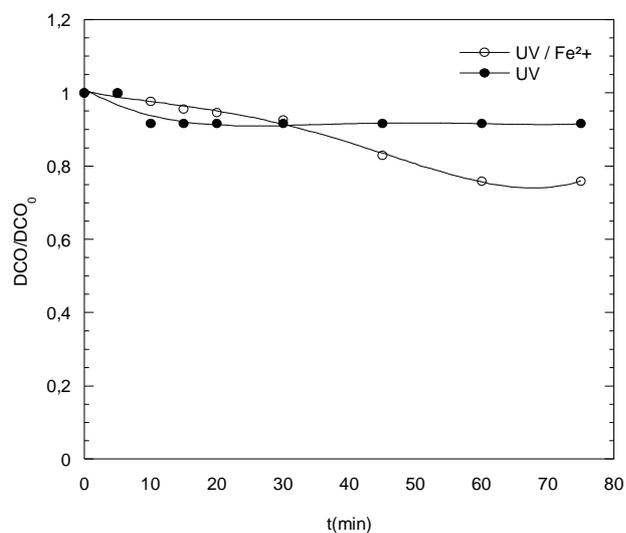
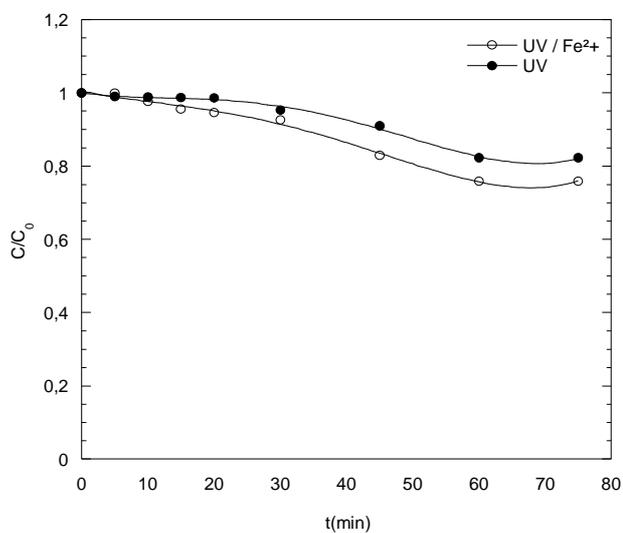
V.7 Traitement du bisphénol-A par UV et UV/Fe²⁺ :

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250$ nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (Eq. 88) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction 89 et 90).



Dans cette partie nous avons étudié le traitement du Bisphénol-A par photodissociation directe (UV) ainsi que par le couplage UV/Fe²⁺, pour un volume de 300ml de BPA et une concentration de Fe²⁺ de 10⁻⁴ M pour UV/Fe²⁺. Les résultats apparaissent sur la figure (III-25)

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



(a)

(b)

Figure III-25 : oxydation du BPA par le couplage UV/Fe²⁺ et UV seul ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, $[H_2O_2]/[BPA]=15$, $pH=4$ pour UV/Fe²⁺ et pH milieu pour UV), $v=300\text{ml}$, $T=23^\circ\text{C}$),
 (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

On constate que par le procédé UV/Fe²⁺, nous avons eu une dégradation ainsi qu'un taux d'abattement de DCO plus grand que ceux obtenus par UV seul comme le montre le tableau (23), ce résultat est en accord avec celui trouvé par TORRES et al. lors du traitement de BPA par US/UV/Fe²⁺ [8].

Tableau 23 : Comparaison des rendements de dégradation et de taux d'abattement de la DCO par le procédé UV/Fe²⁺ et UV seul.

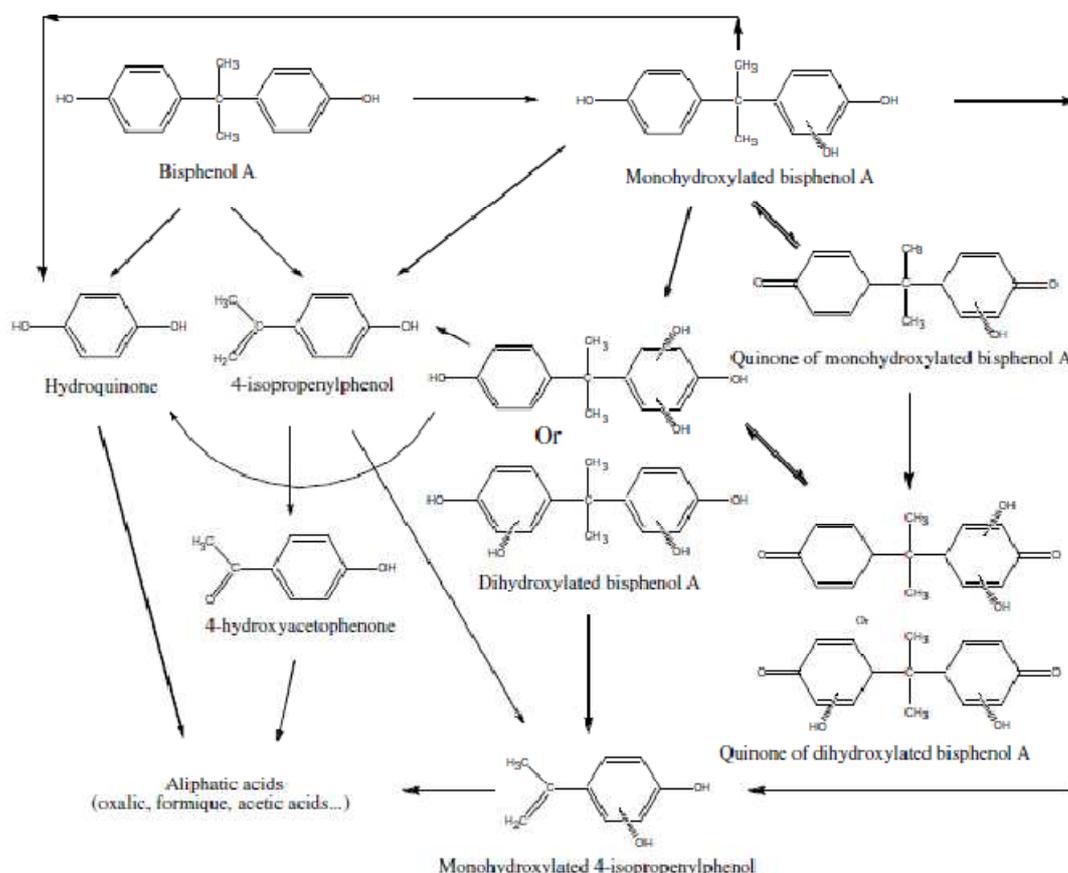
	UV/Fe ²⁺		UV seul	
	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R=15	24.1 %	25 %	17.8 %	8.4 %

On remarque que le rendement de dégradation et le taux de dégradation par le procédé UV/Fe²⁺ est plus grand que ceux trouvés en utilisant UV seul.

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

VI. Identification des produits intermédiaires :

VI.1 Mécanisme de dégradation : [72]



VI.2 Identification :

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

Certains produits ont été cherchés par simple comparaison des temps de rétention obtenus en HPLC , avec un détecteur UV waters 486, une pompe 515, et un enregistreur 746 , la colonne est de type LC18 cat 58298, BL 6634 , col 99221-03, de solutions standards de ces composés avec les chromatogrammes obtenus pour les solutions de Bisphénol-A traités.

Quatre produits intermédiaires ont été identifiés lors de la dégradation du BPA à savoir :

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

- 4-isopropylphenol
- 4-hydroxylacétophénone
- L'hydroquinone
- Cathécol
- BPA

Tableau 24 : Identification des produits intermédiaires :

Composé	Temps de Retention (min)
4-isopropylphenol	3.07
4-hydroxylacétophénone	3.15
L'hydroquinone	1.34
Cathécol	2.20

Chapitre III : Traitement du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

VII. Conclusion :

La dégradation est effectuée par l'action des radicaux hydroxyles sur le composé organique. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques et persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé .

La combinaison du peroxyde d'hydrogène et du rayonnement UV avec les ions ferreux est un processus basé sur le concept où les sels de fer servent de photocatalyseur et le peroxyde d'hydrogène d'oxydant. Ce couplage permet de produire plus de radicaux hydroxyles en comparant les systèmes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ seul ou $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. De ce fait, il favorise une minéralisation plus rapide du polluant organique .

Les résultats obtenus montrent que la solution aqueuse contenant le bisphénol-A peut être dégradé de façon efficace par le système $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Le temps d'irradiation nécessaires pour une élimination totale du bisphénol-A est très grand au cours du traitement par H_2O_2 seul, et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, ce temps diminue d'avantage en utilisant le système $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ et devient très court pour le procédé photo-Fenton .

CHAPITRE IV

*COMPARAISON ENTRE LES
DIFFERENTS PROCÉDES
D'OXYDATION AVANCÉE ET
TRAITEMENT DU BPA EN
PRESENCE DE SELS*

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

I. Introduction :

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à faire une comparaison entre les différents procédés d'oxydation étudiés dans le chapitre précédent.

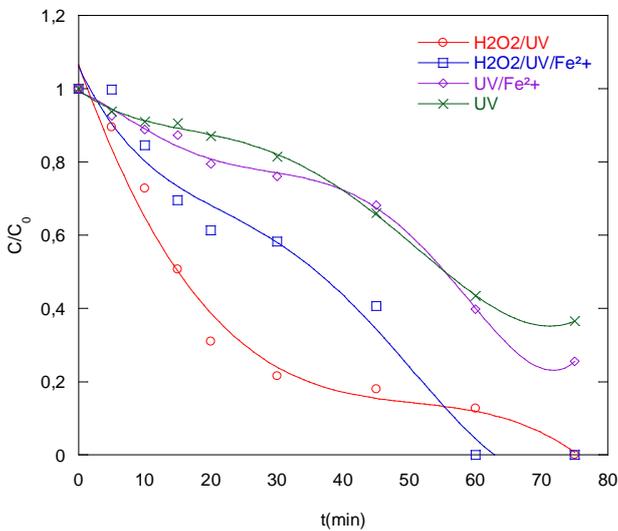
La comparaison est basée sur le taux de dégradation obtenue par chaque procédé ainsi que le temps de minéralisation et aussi la vitesse initiale obtenue.

II. Comparaison entre tous les procédés pour le traitement du BPA :

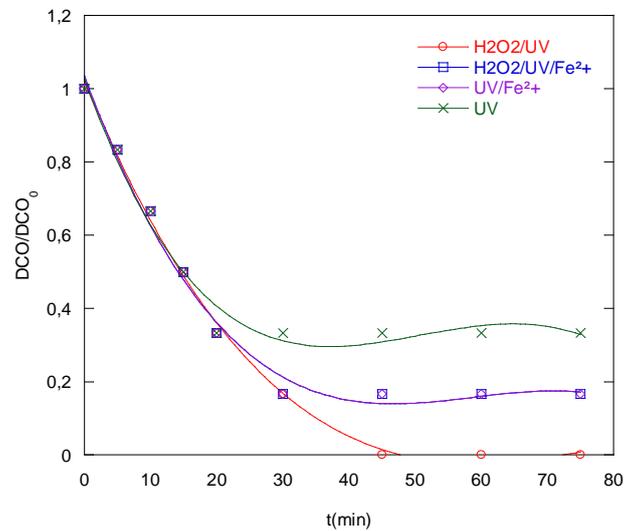
Pour un rapport $[H_2O_2]/[BPA]=15$, et différentes concentrations de BPA (10,20,30 et 40 mg/L) , nous avons effectué une comparaison entre les procédés H_2O_2/UV et $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, UV/Fe^{2+} et UV seul, ainsi qu'un approche cinétique de dégradation du BPA.

