



HAL
open science

Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux

Le Vinh Hoang

► **To cite this version:**

Le Vinh Hoang. Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Chimie. Université de Poitiers, Ecole National Supérieur d'Ingénieur de Poitiers, 2009. Français. NNT : . tel-04255513

HAL Id: tel-04255513

<https://hal.science/tel-04255513>

Submitted on 24 Oct 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DE POITIERS
ECOLE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS
ECOLE DOCTORALE : INGENIERIE CHIMIQUE, BIOLOGIQUE ET GEOLOGIQUE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Chimie et Microbiologie de l'Eau

Par

Lê Vinh HOANG

*Ingénieur en Pétrochimie
Diplômé de l'Ecole Polytechnique de Hanoi - Vietnam*

**Comparaison des rendements énergétiques de dégradation
de trois composés organiques par plusieurs procédés
d'oxydation avancés en milieu aqueux**

Soutenue le 24 avril 2009, devant la commission d'examen :

Rapporteurs

Dr. Jean-Marie HERRMANN

(Directeur de Recherche CNRS, UMR CNRS 5256, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon – IRCELYON – Université Claude Bernard Lyon 1)

Dr. Sylvie GUITTONNEAU

(Professeur, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement – Polytech Savoie – Université de Savoie)

Examineurs

Dr. Nathalie KARPEL VEL LEITNER

(Directeur de Recherche CNRS, UMR CNRS 6008, Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau – ESIP – Université de Poitiers)

Dr. André DENAT

(Directeur de Recherche CNRS, UMR 5269 INPG – UJF – CNRS, Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble – G2E lab)

Directeur de Thèse

Dr. Bernard LEGUBE

(Professeur, UMR CNRS 6008, Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau – ESIP – Université de Poitiers)

RESUME

Ces travaux ont eu pour but de comparer les rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques (le chloro-4 phénol, le nitro-4 phénol et l'acide succinique) par plusieurs procédés d'oxydation avancés ou POAs (décharges électriques, irradiation par UV, ozonation, couplage UV/H₂O₂, couplage O₃/H₂O₂, ozonation catalytique et photocatalyse) en milieu aqueux, à pH 6. Pour tous les POAs étudiés, le chloro-4 phénol est bien dégradé. L'acide succinique n'est dégradé que par les procédés qui génèrent le radical OH, ainsi que le nitro-4 phénol qui est également oxydé par l'ozone. Dans tous les cas étudiés, une loi cinétique de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur une grande partie de la réaction. L'énergie appliquée par mole de composé dégradé (énergie appliquée spécifique ou E_{as}) a été évaluée. La valeur de E_{as}, toujours indépendante de la concentration initiale en composé cible, a permis de comparer les expérimentations effectuées. Le couplage UV/H₂O₂ est le POA le moins consommateur d'énergie et, de plus, le meilleur POA pour minéraliser. L'ozonation seule est également énergétiquement efficace, mais seulement pour l'oxydation des phénols. La dégradation d'acides saturés, comme l'acide succinique peut être réalisée par ozonation catalytique et par photocatalyse TiO₂ mais avec des rendements énergétiques plus faibles.

ABSTRACT

The aim of this work was to compare, in terms of energy efficiency, the degradation of three organic compounds (4-chlorophenol, 4-nitrophenol and succinic acid) by several advanced oxidation processes or AOPs (electric discharge, UV-irradiation, ozonation, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂, catalytic ozonation and photocatalysis) in aqueous solution, at pH 6. For all studied AOPs, 4-chlorophenol was well removed. Succinic acid was degraded only by the processes that generate OH radical, as well 4-nitrophenol which was also oxidized by ozone alone. A simplified pseudo-first-order kinetic law was applied correctly throughout the most part of the reaction. The energy applied per mole of compound removed (specific energy applied or E_{as}) was evaluated. The value of E_{as} was found to be independent of the initial concentration of the target compound. This allows us to compare experiments performed at different concentrations. The UV/H₂O₂ coupling was found to be the best AOP in terms of energy consumption. The ozonation alone was found to be also the best system to remove phenols with relatively low energy consumption. The degradation of saturated acids, such as succinic acid, can be reached by catalytic ozonation and photocatalysis but with low energetic yields.

Mots-clés : Oxydation, Milieu aqueux, Rendement énergétique, Procédés d'oxydation avancés, Chloro-4 phénol, Nitro-4 phénol, Acide succinique.