II.1 Concentration initiale en BPA =10mg/L :

Les courbes dans la figure (IV-1) montrent que c'est le procédé photofenton qui donne la meilleure dégradation ainsi que le meilleur taux d'abattement de la DCO



(a)



(b)

Figure IV-1 : Comparaison entre les procédés H_2O_2/UV et $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, UV/Fe^{2+} et UV ($[BPA]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]/[BPA]=15$, $pH = 4$ pour ($H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, UV/Fe^{2+}) , pH milieu pour (H_2O_2/UV et UV) , $v=300\text{ml}$, $T=22^\circ\text{C}$) , (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

Approche cinétique :

Le tableau (25) résume les différentes constantes de vitesse obtenues :

Tableau 25 : Comparaison des constantes de vitesse initiale de dégradation de 10 mg/L de BPA par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV/Fe^{2+} , UV seul

	$k_{\text{obs}} (\text{min}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$	$1.86 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$5.68 \cdot 10^{-2}$
UV/Fe^{2+}	$9.10 \cdot 10^{-3}$
UV seul	$7.00 \cdot 10^{-3}$

D'après le tableau (25) on remarque que c'est le traitement de Bisphénol-A par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Qui a la vitesse initiale la plus élevée .

II.2 Concentration initiale en BPA =20mg/L :

L'examen des courbes de la figure (IV-2) montre que c'est le procédé photoFenton qui donne la meilleure dégradation ainsi que le meilleur taux d'abattement de DCO .En effet on a obtenu presque 100% de dégradation de BPA au bout de 60 min ainsi que 100% de taux d'abattement de DCO au bout de 75 min .

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

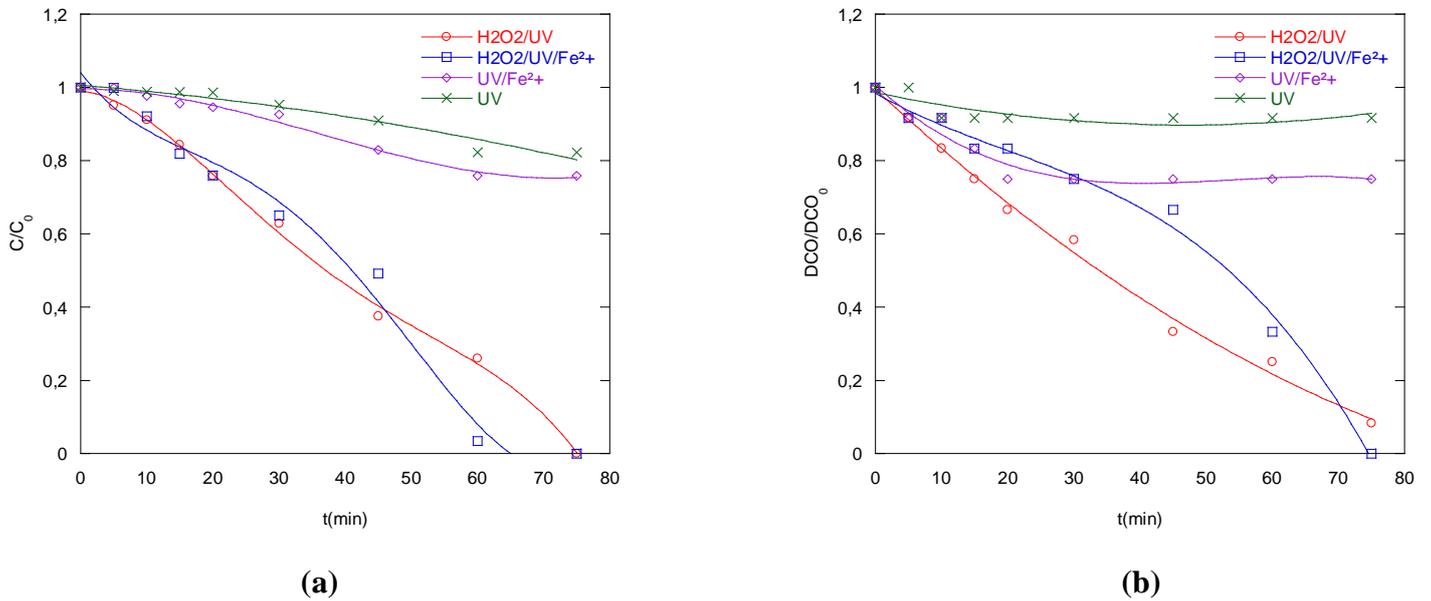


Figure IV-2 : Comparaison entre les procédés H_2O_2/UV et $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, UV/Fe^{2+} et UV ($[BPA]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]/[BPA]=15$, $pH=4$ pour ($H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, UV/Fe^{2+}), pH milieu pour (H_2O_2/UV et UV), $v=300\text{ml}$, $T=22^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

Approche cinétique :

En comparant aussi les vitesses initiales de dégradation de BPA (Fig IV-2), nous avons conclu que c'est la dégradation du polluant par le procédé photofenton qui est la plus rapide, ce résultat est en accord avec celui trouvé par Mohamed Chakib EDELAHI [69] lors de l'étude de dégradation des pesticides, le tableau (26) résume les constantes de vitesses initiales obtenues :

Tableau 26 : Comparaison des vitesses initiale de dégradation de 20 mg/L de BPA par le procédé $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, H_2O_2/UV , UV/Fe^{2+} , UV seul .

	$k_{obs} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
$H_2O_2/UV/Fe^{2+}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$
H_2O_2/UV	$9.30 \cdot 10^{-3}$
UV/Fe^{2+}	$2.10 \cdot 10^{-3}$
UV seul	$4.00 \cdot 10^{-4}$

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

II.3 Concentration initiale en BPA =30mg/L :

Pour cette concentration on remarque que c'est le procédé photoFenton qui donne la meilleure dégradation ainsi que le meilleur taux d'abattement de DCO (Fig IV-3)

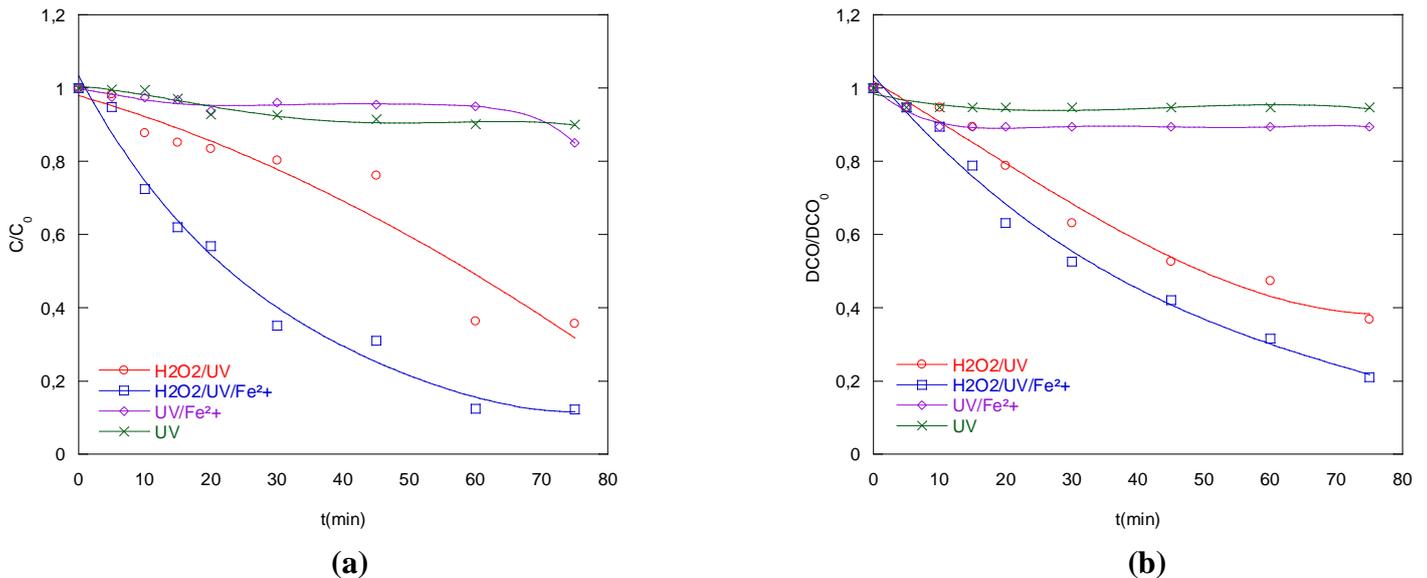
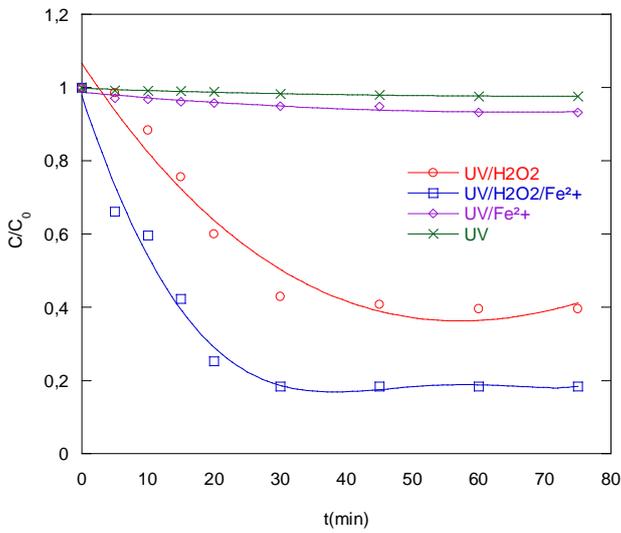


Figure IV-3 : Comparaison entre les procédés H_2O_2/UV et $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, UV/Fe^{2+} et UV ($[BPA]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]/[BPA]=15$, $pH = 4$ pour ($H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, UV/Fe^{2+}), pH milieu pour (H_2O_2/UV et UV), $v=300\text{ml}$, $T=22^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

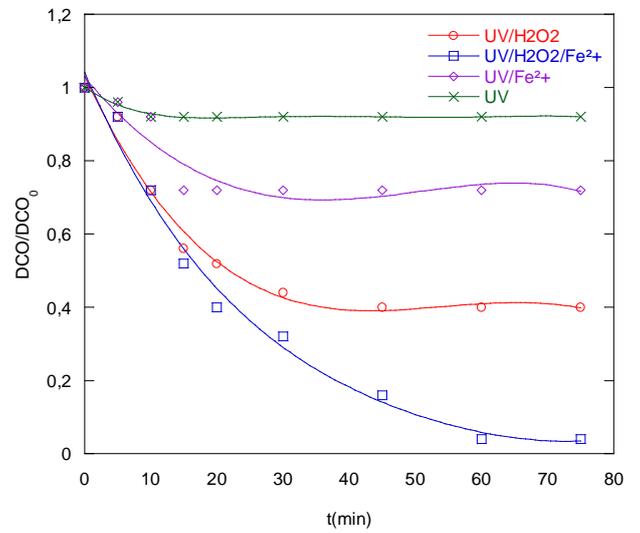
II.4 Concentration initiale en BPA =40mg/L :

Les courbes dans la figure (IV-4) montrent que c'est le procédé photofenton qui donne la meilleure dégradation ainsi que le meilleur taux d'abattement de DCO. Mais si on compare les vitesses initiales on remarque que c'est la dégradation par le procédé H_2O_2/UV qui est la plus rapide, qui peut être dû aux produits intermédiaires qui sont formés aux premières minutes du traitement par le procédé photofenton et qui ont inhibé la dégradation.

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels



(a)



(b)

Figure IV-4 : Comparaison entre les procédés H_2O_2/UV et $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, UV/Fe^{2+} et UV ($[BPA]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]/[BPA] = 15$, $pH = 4$ pour ($H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, UV/Fe^{2+}), pH milieu pour (H_2O_2/UV et UV), $v = 300 \text{ ml}$, $T = 22^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

Approche cinétique :

En comparant aussi les vitesses initiales de dégradation de BPA (tableau 27), c'est le procédé H_2O_2/UV qui correspond à la vitesse initiale la plus rapide.

Le tableau (27) résume les constantes de vitesses initiales obtenues :

Tableau 27 : Comparaison des constantes de vitesse initiale de dégradation de 40 mg/L de BPA par le procédé $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, H_2O_2/UV , UV/Fe^{2+} , UV seul.

	$k_{obs} (\text{min}^{-1})$
$H_2O_2/UV/Fe^{2+}$	$1.27 \cdot 10^{-2}$
H_2O_2/UV	$5.54 \cdot 10^{-2}$
UV/Fe^{2+}	$8 \cdot 10^{-4}$
UV seul	$4 \cdot 10^{-4}$

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

III. Dégradation du BPA dans une eau minérale :

Dans cette partie nous avons étudié la dégradation du BPA en présence des sels :

Tableau 28 : Composition des eaux minérales utilisées :

Composition (mg/L)	Eau minérale (1)	Eau minérale (2)
Calcium	74	81
Magnésium	35	24
Potassium	02	2.1
Sodium	28	15.8
Bicarbonates	268	265
Sulfates	91	53
Chlorures	68	72
Nitrates	< 28 >	15
Nitrites	Absence	< 0.02
Résidu sec	650	380
pH	7.12	7.2

Le choix de l'eau minérale était basé sur sa composition , on a choisit deux types d'eau minérales qui sont riches en bicarbonate , sulfates et chlorures , parmi toutes les eaux disponibles.

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

1) Oxydation du BPA par le procédé UV/H₂O₂ :

Nous avons étudié l'effet des sels sur la dégradation de BPA par le procédé H₂O₂/UV , pour un rapport constant de [H₂O₂]/[BPA]=15 ,et une concentration initiale de 20mg/L en BPA , on a fait varier les concentrations (1g/L ,0.75g/L ,0.5g/L ,et 0.25 g/L) pour tous les sels. nous avons obtenu les résultats présentés sur la figure (IV-5) :

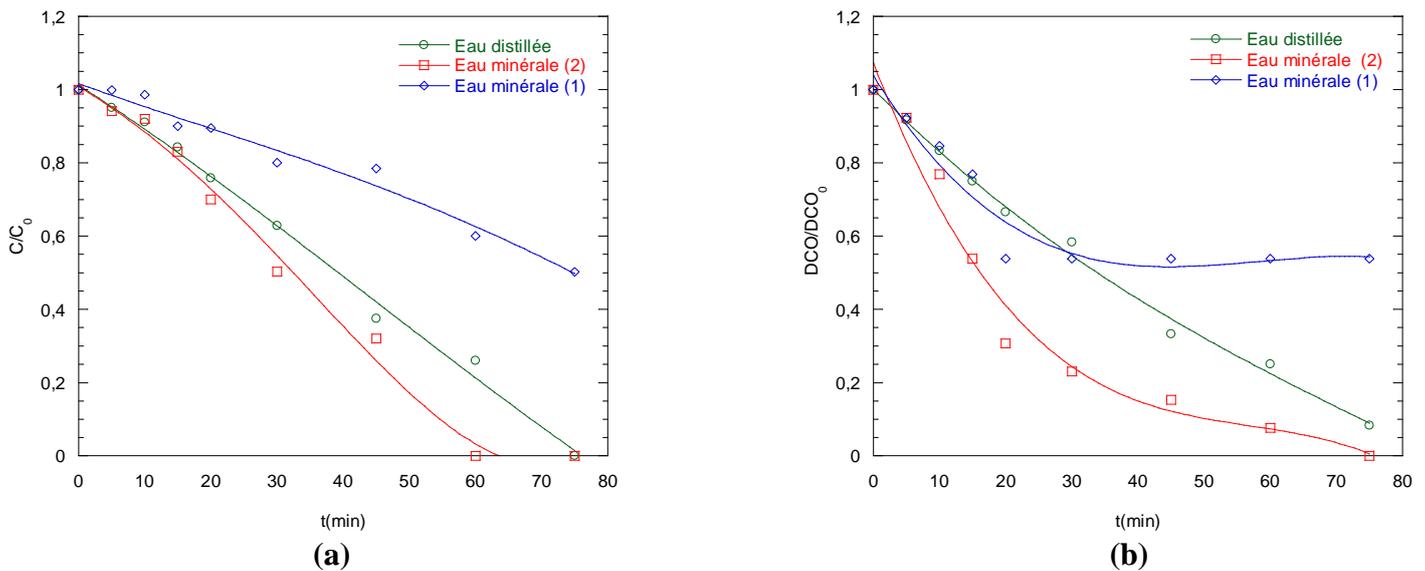


Figure IV-5 : oxydation du BPA par le couplage UV/ H₂O₂ dans les eaux minérales ([BPA]₀ = 20mg/L ,[H₂O₂]/[BPA]=15,pH milieu ,v=300ml, T=25°C), (a) dégradation,(b) Abattement de la DCO

On constate qu'on a eu une dégradation complète au bout de 60 min et 100% d'abattement DCO en faisant le traitement dans de l'eau minérale (2), donc diminution de temps de dégradation par rapport au traitement dans de l'eau distillée cela est dû à l'effet des sels qui existent dans cette eau minérale [72]. Les résultats de dégradation sont résumés dans le tableau (29).

On constate aussi que le traitement dans l'eau minérale (1) n'a pas donné un effet significatif sur la dégradation de BPA puisqu'on a pas eu amélioration dans le rendement de dégradation par rapport au traitement effectué dans de l'eau distillée malgré sa richesse en bicarbonates (268 mg/L), sulfates (91 mg/L) et chlorures (68 mg/L) , peut être cela est dû aux résidus secs qui existent énormément dans cette eau ce qui a inhibé la dégradation du polluant.

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

Tableau 29 : Comparaison des rendements de dégradation et de taux d'abattement de DCO de BPA par le procédé UV/ H₂O₂ dans différents types d'eau .

	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
Eau distillée	100 %	91.7 %
Eau minérale(1)	49.7 %	46.2 %
Eau minérale(2)	100 % (100% au bout de 60min)	100 %

a) L'effet des bicarbonates (NaHCO₃):

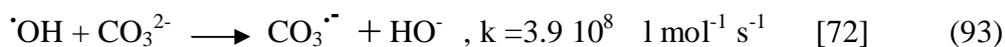
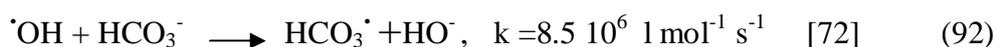
Nous avons étudié l'effet de bicarbonates sur la dégradation de BPA ,pour un rapport fixe de [H₂O₂]/[BPA]=15 ,et pour une concentration initiale en BPA de 20 mg/L, les résultats obtenus apparaissent sur la figure (IV-6) . L'addition du bicarbonate de sodium , pour un pH environ 8 n'a pas un effet significatif sur la vitesse de dégradation d'une concentration initiale de 20 mg/L en BPA [72] ,ce résultat est similaire à celui trouvé par Christian Pétrier et al. [72] lorsqu'ils ont étudié l'effet de bicarbonate sur la dégradation de BPA par sonochimie , où ils ont trouvé que l'addition de bicarbonate à une gamme de concentration en BPA de 12-500 mg/L, pour un pH 8.3 n'a pas un effet significatif dans la vitesse de dégradation de BPA.

On remarque aussi que l'augmentation de la concentration de bicarbonates engendre une augmentation dans le taux d'abattement de DCO, sauf que pour la concentration NaHCO₃=0.25 g/L . Les résultats de dégradation sont résumés dans le tableau (30).

A des concentrations plus faibles de BPA, la combinaison des radicaux $\cdot\text{OH}$ est la réaction dominante (réaction (91)) :



Le radical carbonate ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) résulte de la réaction entre le radical hydroxyle et les carbonates ou bien les anions du bicarbonates (réaction (92 et 93)) :



A cause de la faible valeur de pKa , aucune protonation de $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ne doit être observé dans la gamme de pH entre 0-10 (réaction (94)) :

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

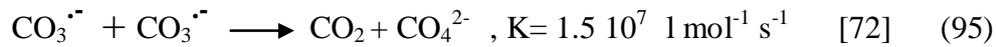
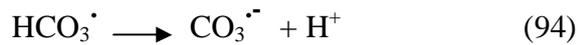


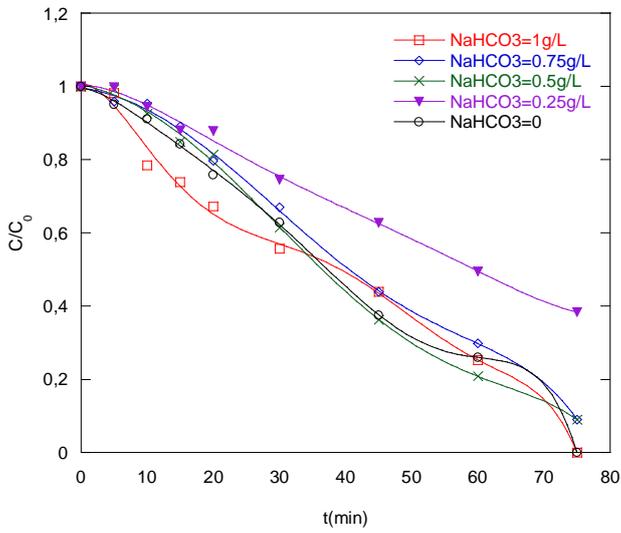
Tableau 30 : Effet de la concentration du bicarbonate de sodium sur le rendement de dégradation du BPA et le taux d'abattement de DCO par le H₂O₂/UV .

Concentration de Bicarbonate	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0g/L	100 % (74 % au bout de 60min)	91.7 %
1g/L	100 % (74.8 % au bout de 60min)	100 %
0.75g/L	91 %	100 %
0.5g/L	91 %	92.4 %
0.25g/L	61.6 %	46.2 %

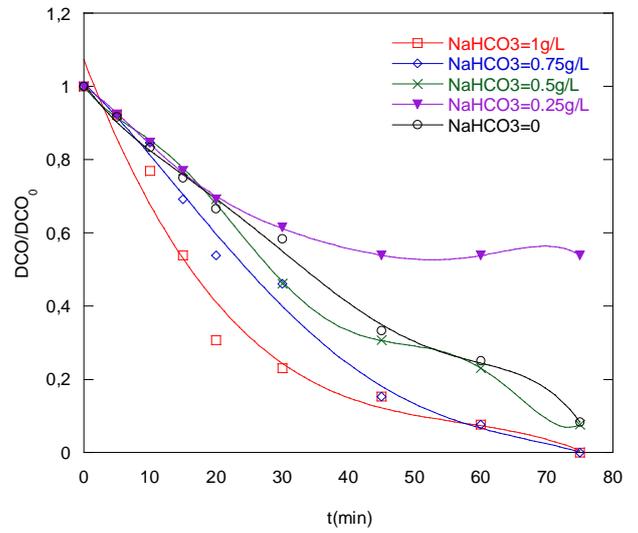
L'effet défavorable des bicarbonates de sodium à des concentration élevées en BPA , revient au radical carbonate qui se forme à un rythme beaucoup plus lent en raison des différences de vitesse de réaction .

Durant notre étude , nous avons travaillé à pH =8.3 , le radical carbonate réagit principalement avec les formes non ioniques de BPA qui ne doit être déprotonées que à pH élevé : pKa₁ =9.6 et pKa₂ =10.2 [72].

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels



(a)



(b)

Figure IV-6 : Effet de la concentration des bicarbonates sur la dégradation de BPA par UV/H_2O_2 ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, $[H_2O_2]/[BPA]=15$, pH milieu, $v=300\text{ml}$, $T=25^\circ\text{C}$),
(a) dégradation, (b) Abatement de la DCO

La courbe ci-dessous montre que l'augmentation de la concentration du Bicarbonates engendre une augmentation du rendement de la réaction.

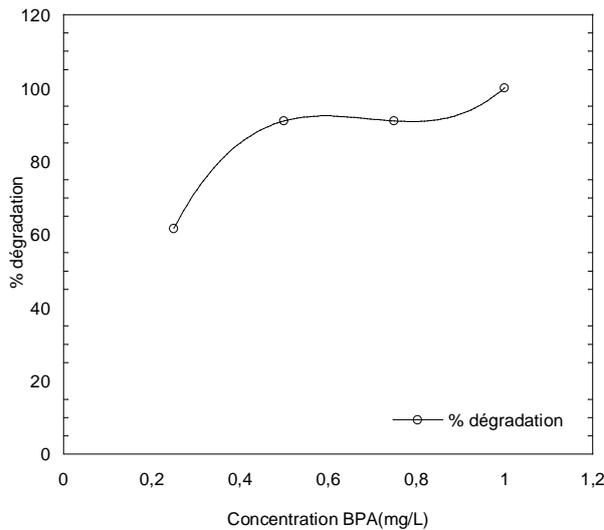


Figure IV-7 Effet de la concentration des bicarbonates, sur le rendement de la dégradation de BPA (pH milieu, $v=300\text{ml}$, $T=23^\circ\text{C}$)

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

• Effet de la concentration initial sur la dégradation en utilisant les bicarbonates :

Pour une concentration fixe de 1g/L en bicarbonate de sodium ,et en variant la concentration initiale en BPA 10mg/L ,20mg/L,30mg/L ,nous avons étudié l'influence de la concentration de polluant sur sa dégradation , les courbes sur la figure (IV-8) montrent que la diminution de la concentration initiale engendre une augmentation de la dégradation de BPA, donc on peut dire aussi que les bicarbonates ont un effet significatif sur la dégradation de BPA dans les plus basse concentrations de BPA [72].