Key-words: Oxidation, Aqueous medium, Energetic yields, Advanced oxidation processes, 4-chlorophenol, 4-nitrophenol, succinic acid.

Thesis title

Comparison of energetic yields for degradation of three organic compounds by some advanced oxidation processes in aqueous solution.

*A mes Parents
A Lê Vân
A Hoàng Mai Lisa
A tous ceux qui me sont chers*

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire Chimie et Microbiologie de l'Eau (UMR CNRS 6008) de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers.

Que Monsieur le Professeur Bernard LEGUBE, Directeur de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Directeur du laboratoire Chimie et Microbiologie de l'Eau, veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour m'avoir accueilli et pour avoir dirigé et orienté ce travail tout au long de sa réalisation.

Je tiens à remercier Madame Nathalie KARPEL VEL LEITNER, Directeur de recherche au CNRS, de l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je suis très honoré de la présence à ce jury de Madame le Professeur Sylvie GUITTONNEAU, du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement – Polytech Savoie, Université de Savoie, et de Monsieur Jean-Marie HERRMANN, Directeur de recherche CNRS, UMR CNRS 5256, IRCELYON – Université Claude Bernard Lyon 1. Je leur adresse mes remerciements pour avoir bien voulu accepter de juger ce mémoire et d'en être les rapporteurs.

Je tiens également à remercier Monsieur André DENAT, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier tous les chercheurs et le personnel du laboratoire pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont témoignées.

Merci ma femme, ma fille et mes chers parents à qui ce mémoire de thèse est dédié.

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION GENERALE	1
II. MATERIELS ET METHODES	5
II.1. Choix des composés modèles.....	6
II.2. Réactifs et solutions pour les systèmes DAEP et «Streamer »	7
II.3. Réactifs et solutions pour les autres procédés.....	8
II.4. Méthodes analytiques communes.....	8
II.4.1. Dosages par CLHP.....	8
II.4.2. Identification des sous-produits d'oxydation.....	9
II.4.3. Dosage du carbone organique total.....	9
II.4.4. pH et conductivité.....	9
III. PROCEDES PAR DECHARGE ELECTRIQUE PULSEE	10
III.1. Bibliographie.....	12
III.1.1. Principe des décharges électriques.....	12
III.1.2. Quelques types de décharges électriques appliquées en milieu aqueux	12
III.1.3. Les phénomènes et entités générés lors d'une décharge d'arc électrique pulsé (DAEP).....	14
III.1.4. Dégradation du chloro-4 phénol par les procédés à décharges électriques.....	21
III.2. Matériels et méthodes.....	23
III.2.1. Le pilote DAEP.....	23
III.2.2. Le pilote de décharges électriques couronne pulsées.....	28
III.2.3. Réactifs et solutions pour les systèmes DAEP et «Streamer ».....	29
III.3. Résultats et discussion.....	30
III.3.1. Etude de l'influence des paramètres expérimentaux dans le cas de la dégradation du chloro-4phénol par DAEP.....	30
III.3.2. Etude de la dégradation du chloro-4 phénol par DAEP.....	34
III.3.3. Etude de la dégradation du nitro-4 phénol par DAEP.....	40
III.3.4. Etude de la dégradation de l'acide succinique par DAEP.....	41
III.3.5. Quelques résultats sur le procédé par décharge électrique à « Streamer » pulsées.....	42
III.4. Conclusion.....	44
IV. PHOTOLYSE UV₂₅₄ ET COUPLAGE UV₂₅₄ /H₂O₂	45
IV. 1. Bibliographie.....	48
IV.1.1. Irradiation par UV _{254nm}	48
IV.1.2. Couplage UV _{254nm} /H ₂ O ₂	53
IV.2. Matériels et méthodes.....	57
IV.2.1. Le système d'irradiation par UV ₂₅₄ et le couplage UV/H ₂ O ₂	57
IV.2.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	57
IV.2.3. Autres matériel et méthodes.....	58
IV.3. Résultats et discussion.....	59
IV.3.1. Spectres d'adsorption UV des composés étudiés.....	59
IV.3.2. Dégradation du chloro-4 phénol par irradiation UV à 254 nm.....	60
IV.3.3. Dégradation du nitro-4 phénol par irradiation UV à 254 nm.....	63
IV.3.4. Oxydation du chloro-4 phénol par le couplage UV ₂₅₄ /H ₂ O ₂	63
IV.3.5. Oxydation du nitro-4 phénol par le couplage UV ₂₅₄ /H ₂ O ₂	68
IV.3.6. Oxydation de l'acide succinique par le couplage UV ₂₅₄ /H ₂ O ₂	71
IV.3.7. Estimation de l'énergie électrique appliquée.....	72