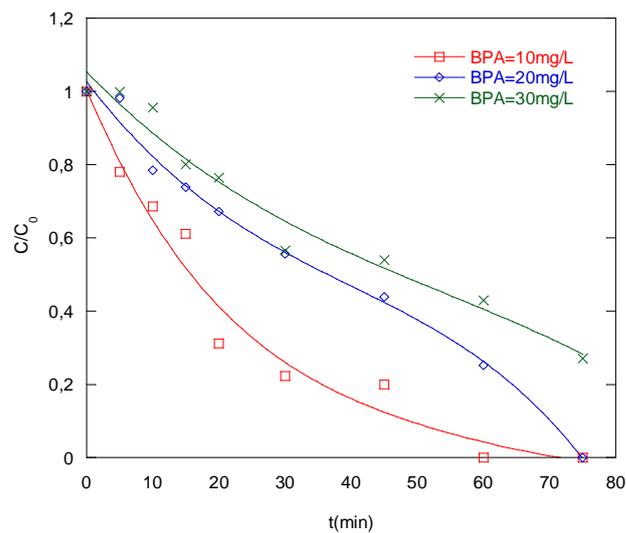


Figure IV-8 Effet de la concentration initiale en BPA sur la dégradation de BPA par UV/H₂O₂ en présence de 1g/L de NaHCO₃ ([BPA]₀ =10,20,30 mg/L ,[H₂O₂]/[BPA]=15,pH =8.3 ,v=300ml, T=20°C)

Approche cinétique :

Le tableau (31) montre l'effet de la concentration initiale en BPA sur la vitesse initiale de dégradation, on constate que la plus basse concentration en BPA correspond à la plus grande vitesse initiale de dégradation ,ce qui est en parfait accord avec le résultat obtenu par Christian Pétrier et al. [72].

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

Tableau 31 : Comparaison des constantes de vitesse initiale obtenues pour la dégradation de BPA par le procédé UV/H₂O₂ pour différentes concentrations initiales en BPA, et une concentration fixe de 1g/L de bicarbonate de sodium.

Concentration initiale en BPA	k _{obs} (min ⁻¹)
10 mg/L	3.3 10 ⁻²
20 mg/L	2.0 10 ⁻²
30 mg/L	1.5 10 ⁻²

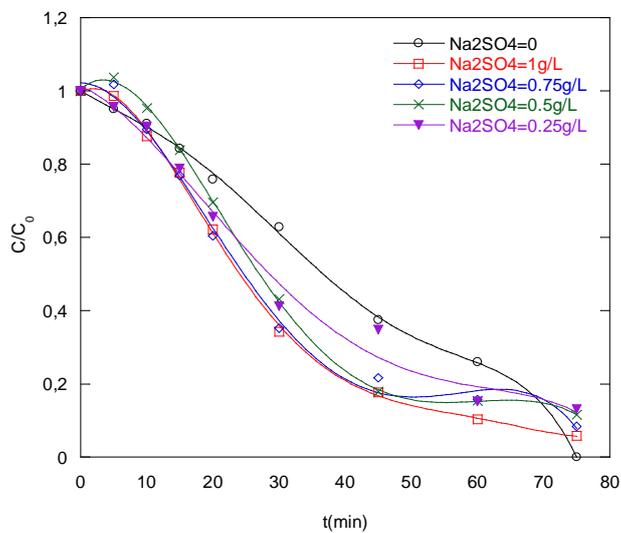
b) L'effet des sulfates (Na₂SO₄):

Nous avons étudié l'effet des sulfates sur la dégradation de BPA, pour un rapport fixe de [H₂O₂]/[BPA]=15, et pour une concentration initiale en BPA de 20mg/L, les courbes de la figure (IV-9) montrent que l'augmentation de la concentration des sulfates provoque une augmentation de la dégradation de BPA ainsi que le taux d'abattement de DCO, comme le montre le tableau (32).

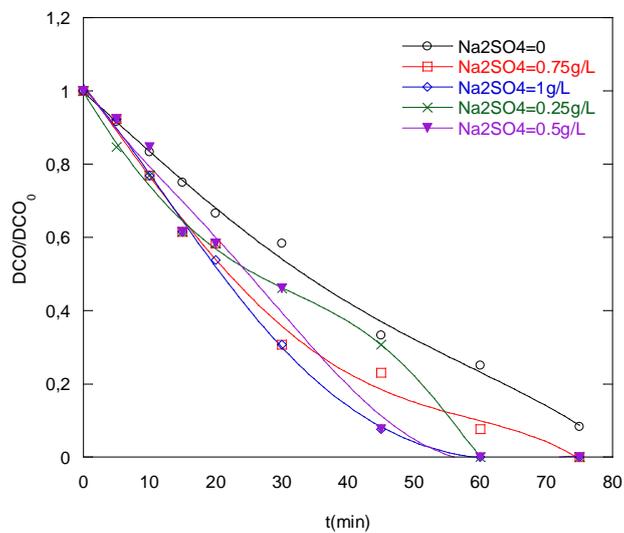
Tableau 32 : Effet de la concentration des sulfates de sodium sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO par le H₂O₂/UV.

Concentration des sulfates	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
1g/L	94.2 %	100 %
0.75g/L	91.6 %	100 %
0.5g/L	88.4 %	100 %
0.25g/L	86.9 %	100 %

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels



(a)



(b)

Figure IV-9 Effet de la concentration des sulfates sur la dégradation de BPA par UV/H₂O₂ ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, $[H_2O_2]/[BPA] = 15$, pH milieu, $v = 300\text{ml}$, $T = 25^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement

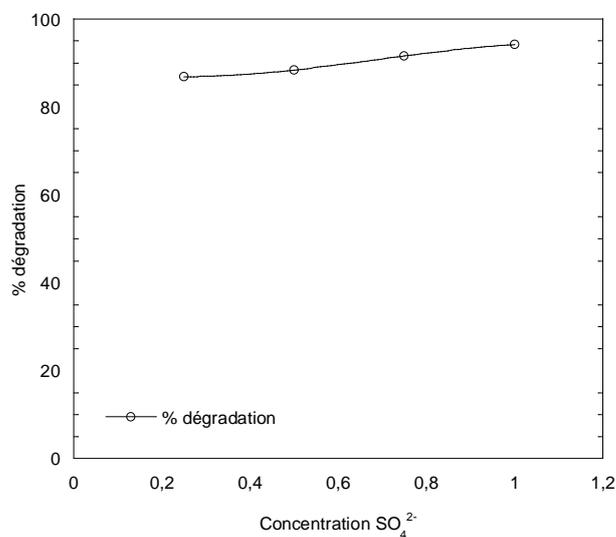


Figure IV-10 Effet de la concentration des sulfates, sur le rendement de la dégradation de BPA (pH milieu, $v = 300\text{ml}$, $T = 23^\circ\text{C}$)

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

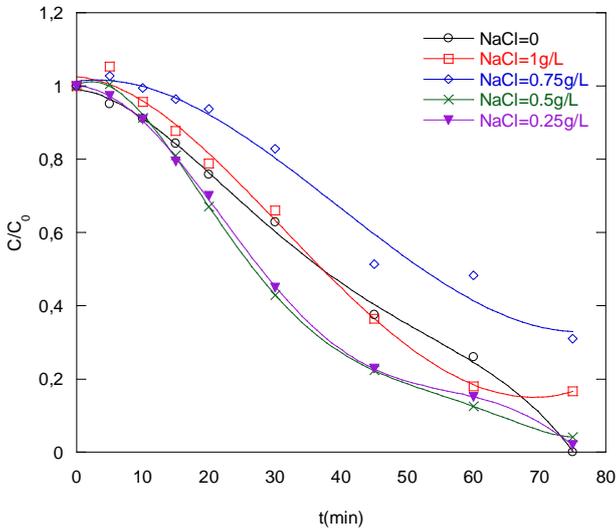
c) L'effet des chlorures (NaCl) :

Nous avons étudié l'effet de chlorures sur la dégradation de BPA ,pour un rapport fixe de $[H_2O_2]/[BPA]=15$,et pour une concentration initiale en BPA de 20mg/L, les courbes de la figure (IV-11) montrent une augmentation de la dégradation de BPA ainsi que le taux d'abattement de la DCO pour une concentration de NaCl de 0.25 g/L et 0.5 g/L par rapport à la dégradation en absence des chlorures ,et une diminution de la dégradation de BPA et de taux d'abattement de la DCO pour des concentration de NaCl 1 et 0.75 g/L , qui est dû à l'excès des chlorures qui inhibe la dégradation de BPA . Les résultats sont résumés dans le tableau (33).

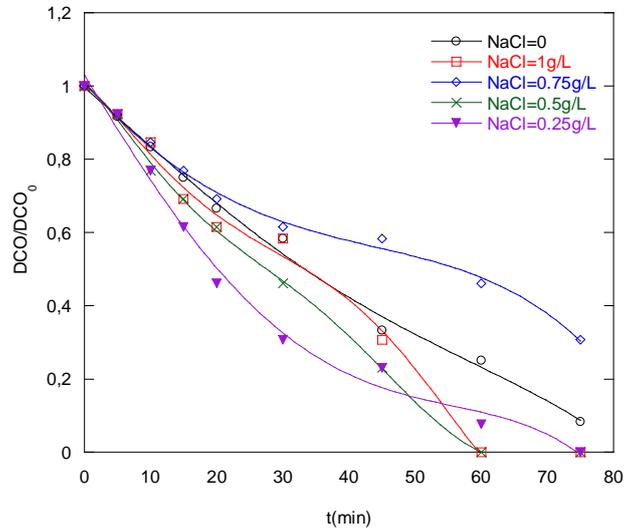
Tableau 33 : Effet de la concentration des chlorures de sodium sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO par le procédé H_2O_2/UV .

Concentration des chlorures	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
1g/L	83.3 %	100 %
0.75g/L	69 %	69.3 %
0.5g/L	95.9 %	100 %
0.25g/L	98 %	100 %

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels



(a)



(b)

Figure IV-11 Effet de la concentration des chlorures sur la dégradation de BPA par UV/H_2O_2 ($[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$, $[H_2O_2]/[BPA] = 15$, pH milieu, $v = 300\text{ml}$, $T = 25^\circ\text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO

d) L'effet des phosphates PO_4^{2-}/PO_4^- :

Nous avons étudié l'effet des phosphates pour un $pH = 7.2$ ainsi que pour un $pH = 8.3$ sur la dégradation de BPA, pour un rapport fixe de $[H_2O_2]/[BPA] = 15$, et pour une concentration initiale en BPA de 20mg/L , les courbes de la figure (IV-12) montrent que l'ajout des phosphates à $pH = 7.2$ n'a pas donné un bon résultat donc les phosphates ont joué le rôle d'un inhibiteur, par contre pour un $pH = 8.3$ et une concentration de 1g/L les phosphates ont donné une bonne dégradation ainsi qu'un bon taux d'abattement de DCO.

par contre pour un $pH = 8.3$ et une concentration de 1g/L les phosphates ont donné une bonne dégradation ainsi qu'un bon taux d'abattement de DCO.

Le tableau (34) résume les résultats de dégradation de BPA :

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

Tableau 34 : Effet de la concentration des phosphates sur les rendements de dégradation et le taux d'abattement de la DCO par le procédé H_2O_2/UV .

Concentration des phosphates	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
1g/L (pH=7.2)	37.4 %	53.9 %
1g/L (pH=8.3)	86.9 %	100 %
0.75g/L (pH=8.3)	49.4 %	53.9 %
0.5g/L (pH=8.3)	53.6 %	41.7 %

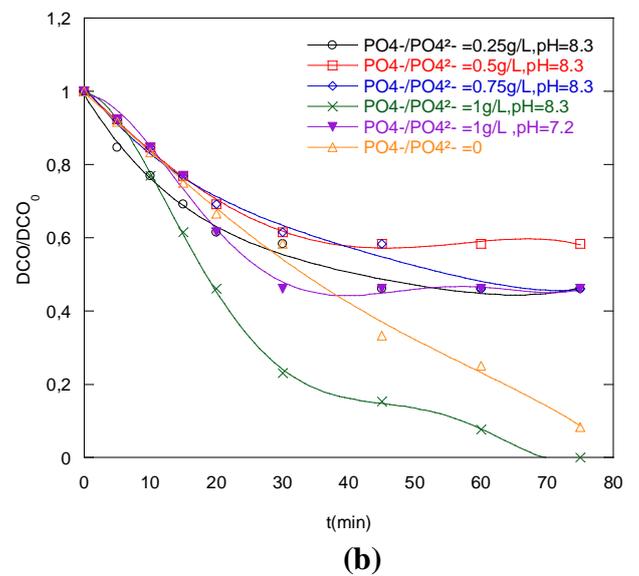
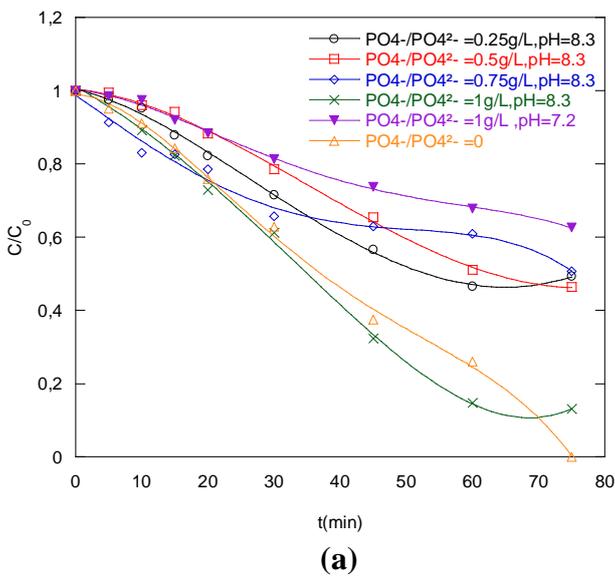


Figure IV-12 Effet de la concentration des phosphates sur la dégradation de BPA par UV/H_2O_2 ($[BPA]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]/[BPA] = 15$, $pH = (7.2 ; 8.3)$, $v = 300 \text{ ml}$, $T = 21^\circ \text{C}$), (a) dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Chapitre IV : Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée et traitement du BPA en présence de sels

IV. Conclusion :

La comparaison des performances de ces procédés d'oxydation pour la minéralisation du Bisphénol-A montre que la combinaison du rayonnement UV avec le réactif de Fenton augmente d'une manière significative la dégradation et la minéralisation. Ces résultats peuvent être expliqués par une cinétique plus rapide de formation des radicaux hydroxyles dans le procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) que dans le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Sur le plan cinétique, la vitesse d'oxydation de ce polluant organique par les radicaux hydroxyles dépend de leur concentration dans le milieu réactionnel. La concentration des radicaux hydroxyles dépend des vitesses instantanées de production et de consommation de ces radicaux. Dans le cas du réactif de Fenton, les faibles vitesses de régénération de Fe^{2+} conduit à l'obtention de faibles taux de minéralisation.

La comparaison des résultats obtenus dans notre travail démontre par ailleurs que le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est plus performant que les autres procédés au niveau du rendement de minéralisation.

Dans ce chapitre nous avons effectué une étude de l'effet de différents sels sur la dégradation du bisphénol-A, par différents procédés d'oxydation avancée, telle que $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$, UV/Fe^{2+} et UV seul, mais malheureusement nous avons obtenus des résultats indéterminables pour tous les procédés sauf que pour $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, ces résultats inexploitable obtenus peuvent être dûs à la formation des produits intermédiaires au cours du traitement.

L'effet défavorable des bicarbonates de sodium à des concentration élevées en BPA, revient au radical carbonate qui se forme à un rythme beaucoup plus lent en raison des différences de vitesse de réaction.

Nos résultats montrent que c'est le bicarbonate de sodium qui donne la plus grande vitesse de dégradation de BPA. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Christian Pétrier et al. [72].

*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion générale

L'oxydation est souvent présentée comme une alternative « propre » à l'épuration biologique, car elle n'est pas productrice de déchets. De plus, lorsqu'elle n'est pas suffisante pour atteindre l'objectif recherché, elle permet souvent de rendre biodégradable ou de détoxifier l'effluent avant un éventuel traitement par voie biologique. Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels permettent rarement de dégrader totalement les composés organiques et génèrent des sous-produits à caractère parfois toxique et/ou réfractaire à une oxydation poussée. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont généralement plus performants, bien que certains d'entre eux produisent également des sous-produits réfractaires et que la dépense énergétique et/ou en réactifs supplémentaires est souvent un frein à leur utilisation industrielle.

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 réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) : procédé chimique (réactif de Fenton), photochimiques (systèmes UV seul, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{3+} 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, des produits phytosanitaires et en particuliers aux solutions aqueuses chargées de polluants organiques telle que le bisphénol-A. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions aqueuses contenant le bisphénol-A avec des concentrations initiales variant entre 10 et 40 mg/L.

L'étude de dépollution des solutions de BPA par oxydation par le peroxyde d'hydrogène ainsi que le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) montre que le taux de minéralisation ainsi que le taux d'abattement de DCO augmentent avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction. Un excès de réactifs peut se comporter comme inhibiteur de la réaction de dégradation, pour le procédé Fenton la valeur $\text{pH} = 4$ est la valeur optimale de dégradation de BPA ce qui est en accord avec d'autres travaux réalisés précédemment.

Dans le cas des procédés photochimiques, la vitesse initiale de dégradation du bisphénol-A pour la même durée du traitement est très petite au cours de l'irradiation UV seul ($4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Cette vitesse augmente davantage en utilisant le système UV/ Fe^{2+} ($2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) et augmente ainsi dans le cas du traitement par le couplage UV/ H_2O_2 (de l'ordre de $9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), et devient très grande dans le cas de traitement par le procédé photo-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), ce qui veut dire que c'est le procédé photoFenton qui est le plus efficace de ces procédés d'oxydation pour une

Conclusion générale

dégradation totale du bisphénol-A. Ces résultats peuvent être expliqués par une cinétique de formation des radicaux hydroxyles plus rapide dans le cas du procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) que dans les autres procédés d'oxydation étudiés.

L'effet de la concentration initiale en BPA montre que l'augmentation de la concentration diminue le rendement de dégradation du polluant ainsi que le taux d'abattement de DCO.

L'étude de l'effet de sels sur la dégradation du bisphénol-A a montré que c'est les bicarbonates de sodium qui améliorent le rendement de dégradation.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] H. Katsumata, S.Kawabe, S. Kaneco, T.Suzuki. K.Ohta Chemistry 162 (2004) 297-305
- [2] J-M Lee , M-S Kim , B-W Kim Water Research 38 (2004) 3605-3613
- [3] X.Bin ,G.Naiyun, R.Min ,W.Hong ,W.Haihui Front.Environ.Sci.Engin.China 1(2007) 350-356
- [4] N.Watanabe ,S.Horikoshi ,H.Kawabe, Y.Sugie, J.Zhao, H.Hidaka Chemosphere 52 (2003) 851-859
- [5] S.Tanaka ,Y.Nakata ,T.Kimura ,Yustiawati,M.Kawasaki , H.Kuramitz Journal of Applied Electrochemistry 32 (2002) 197-201
- [6] Y.Yoon, P.Westerhoff, Shane A.Snyder, M.Esparza Water Research 37 (2003) 3530-3537
- [7] G.Crini et P.M Badot.Traitement et épuration des eaux industrielles polluées.Presses universitaires de Frenche-comté,2007
- [8] R. A .Torres, C.Pétrier, E.Combet ,F.Moulet and C.Pulgarin Environ. Sci.Technol. 41,(2007) 297-302
- [9] Z.Manjun ,Y.Xi ,Y.Hongshen, K.Lingren Front.Environ. Sci, China 1(2007) 311-315
- [10] K.Chiang, Tuti M.Lim ,L.Tsen ,C.Chow Lee Applied Catalysis A: General 261 (2004) 225-237
- [11] J.Sajiki ,T.Masumizu Chemosphere 57(2004) 241-252
- [12] M.Inoue ,Y.Masuda, F.Okada, A.Sakurai, I.Takahashi ,M.Sakakibara .Water research 42 (2008) 1379-1386
- [13] S.Mahalingaiah ,John D.Meeker ,Kimberly R.Pearson, Antonia M.Calafat ,X.Ye ,J.Petrozza and R.Hauser .Environmental Health Perspectives 116 (2008) 173-177
- [14] Se-B.Lee ,J.Choi Ecotoxicology and Environmental Safety 68 (2007) 84-90
- [15] R.A.Torres , F.Abdelmalek , E.Combet , C.Pétrier , C.Pulgarin Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 546-551
- [16] HH .Le, EM .Carlson, JP .Chua, SM .Belcher. Toxicol Lett. 176(2008)149-56
- [17] FS .vom Saal, W .Welshons, Environmental Research, 100 (2006) 50-76
- [18] Lyndsey Layton, Reversing itself, FDA expresses concerns over health risks from BPA , Washington Post, 16 janvier 2010
- [19] A false sense of security , Chicago Tribune, 24 janvier 2009
- [20] D.Andrew Crain ,M.Eriksen, T.Iguchi, S.Jobling ,H.Laufer ,Gerald A. LeBlanc ,Louis J.Guillette Jr Reproductive Toxicology 24 (2007) 225-239
- [21] D.Podlipna ,M.Cichna-Marki Eur Food Res Technol 224(2007) 629-634
- [22] Lyndsey Layton, Reversing itself, FDA expresses concerns over health risks from BPA Washington Post, 16 janvier 2010

Références bibliographiques

- [23] « Seul le Canada s'inquiète des biberons au bisphénol A », dans *Le Monde* du 22 octobre 2008
- [24] M. Chamarro, A. Marco, *Espuglas Water research* 35 (2001) 1047
- [25] Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de marne-la-vallée présentée et soutenue publiquement par Elodie Zawlotzki Guivarch le 24 septembre 2004. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques.
- [26] E. Oliveros, O. Legrini, M. Hohl, T. Muller, AM. Braun. *Chem Eng Proc* 36 (1997) 397
- [27] J. Delaat, H. Gallard *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2726-2732
- [28] E. Neyens, J. Baeyens *Journal of Hazardous Materials* B98 (2003) 33650
- [29] Y. Sun, JJ Pignatello *Environ. Sci. Technol.* 27(1993) 304-310
- [30] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, M.I. Maldonado *Applied Catalysis B: Environmental* 25 (2000) 31638
- [31] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002) 1615
- [32] B. Kasprzyk-Hordern, M. ZióŁek, J. Nawrocki *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 6396669
- [33] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, Miguel A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 2196256
- [34] E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sanchez, J. Peral, X. Domènech, J. Casado *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 31-42
- [35] B. Boye, MM. Dieng, E. Brillas, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3030-3035
- [36] D. Arapoglou, A. Vlyssides, C. Israilides, A. Zorpas, P. Karlis *Journal of Hazardous Materials* B98 (2003) 1916199
- [37] W.R. Haag and C.C. Davld Yao *Environ. Sci. Technol.* 26(1992) 1005-1013
- [38] GV. Buxton, CL. Greenstock, WP. Helman, AB. Ross, *J Phys Chem* 17 (1988) 513
- [39] P. Patnaik. New York : Wiley, 1999, p. 835-865.
- [40] M.A. Oturan, J. Pinson. *New J. Chem.* 16 (1992) 705-710.
- [41] J.S. Do, C.P. Chen. *J. Appl Electrochem.* 24 (1994) 936-942.
- [42] K. Pratap, A.T. Lemley. *J. Agric Food Chem.* 46 (1998) 3285-3291
- [43] M. Padjama, C. Madison. *J. Phys. Org. Chem.* 12 (1999) 221-226
- [44] R.M. Milburn, W.C. Vosburgh A. *J Am. Chem Soc.* 77(1955) 1352-1355.
- [45] R.M. Smith, A.E. Martell. New York : Plenum Press, 1976.
- [46] D.R. Turner, M. Whitfield, A.G. Dickson. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45(1981) 855-881.