IV.4. Conclusion.....	76
V. OZONATION, COUPLAGE O₃/H₂O₂, OZONATION CATALYTIQUE.....	77
V.1. Bibliographie.....	79
V.1.1. Ozonation.....	79
V.1.2. Ozonation activée par addition de peroxyde d'hydrogène (O ₃ /H ₂ O ₂).....	86
V.1.3. Ozonation catalytique.....	88
V.2. Matériels et méthodes.....	94
V.2.1. Systèmes d'ozonation.....	94
V.2.2. Solutions et protocole expérimental.....	95
V.2.3. Autres matériels et méthodes.....	98
V.3. Résultats et discussion.....	99
V.3.1. Etude de la dégradation du chloro-4 phénol par ozonation.....	99
V.3.2. Etude de la dégradation du nitro-4 phénol par ozonation.....	104
V.3.3. Etude de la dégradation de l'acide succinique par ozonation.....	107
V.3.4. Etude de la dégradation des phénols par couplage O ₃ /H ₂ O ₂	107
V.3.5. Etude de la dégradation des phénols par ozonation catalytique.....	109
V.3.6. Etude de la dégradation de l'acide succinique par ozonation catalytique.....	109
V.3.7. Estimation de l'énergie électrique appliquée.....	111
V.4. Conclusion.....	114
VI. PHOTOCATALYSE.....	115
VI.1. Bibliographie.....	117
VI.1.1. Principe de la photocatalyse.....	117
VI.1.2. Modèle cinétique usuel.....	119
VI.1.3. Effet des paramètres opérationnels.....	120
VI.1.4. Mise en œuvre du TiO ₂	123
VI.1.5. Application de la photocatalyse pour le traitement des eaux.....	123
VI.1.6. Dégradation des composés étudiés par photocatalyse.....	124
VI.2. Matériels et méthodes.....	128
VI.2.1. Le système de photocatalyse.....	128
VI.2.2. Protocole expérimental.....	129
VI.2.3. Autres matériels et méthodes.....	129
VI.3. Résultats et discussion.....	132
VI.3.1. Etude de la dégradation de l'acide succinique par photocatalyse.....	130
VI.3.2. Etude de dégradation du chloro-4 phénol par photocatalyse.....	134
VI.3.3. Etude de dégradation du nitro-4 phénol par la photocatalyse.....	136
VI.3.4. Estimation de l'énergie appliquée.....	138
VI.4. Conclusion.....	140
VII.CONCLUSION GENERALE.....	141
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	149

I. INTRODUCTION GENERALE

La dépollution des eaux usées est généralement réalisée par voie biologique. L'épuration par les micro-organismes (notamment par les bactéries) est, en effet, le procédé le plus avantageux dans de nombreux cas, notamment pour les eaux résiduaires urbaines. Quelques inconvénients majeurs sont toutefois incontournables, comme une production importante de boues (souvent putrescibles mais relativement facilement éliminables), une certaine inertie (par comparaison aux procédés physico-chimiques) et une fragilité significative vis-à-vis de certaines conditions physico-chimiques (température, pH) ou de nombreux toxiques. Il est nécessaire par ailleurs que la charge organique à éliminer soit biodégradable, c'est-à-dire présente un certain rapport des valeurs des critères globaux de pollution que sont la demande chimique en oxygène et la demande biochimique en oxygène (rapport DCO/DBO₅ voisin ou supérieur à 2).

Lorsque les eaux usées ne se prêtent pas à une dépollution par voie biologique (effluent peu ou pas biodégradable, température trop faible, valeurs extrêmes de pH, présence de toxiques, ...), des procédés physico-chimiques classiques permettent de compenser, soit en se substituant totalement à l'épuration par voie biologique, soit en traitement complémentaire. On peut citer la coagulation-floculation et la précipitation (suivies d'une clarification), l'adsorption, l'échange d'ions, la filtration sur membrane. Dans ces cas, une production de boues, de solides pollués ou de concentrats est également incontournable et ces déchets sont difficilement éliminables.