Références bibliographiques

- [47] J.Kiwi, A. Lopez, V.Nadtochenko. *Env. Sci. Techn.*, 34(2000) 2162-2168.
- [48] J.D.Rush, B.H.J .Bielski. *J. phys Chem*, 89(1985) 5062-5066.
- [49] D. James , H. J Rush and Benon. Bielski *J.Phys. Chem.* 89(1985) 5062-5066
- [50] K .Sehested, O.L.Rasmussen , H .Fricke. *J.Phys Chem.*72(1986) 626-631.
- [51] H .Gallard, J .De Laat , B. Legube .*Wat Res* 33 (1999) 2929.
- [52] JJ .Pignatello, Y .Sun .*Wat Res* 29 (1995) 837
- [53] L. Mordechai Kremer *J.Phys. Chem. A* 107(2003) 1734-1741
- [54] Joseph J. Pignatello *Environ. Sci. Technol.* 26(1992) 944-951
- [55] Giang Le Truong, Joseph De Laat, Bernard Legube *Water Research* 38 (2004) 2384-2394
- [56] J. De Laat , G.Truong Le, B.Legube *Chemosphere* 55 (2004) 7156723
- [57] J.Delaa t and T. Giangle *Environ. Sci. Technol.* 39(2005) 1811-1818
- [58] Mababa Diagne, Nihal Oturan, Mehmet A. Oturan *Chemosphere* 66 (2007) 8416848
- [59] E.G.Solozhenko, N.M.soboleva , V.V. Goncharuk. *Wat. Res.* 29 (1995) 2206-2210.
- [60] A.B.C.Alvares, C.Dlaper ,S.A. *Env. Techn.* 22 (2001) 409-427.
- [61] F.Zhang ,A.Yediler, X.Liang, A. Kettrup. *Dyes and pigments* 60 (2004) 1-7.
- [62] L.Szpyrkowicz, C. Juzzolino and Santosh N. Kaul *Wat. Res.* 35(2001) 212962136.
- [63] J.Staehelln and J. Holgn *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 676-681
- [64] R.Hernandez , M.Zappi , J.Colucci , R. Jones *Journal of Hazardous Materials* 92 (2002) 33650.
- [65] Z.Qiang, J.H.Chang, C.P. Huang. *Wat. Res.* 37(2003) 1308-1319.
- [66] Y. Slokar, A. Le Marechal. *Dyes and pigments* 37(1998) 335-356
- [67] K De .Asim,Basab Chaudhuri and Bhattacharjee. *J .Chem ,Technol Biotechnol.*74 (1999) 162-168
- [68] I.Ioan, S.Wilson , E.Lundanes, A.Neculai .*Journal of Hazardous Materiels* 142 (2007) 559-563
- [69] Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de marne-la-vallée présentée et soutenue publiquement par Mohamed Chakib EDELAHI le 17 septembre 2004 .Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par des procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées
- [70] Thèse pour obtenir le grade de Docteur des universités Paris-Est et Tunis El Manar Présentée et soutenue publiquement par Aida Kesraoui-Abdessalem le 12 Décembre 2008 .Dégradation des pesticides chlortoluron,carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée

Références bibliographiques

- [71] Thèse Présentée à l'université de Poitiers école supérieure d'ingénieurs de Poitiers
Pour l'obtention du grade de docteur de l'université de Poitiers (*Diplôme National ó Arrêté du
7août 2006*) Par Lê Vinh Hoang. Comparaison des rendements énergétiques de dégradation
de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux
- [72] C. Périer, R.A Torres- Palma, E. Combet , G.Sarantakos, S.Baup ,C.Pulgarin .
Ultrasonic Sonochemistry 17 (2010) 111-115

ANNEXES

Annexes

I) Annexe I : Traitement du BPA (20mg/L) par les procédés d'oxydation avancée :

$[BPA]_0=20\text{mg/L}$: $DCO_{\text{théorique}}= 50.52 \text{ mg}$

1)Oxydation du bisphénol-A par le peroxyde d'hydrogène :

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A (270nm)	0.213	0.209	0.209	0.209	0.205	0.203	0.201	0.198	0.192	0.192
C/C ₀ (270nm)	1	0.981	0.981	0.981	0.962	0.953	0.943	0.929	0.901	0.901
DCO	48	44	44	44	44	40	40	40	40	40

R=15 : pH=10 :

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A(246nm)	1.197	1.266	1.260	1.230	1.154	1.146	1.037	0.964	0.922	0.908
C/C ₀ (246nm)	1	1.057	1.052	1.027	0.964	0.957	0.866	0.805	0.770	0.758
A (270nm)	0.273	0.310	0.297	0.288	0.287	0.430	0.427	0.432	0.428	0.427
A(282nm)	0.349	0.367	0.357	0.349	0.345	0.480	0.471	0.473	0.469	0.466
DCO	48	44	40	36	32	32	32	32	32	32

R=30 :

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A(270nm)	0.213	0.212	0.208	0.207	0.206	0.206	0.206	0.204	0.204	0.204
C/C ₀ (270nm)	1	0.995	0.976	0.971	0.967	0.967	0.967	0.957	0.957	0.957
DCO	48	40	40	40	40	40	40	40	40	40

Annexes

R=7.5 :

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
pH	4.72	4.71	4.71	4.24	4.48	4.10	4.08	4.17	4.30	4.24
A(270nm)	0.207	0.206	0.205	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204
C/C ₀ (270nm)	1	0.995	0.990	0.985	0.985	0.985	0.985	0.985	0.985	0.985
DCO	48	40	40	40	40	40	40	40	40	40

R=3.75 :

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
pH	7.36	7.15	7.04	7.98	7.18	7.43	7.35	7.27	7.35	6.69
A(270nm)	0.206	0.206	0.202	0.202	0.202	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
C/C ₀ (270nm)	1	1	0.980	0.980	0.980	0.970	0.970	0.970	0.970	0.970
A(246nm)	0.102	0.105	0.117	0.109	0.108	0.108	0.105	0.096	0.096	0.061
A(225nm)	0.862	0.874	0.874	0.886	0.907	0.956	0.908	0.899	0.899	0.895
DCO	48	40	40	40	40	40	40	40	40	40

H₂O₂ goutte à goutte:R=15 :

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
pH	6.83	6.71	6.32	6.76	6.34	6.44	6.59	6.57	6.52	6.50
A(270nm)	0.209	0.200	0.191	0.186	0.180	0.176	0.176	0.176	0.176	0.176
C/C ₀ (270nm)	1	0.956	0.918	0.894	0.861	0.842	0.842	0.842	0.842	0.842
DCO	48	44	44	44	40	36	36	36	36	36

Annexes

H₂O₂ goutte à goutte:R=7.5 :

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A(270nm)	0.225	0.216	0.212	0.212	0.206	0.206	0.206	0.206	0.206	0.206
C/C ₀ (270nm)	1	0.960	0.942	0.933	0.915	0.915	0.915	0.915	0.915	0.915
DCO	48	40	40	40	40	40	40	40	40	40

H₂O₂ goutte à goutte:R=3.75 :

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A(270nm)	0.207	0.206	0.203	0.201	0.201	0.190	0.188	0.188	0.188	0.188
C/C ₀ (270nm)	1	0.995	0.980	0.971	0.971	0.917	0.908	0.908	0.908	0.908
DCO	48	40	40	40	40	40	40	40	40	40

2) Traitement du bisphénol-A par le procédé Fenton :

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A(270nm)	0.454	0.450	0.409	0.408	0.407	0.346	0.342	0.342	0.342	0.342
C/C ₀ (270nm)	1	0.991	0.900	0.898	0.896	0.762	0.753	0.753	0.753	0.753
DCO	48	44	44	40	40	36	36	36	36	36

R=30:

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A(270nm)	0.454	0.382	0.372	0.368	0.367	0.366	0.364	0.364	0.364	0.364
C/C ₀ (270nm)	1	0.841	0.819	0.810	0.808	0.806	0.801	0.801	0.801	0.801
DCO	48	44	44	44	40	40	40	40	40	40

Annexes

R=7.5:

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A(270nm)	0.454	0.338	0.336	0.330	0.327	0.323	0.322	0.322	0.322	0.322
C/C _{0(270nm)}	1	0.744	0.740	0.726	0.720	0.711	0.709	0.709	0.709	0.709
DCO	48	40	40	32	32	32	32	32	32	32

R=1.875 :PH=3

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
pH	3.20	3.16	3.15	3.13	3.13	3.12	3.12	3.11	3.11	3.11
A(270nm)	0.454	0.371	0.369	0.364	0.364	0.361	0.357	0.357	0.357	0.357
C/C _{0(270nm)}	1	0.817	0.812	0.801	0.801	0.795	0.786	0.786	0.786	0.786
A _(246nm)	0.110	0.408	0.410	0.414	0.415	0.411	0.417	0.412	0.412	0.412
A _(225nm)	1.636	1.383	1.392	1.400	1.406	1.398	1.398	1.398	1.381	1.381
DCO	48	44	44	44	44	40	40	40	40	40

R=1.875 :PH=4

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
pH	4	4.21	4.15	4.21	4.23	4.49	4.08	4.25	4.16	4.08
A(270nm)	0.454	0.407	0.394	0.392	0.355	0.321	0.321	0.321	0.321	0.321
C/C _{0(270nm)}	1	0.896	0.867	0.863	0.781	0.707	0.707	0.707	0.707	0.707
A(246nm)	1	0.889	0.884	0.867	0.765	0.719	0.719	0.719	0.719	0.719
A(225nm)	1.666	1.563	1.522	1.520	1.480	1.469	1.469	1.469	1.469	1.469
DCO	48	40	40	40	32	32	32	32	32	32

Annexes

R=30 et H₂O₂ goutte a goutte:

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A(270nm)	0.454	0.382	0.379	0.347	0.330	0.330	0.302	0.299	0.299	0.299
C/C _{0(270nm)}	1	0.841	0.834	0.764	0.726	0.726	0.665	0.658	0.658	0.658
DCO	48	40	40	40	40	40	40	40	40	40

R=7.5 et H₂O₂ goutte a goutte:

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A(270nm)	0.454	0.351	0.345	0.342	0.340	0.307	0.303	0.300	0.300	0.300
C/C _{0(270nm)}	1	0.773	0.759	0.753	0.748	0.676	0.667	0.660	0.660	0.660
DCO	48	44	40	40	40	36	36	36	36	36

R=1.875 et H₂O₂ goutte a goutte :pH=3

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
C/C _{0(270nm)}	1	0.800	0.792	0.781	0.700	0.698	0.698	0.698	0.698	0.698
DCO	48	44	40	36	36	36	36	36	36	36

R=1.875 et H₂O₂ goutte a goutte :pH=4

t(min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
A(225nm)	1.656	1.546	1.523	1.335	1.322	1.102	1.098	1.067	1.022	0.942
C/C _{0(225nm)}	1	0.933	0.919	0.806	0.798	0.665	0.663	0.644	0.617	0.568
A(270nm)	0.529	0.485	0.485	0.487	0.525	0.513	0.505	0.459	0.480	0.841
A(246nm)	0.381	0.331	0.331	0.334	0.387	0.375	0.453	0.401	0.434	0.523
DCO	48	44	40	40	36	32	28	24	24	24

Annexes

3) Traitement du bisphénol-A par le couplage H₂O₂/UV :

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
pH	6.19	5.59	4.72	4.74	4.47	4.17	4.03	4.02	4.00
A(225nm)	1.440	1.370	1.312	1.213	1.093	0.905	0.541	0.375	0
<i>C/C₀(225nm)</i>	1	0.951	0.911	0.842	0.759	0.628	0.375	0.260	0
A(270nm)	0.246	0.333	0.332	0.330	0.321	0.246	0.128	0.064	0
A(246nm)	0.126	0.258	0.333	0.375	0.391	0.333	0.194	0.097	0
DCO	48	44	40	36	32	28	16	12	4

R=15 :pH=8 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.231	1.030	1.017	0.942	0.828	0.665	0.422	0.216	0
<i>C/C₀(225nm)</i>	1	0.836	0.826	0.765	0.672	0.540	0.342	0.175	0
A(270nm)	0.246	0.371	0.370	0.363	0.341	0.318	0.216	0.170	0
A(246nm)	0.126	0.441	0.432	0.370	0.361	0.371	0.228	0.147	0.084
DCO	48	44	40	28	24	16	12	4	0

R=15 :pH=10 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(246nm)	1.197	0.972	0.887	0.783	0.690	0.576	0.452	0.361	0.294
<i>C/C₀(246)déprotoné</i>	1	0.812	0.741	0.654	0.576	0.481	0.377	0.301	0.245
A(270nm)	0.273	0.297	0.316	0.324	0.330	0.318	0.288	0.251	0.215
A(225nm)	1.338	1.256	1.196	1.109	1.037	0.905	0.742	0.617	0.516
DCO	48	40	36	28	24	16	12	8	8

Annexes

R=7.5 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.231	1.220	1.155	1.076	0.990	0.834	0.553	0.274	0.063
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.991	0.938	0.874	0.804	0.677	0.449	0.222	0.051
A(270nm)	0.216	0.254	0.294	0.314	0.321	0.308	0.222	0.113	0.074
A(246nm)	0.084	0.166	0.220	0.255	0.289	0.316	0.267	0.150	0.104
DCO	48	44	40	36	32	28	12	4	4

R=15 et H₂O₂ goutte à goutte :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.231	1.211	1.201	1.170	1.155	1.011	0.705	0.346	0
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.983	0.975	0.950	0.938	0.821	0.572	0.281	0
A(270nm)	0.243	0.262	0.277	0.298	0.314	0.277	0.258	0.126	0
A(246nm)	0.122	0.179	0.212	0.246	0.296	0.363	0.345	0.180	0.107
DCO	48	44	36	36	32	28	20	12	0

R=7.5 et H₂O₂ goutte à goutte:

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.232	1.232	1.243	1.205	1.178	1.101	0.920	0.756	0.464
$C/C_{0(225nm)}$	1	1	1.008	0.978	0.956	0.893	0.746	0.613	0.376
A(270nm)	0.243	0.228	0.251	0.258	0.272	0.286	0.262	0.232	0.154
A(246nm)	0.078	0.130	0.164	0.173	0.203	0.258	0.308	0.329	0.243
DCO	48	44	44	40	36	36	36	36	36

Annexes

4) Traitement du bisphénol-A par le procédé PhotoFenton :

R=15 :pH=3 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
pH	3.00	3.11	3.02	3.01	3.04	2.95	2.94	2.92	2.91
A(225nm)	1.162	1.162	1.074	1.042	1.004	0.974	0.844	0.722	0.716
$C/C_0(225nm)$	1	1	0.924	0.896	0.864	0.838	0.726	0.621	0.616
A(270nm)	0.225	0.328	0.308	0.311	0.320	0.342	0.339	0.323	0.320
A(246nm)	0.096	0.404	0.394	0.405	0.424	0.470	0.474	0.458	0.449
DCO	48	44	44	40	36	32	32	28	16

R=15 :pH=4

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
pH	4.13	4.97	5.23	5.06	4.99	4.81	4.47	4.41	4.41
A(225nm)	1.162	1.161	1.071	0.952	0.884	0.756	0.572	0.040	0
$C/C_0(225nm)$	1	0.999	0.921	0.819	0.760	0.650	0.492	0.034	0
A(270nm)	0.441	0.523	0.518	0.518	0.517	0.481	0.251	0.100	0
A(246nm)	0.343	0.618	0.658	0.701	0.692	0.632	0.505	0.373	0.173
DCO	48	44	44	40	40	36	32	16	0

Annexes

R=7.5 ,pH=4

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.162	0.860	0.756	0.693	0.611	0.540	0.389	0.342	0.307
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.740	0.650	0.596	0.525	0.464	0.334	0.294	0.264
A(270m)	0.366	0.515	0.448	0.442	0.388	0.374	0.288	0.252	0.232
A(246nm)	0.239	0.756	0.650	0.586	0.515	0.473	0.361	0.314	0.279
DCO	48	44	40	36	28	16	12	8	8

R=15 et H₂O₂ goutte à goutte ,pH =4 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.162	0.966	0.867	0.654	0.572	0.472	0.240	0.082	0
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.831	0.746	0.562	0.492	0.406	0.278	0.070	0
A(270nm)	0.441	0.690	0.655	0.623	0.570	0.488	0.343	0.150	0
A(246nm)	0.076	0.522	0.486	0.447	0.383	0.298	0.206	0.171	0.078
DCO	48	44	40	28	20	12	12	8	4

R=7.5 et H₂O₂ goutte à goutte,pH=4

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.162	1.018	0.972	0.901	0.838	0.745	0.484	0.382	0.311
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.876	0.836	0.775	0.721	0.641	0.416	0.328	0.267
A(270nm)	0.452	0.504	0.554	0.544	0.545	0.544	0.413	0.361	0.339
A(246nm)	0.309	0.608	0.719	0.721	0.724	0.709	0.525	0.424	0.366
DCO	48	44	40	28	24	12	8	8	8

Annexes

5) Traitement du bisphénol-A par le couplage UV/Fe²⁺ :

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.162	1.161	1.136	1.111	1.100	1.077	0.964	0.882	0.882
<i>C/C₀(225nm)</i>	1	0.999	0.977	0.956	0.946	0.926	0.829	0.759	0.759
A(270nm)	0.441	0.482	0.442	0.427	0.423	0.419	0.383	0.357	0.357
A(246nm)	0.579	0.637	0.627	0.608	0.624	0.616	0.578	0.551	0.551
DCO	48	44	44	40	36	36	36	36	36

6) Traitement du bisphénol-A par UV seul

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.231	1.219	1.217	1.215	1.214	1.174	1.121	1.012	1.012
<i>C/C₀(225nm)</i>	1	0.990	0.988	0.987	0.986	0.953	0.910	0.822	0.822
A(270nm)	0.198	0.208	0.222	0.237	0.248	0.262	0.290	0.289	0.289
A(246nm)	0.057	0.085	0.112	0.141	0.158	0.192	0.241	0.268	0.268
DCO	48	48	44	44	44	44	44	44	44

Annexes

7) Effet de sels : Avec UV/H₂O₂ :R=15 et [BPA]₀=20mg/L

1) Bicarbonates(1g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.395	1.371	1.095	1.031	0.938	0.776	0.613	0.352	0
C/C ₀ (225nm)	1	0.982	0.784	0.739	0.672	0.556	0.439	0.252	0
A(270nm)	0.286	0.324	0.340	0.342	0.346	0.318	0.285	0.155	0.082
A(246nm)	0.212	0.337	0.390	0.393	0.402	0.375	0.347	0.198	0
DCO	52	48	40	28	16	12	8	4	0

2) Bicarbonates(0.75g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.076	1.032	1.026	0.958	0.857	0.721	0.473	0.321	0.097
C/C ₀ (225nm)	1	0.959	0.953	0.890	0.796	0.670	0.439	0.298	0.090
A(270nm)	0.252	0.315	0.326	0.336	0.330	0.307	0.226	0.141	0.032
A(246nm)	0.185	0.318	0.331	0.353	0.358	0.355	0.278	0.183	0.057
DCO	52	48	44	36	28	24	8	4	0

3) Bicarbonates(0.5g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.125	1.117	1.041	0.955	0.915	0.691	0.408	0.236	0.102
C/C ₀ (225nm)	1	0.992	0.925	0.848	0.813	0.614	0.362	0.209	0.090
A(270nm)	0.212	0.279	0.298	0.315	0.320	0.285	0.194	0.115	0.036
A(246nm)	0.217	0.252	0.273	0.299	0.321	0.305	0.234	0.148	0.064
DCO	52	48	44	40	36	24	16	12	4

Annexes

4) Bicarbonates(0.25g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.164	1.162	1.099	1.025	1.023	0.868	0.730	0.577	0.447
C/C _{0(225nm)}	1	0.998	0.944	0.880	0.878	0.745	0.627	0.495	0.384
A(270nm)	0.200	0.233	0.225	0.256	0.266	0.279	0.256	0.233	0.201
A(246nm)	0.101	0.169	0.146	0.229	0.215	0.232	0.249	0.241	0.215
DCO	52	48	44	40	36	32	28	28	28

5)sulfates(1g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.164	1.148	1.020	0.904	0.725	0.399	0.207	0.120	0.068
C/C _{0(225nm)}	1	0.986	0.876	0.776	0.622	0.342	0.177	0.103	0.058
A(270nm)	0.215	0.305	0.320	0.316	0.268	0.159	0.073	0.036	0.019
A(246nm)	0.106	0.247	0.289	0.323	0.326	0.224	0.104	0.055	0.030
DCO	52	48	40	32	28	16	4	0	0

6)sulfates(0.75g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.139	1.160	1.020	0.876	0.689	0.402	0.248	0.179	0.096
C/C _{0(225nm)}	1	1.018	0.895	0.769	0.604	0.352	0.217	0.157	0.084
A(270nm)	0.212	0.311	0.327	0.305	0.251	0.165	0.088	0.063	0.024
A(246nm)	0.093	0.264	0.311	0.339	0.341	0.243	0.135	0.098	0.037
DCO	52	48	40	32	28	16	12	4	0

Annexes

7) sulfates(0.5g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.067	1.107	1.017	0.895	0.743	0.461	0.192	0.165	0.124
C/C₀(225nm)	1	1.037	0.953	0.838	0.696	0.432	0.179	0.154	0.116
A(270nm)	0.200	0.280	0.313	0.305	0.267	0.189	0.077	0.055	0.031
A(246nm)	0.073	0.210	0.282	0.326	0.333	0.255	0.104	0.076	0.046
DCO	52	48	44	32	28	24	4	0	0

8) sulfates(0.25g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.152	1.103	1.041	0.908	0.756	0.475	0.402	0.176	0.152
C/C₀(225nm)	1	0.957	0.903	0.788	0.656	0.412	0.348	0.152	0.131
A(270nm)	0.208	0.267	0.300	0.300	0.267	0.178	0.130	0.044	0.029
A(246nm)	0.073	0.194	0.255	0.293	0.303	0.250	0.160	0.067	0.052
DCO	52	44	40	32	28	24	16	0	0

9)Nacl (1g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.164	1.228	1.115	1.021	0.918	0.769	0.424	0.210	0.195
C/C₀(225nm)	1	1.054	0.957	0.877	0.788	0.660	0.364	0.180	0.167
A(270nm)	0.218	0.277	0.306	0.326	0.325	0.300	0.184	0.088	0.058
A(246nm)	0.180	0.230	0.244	0.282	0.317	0.315	0.223	0.113	0.077
DCO	52	48	44	36	32	28	16	0	0

Annexes

10) NaCl (0.75g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.169	1.202	1.164	1.128	1.096	0.696	0.600	0.565	0.363
$C/C_{0(225nm)}$	1	1.028	0.995	0.964	0.937	0.828	0.513	0.483	0.310
A(270nm)	0.221	0.256	0.289	0.319	0.342	0.343	0.308	0.243	0.166
A(246nm)	0.170	0.225	0.236	0.262	0.310	0.329	0.312	0.271	0.195
DCO	52	48	44	40	36	32	28	24	16

11) NaCl (0.5g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.240	1.247	1.132	1.006	0.833	0.532	0.277	0.155	0.052
$C/C_{0(225nm)}$	1	1.005	0.912	0.811	0.671	0.429	0.223	0.125	0.041
A(270nm)	0.231	0.305	0.336	0.334	0.299	0.200	0.069	0.028	0
A(246nm)	0.143	0.247	0.308	0.342	0.334	0.263	0.104	0.052	0.012
DCO	52	48	40	36	32	24	12	0	0

12) NaCl (0.25g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.242	1.209	1.130	0.987	0.870	0.560	0.284	0.188	0.025
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.973	0.909	0.794	0.700	0.450	0.228	0.151	0.020
A(270nm)	0.240	0.300	0.348	0.337	0.319	0.224	0.095	0.048	0
A(246nm)	0.127	0.230	0.318	0.339	0.347	0.284	0.157	0.078	0.025
DCO	52	48	40	32	24	16	12	4	0

Annexes

13) Les phosphates(1g/L) : pH = 7.2 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.755	1.730	1.712	1.615	1.552	1.430	1.296	1.191	1.100
<i>C/C₀(225nm)</i>	1	0.985	0.975	0.920	0.884	0.814	0.738	0.678	0.626
A(270nm)	0.224	0.264	0.283	0.338	0.349	0.342	0.317	0.292	0.262
A(246nm)	0.096	0.132	0.192	0.290	0.322	0.341	0.345	0.331	0.307
DCO	52	48	44	40	32	24	24	24	24

14)phosphates (1g/l) ,pH=8.3:

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.294	1.270	1.154	1.064	0.944	0.793	0.418	0.191	0.170
<i>C/C₀(225nm)</i>	1	0.981	0.891	0.822	0.729	0.612	0.323	0.147	0.131
A(270nm)	0.238	0.301	0.313	0.338	0.322	0.302	0.184	0.069	0.051
A(246nm)	0.089	0.224	0.268	0.325	0.331	0.365	0.227	0.086	0.065
DCO	52	48	40	32	24	12	8	4	0

15)phosphates (0.75g/l),pH=8.3 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.581	1.445	1.315	1.308	1.244	1.040	0.995	0.963	0.800
<i>C/C₀(225nm)</i>	1	0.913	0.831	0.827	0.786	0.657	0.629	0.609	0.506
A(270nm)	0.293	0.461	0.206	0.225	0.209	0.200	0.215	0.321	0.540
A(246nm)	0.187	0.188	0.189	0.228	0.218	0.208	0.149	0.164	0.120
DCO	52	48	44	40	36	32	28	24	24

Annexes

16) phosphates (0.5g/l) ,pH=8.3:

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.433	1.427	1.377	1.350	1.266	1.127	0.938	0.733	0.666
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.995	0.960	0.942	0.883	0.786	0.654	0.511	0.464
A(270nm)	0.221	0.283	0.345	0.349	0.355	0.335	0.300	0.261	0.216
A(246nm)	0.090	0.200	0.277	0.322	0.350	0.322	0.320	0.291	0.249
DCO	52	48	44	40	36	32	28	28	28

17) phosphates (0.25g/l),pH=8.3 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.346	1.315	1.283	1.184	1.109	0.964	0.762	0.626	0.664
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.976	0.953	0.879	0.823	0.716	0.566	0.465	0.493
A(270nm)	0.230	0.277	0.320	0.340	0.351	0.333	0.290	0.243	0.224
A(246nm)	0.101	0.185	0.247	0.279	0.317	0.318	0.299	0.268	0.253
DCO	52	44	40	36	32	28	24	24	24

Annexes

II) Annexe II : Traitement du BPA (40mg/L) par les procédés d'oxydation avancée :

$[BPA]_0=40\text{mg/L} : DCO_{\text{théorique}}= 101.05 \text{ mg}$

1) Traitement du BPA par le couplage H_2O_2/UV :

R=15

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(270nm)	0.882	0.870	0.780	0.668	0.530	0.380	0.360	0.350	0.350
$C/C_{0(270nm)}$	1	0.986	0.884	0.757	0.600	0.430	0.408	0.396	0.396
A(225nm)	1	0.965	0.904	0.812	0.715	0.613	0.581	0.402	0.402
A(246nm)	0.332	1.542	1.560	1.508	1.350	1.080	1.050	1	1
DCO	100	92	72	56	52	44	40	40	40

2) Traitement du BPA par le procédé PhotoFenton:

R=15, pH=4 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.999	0.978	0.956	0.800	0.789	0.700	0.324	0.300
A(270nm)	0.824	0.753	0.665	0.504	0.332	0.307	0.307	0.307	0.307
A(246nm)	1.107	0.990	0.857	0.624	0.406	0.340	0.340	0.340	0.340
DCO	100	92	72	52	40	32	16	4	4

Annexes

R=15,pH=3 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.962	0.853	0.745	0.600	0.583	0.432	0.325	0.322
A(270nm)	0.820	0.800	0.765	0.723	0.630	0.584	0.532	0.452	0.400
A(246nm)	1.020	0.999	0.990	0.890	0.782	0.700	0.658	0.582	0.542
DCO	100	92	72	52	40	40	40	40	40

3) Traitement du BPA par le couplage UV/Fe²⁺ :

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	2.417	2.347	2.340	2.325	2.317	2.294	2.293	2.255	2.255
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.971	0.968	0.961	0.958	0.949	0.948	0.932	0.932
A(270nm)	0.470	0.463	0.470	0.485	0.503	0.502	0.552	0.573	0.610
A(246nm)	0.209	0.235	0.225	0.240	0.251	0.276	0.322	0.357	0.401
DCO	100	96	92	72	72	72	72	72	72

4) Traitement du BPA par UV seul :

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	2.340	2.323	2.321	2.318	2.313	2.301	2.295	2.285	2.285
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.992	0.991	0.990	0.988	0.983	0.980	0.976	0.976
A(270nm)	0.465	0.475	0.489	0.504	0.518	0.540	0.717	0.751	0.787
A(246nm)	0.236	0.287	0.321	0.358	0.400	0.451	0.688	0.754	0.827
DCO	100	96	92	92	92	92	92	92	92

Annexes

III) Annexe III : Traitement du BPA (10mg/L) par les procédés d'oxydation avancée :

$[BPA]_0=10\text{mg/L}$: $DCO_{\text{théorique}}=25.26\text{ mg}$

1) Traitement du BPA par le couplage H_2O_2/UV :

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	0.641	0.574	0.467	0.325	0.199	0.136	0.116	0.082	0
$C/C_0(225\text{nm})$	1	0.895	0.728	0.507	0.310	0.216	0.180	0.127	0
A(270nm)	0.129	0.165	0.166	0.126	0.075	0.045	0.028	0.016	0
A(246nm)	0.091	0.141	0.171	0.152	0.102	0.062	0.047	0.027	0
DCO	24	20	16	12	8	4	0	0	0

2) Traitement du BPA par le procédé PhotoFenton :

R=15, pH=4 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	0.711	0.710	0.601	0.495	0.436	0.414	0.290	0	0
$C/C_0(225\text{nm})$	1	0.998	0.845	0.696	0.613	0.582	0.407	0	0
A(270nm)	0.177	0.403	0.395	0.341	0.294	0.272	0.260	0.268	0.262
A(246nm)	0.136	0.464	0.439	0.373	0.318	0.295	0.292	0.290	0.289
DCO	24	20	16	12	8	4	4	4	4

Annexes

R=15, pH=3 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
pH	3.20	3.17	3.16	3.23	3.13	3.14	3.14	3.08	3.08
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.979	0.977	0.944	0.969	0.952	0.944	0.933	0.933
A(270nm)	0.484	0.653	0.664	0.654	0.667	0.286	0.706	0.716	0.716
A(246nm)	0.147	0.671	0.664	0.634	0.643	0.274	0.702	0.724	0.724
DCO	24	20	20	20	20	20	20	20	20

3) Traitement du BPA par le couplage : UV/Fe²⁺:

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	0.825	0.764	0.733	0.721	0.656	0.628	0.563	0.329	0.211
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.926	0.888	0.873	0.795	0.761	0.682	0.398	0.255
A(270nm)	0.359	0.409	0.451	0.487	0.492	0.495	0.445	0.405	0.402
A(246nm)	0.304	0.399	0.462	0.516	0.536	0.554	0.507	0.408	0.400
DCO	24	20	16	12	8	4	4	4	4

Annexes

4) Traitement du BPA par UV seul:

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	0.580	0.544	0.528	0.526	0.505	0.473	0.383	0.252	0.212
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.937	0.910	0.906	0.870	0.815	0.660	0.434	0.365
A(270nm)	0.105	0.109	0.117	0.135	0.139	0.152	0.150	0.110	0.082
A(246nm)	0.047	0.057	0.068	0.091	0.101	0.126	0.143	0.121	0.090
DCO	24	20	16	12	8	8	8	8	8

5) Effet de sel sur la dégradation du BPA par le couplag UV/H₂O₂, R=15 et [BPA]₀=10mg/L:

1) Bicarbonates(1g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.800	1.407	1.235	1.100	0.562	0.400	0.360	0	0
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.781	0.686	0.611	0.312	0.222	0.200	0	0
A(270nm)	0.300	0.343	0.408	0.395	0.427	0.442	0.452	0.485	0.488
A(246nm)	0.190	0.246	0.349	0.352	0.406	0.454	0.484	0.532	0.550
DCO	28	24	20	16	12	8	4	0	0

Annexes

2) Bicarbonates(0.75g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.860	1.856	1.850	1.798	1.756	0.946	0.698	0.382	0
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.997	0.994	0.966	0.944	0.508	0.375	0.250	0
A(270nm)	0.333	0.404	0.450	0.455	0.471	0.507	0.561	0.551	0.450
A(246nm)	0.199	0.321	0.394	0.423	0.447	0.524	0.644	0.614	0.570
DCO	28	24	20	16	12	8	4	4	0

3) Bicarbonates(0.5g/l) :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	1.658	1.578	1.570	1.482	1.342	1.065	0.823	0.219	0.100
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.951	0.946	0.893	0.809	0.642	0.496	0.132	0.060
A(270nm)	0.262	0.406	0.427	0.439	0.439	0.385	0.341	0.096	0.070
A(246nm)	0.118	0.353	0.422	0.452	0.454	0.399	0.378	0.119	0.080
DCO	28	24	20	16	12	8	4	0	0

Annexes

IV) Annexe IV : Traitement du BPA (30mg/L) par les procédés d'oxydation avancée :

$[BPA]_0=30\text{mg/L} : DCO_{\text{théorique}}=75.78 \text{ mg}$

1) Traitement du BPA par le couplage H₂O₂/UV :

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	2.962	2.913	2.600	2.522	2.473	2.380	2.260	1.077	1.060
C/C _{0(225nm)}	1	0.983	0.877	0.851	0.834	0.803	0.762	0.363	0.357
A(270nm)	0.391	0.598	0.525	0.582	0.499	0.650	0.703	0.614	0.811
A(246nm)	0.100	0.235	0.302	0.337	0.318	0.301	0.260	0.223	0.162
DCO	76	72	72	68	60	48	40	36	28

2) Traitement du BPA par le procédé photoFenton:

R=15,pH=4:

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
pH	4.08	4.06	3.86	3.38	3.36	3.34	3.34	3.33	3.32
C/C _{0(225nm)}	1	0.999	0.960	0.920	0.820	0.750	0.621	0.124	0.122
A(270nm)	0.498	0.550	0.533	0.530	0.522	0.610	0.495	0.478	0.460
A(246nm)	0.447	0.421	0.464	0.651	0.456	0.421	0.379	0.371	0.100
DCO	76	72	68	60	48	40	32	24	16

Annexes

R=15,pH=3 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
pH	3.12	3.07	3.08	3.04	3.04	3.06	3.08	3.10	3.07
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.541	0.344	0.252	0.247	0.247	0.247	0.247	0.247
A(270nm)	0.031	0.042	0.024	0.013	0.004	0.003	0.003	0.003	0
A(246nm)	0.008	0.049	0.031	0.014	0.001	0	0	0	0
DCO	76	60	48	40	24	24	24	24	24

3) Traitement du BPA par le couplage UV/Fe²⁺ :

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
A(225nm)	2.787	2.720	2.715	2.700	2.698	2.676	2.662	2.649	2.369
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.975	0.974	0.968	0.967	0.960	0.955	0.950	0.850
A(270nm)	0.500	0.512	0.520	0.490	0.480	0.472	0.460	0.458	0.456
A(246nm)	0.400	0.420	0.430	0.447	0.390	0.380	0.379	0.378	0.377
DCO	76	72	68	68	68	68	68	68	68

Annexes

4) Traitement du BPA par UV seul :

R=15 :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75
pH	7.15	7.13	7.12	7.11	7.10	7.09	7.07	7.06	7.04
A(225nm)	2.800	2.790	2.787	2.720	2.600	2.594	2.560	2.524	2.521
$C/C_{0(225nm)}$	1	0.996	0.995	0.971	0.928	0.926	0.914	0.901	0.900
A(270nm)	0.512	0.520	0.540	0.490	0.470	0.460	0.458	0.454	0.448
DCO	76	72	72	72	72	72	72	72	72