A contrario, l'oxydation a toujours été présentée comme une alternative « propre », pas ou peu productrice de déchets et permettant souvent de rendre biodégradable ou de détoxifier un effluent avant un éventuel traitement par voie biologique. Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels (dichlore et son dérivé acide hypochloreux, ozone, dibrome, dioxyde de chlore, peroxyde d'hydrogène, permanganate de potassium, monochloramine, etc.) ne permettent pas de dégrader totalement les composés organiques, leur rôle étant (souvent) plutôt de désinfecter les eaux, qu'elles soient destinées à la consommation ou au refroidissement. En outre, les oxydants classiques, pour la plupart de nature électrophile, sont sélectifs et incorporent dans la molécule à oxyder de nouveaux atomes. Lorsque ces derniers sont des halogènes, l'oxydation génère alors des sous-produits d'oxydation à caractère souvent toxique.

Pour toutes ces raisons (faible minéralisation, possibilité de formation de sous-produits toxiques), les chercheurs dans le domaine de l'oxydation ont consacré leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants, appelés « procédés d'oxydation avancés (ou POA) ».

Ces POA ont été très largement étudiés ces trente dernières années, et pour certains, utilisés industriellement. Mis à part le procédé dit « Fenton », connu depuis le début du 20^{ème} siècle, c'est dans les années 70 que les chimistes des solutions ont initié les recherches sur les POA, notamment par l'étude de couplages d'oxydant chimique et/ou de procédés conduisant à la production importante de radicaux hydroxyle, oxydant extrêmement puissant ($E^0 = 2,8$ à $2,9$ V) et peu sélectif. C'est ainsi que les couplages du peroxyde d'hydrogène avec l'ozone (procédé « perozone » ou « peroxone ») ou encore avec une irradiation UV (à 254 nm) ont fait l'objet d'un très grand nombre de travaux.

Les chimistes de la catalyse hétérogène ont également contribué au développement des applications des POA en traitement des eaux, initialement et principalement par le biais de la photocatalyse (dioxyde de titane) en milieu aqueux. C'est beaucoup plus récemment que d'autres applications de la catalyse hétérogène en présence de peroxyde d'hydrogène ou d'ozone ont été étudiées.

Enfin, les physiciens et les ingénieurs ont apporté plus récemment une part significative au développement des POA pour la dépollution, notamment en appliquant certains savoir-faire en combustion, en électro-fluidique et en physique des ultra-sons, à la dépollution des effluents gazeux, aqueux ou solides. On peut citer les techniques comme l'oxydation par voie humide, la sonification, les décharges électriques dans l'eau ou le bombardement d'électrons comme procédés capables de générer (entre autres) des radicaux hydroxyles.

Est-ce à la demande des chimistes, pour lesquels les POA traditionnels sont concurrencés par des procédés physiques ? Est-ce par habitude des physiciens ? Est-ce le coût actuel et futur de l'énergie ? Toujours est-il que la prise en compte de la dépense énergétique est beaucoup plus souvent demandée lors des séminaires ou communications orales sur ce sujet des POA. Les réponses sont toutefois rarement données, notamment en terme comparatif. C'est l'objectif principal de notre travail de comparer l'efficacité de plusieurs POA par rapport à l'énergie appliquée.

Cinq procédés d'oxydation avancés ont été étudiés (décharges électrohydrauliques, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂, ozonation catalytique, photocatalyse) ainsi que des procédés plus classiques (photolyse UV et ozonation simple). Historiquement, le travail de thèse avait pour objectif d'étudier, dans la poursuite d'autres travaux du laboratoire, l'efficacité des décharges électrohydrauliques (décharges arc et « streamer ») pour la dégradation de chlorophénols. Les résultats assez décevants et les données sur le rendement énergétique des systèmes électriques

nous ont conduit à orienter la thèse vers un autre objectif, celui de la comparaison de plusieurs procédés d'oxydation sur quelques composés modèles. Les procédés ont été évidemment choisis en fonction du savoir-faire et des habitudes du laboratoire (ozonation, photolyse) mais aussi de par leur facilité de mise en œuvre.

Le choix des composés modèles a porté sur trois composés organiques :

- un composé facilement oxydable (quel que soit le procédé appliqué), le chloro-4 phénol ;
- un composé facilement oxydable mais peu ou pas photolysable, le nitro-4 phénol ;
- un composé réfractaire à l'oxydation par les procédés traditionnels comme l'ozonation ou la photolyse UV, l'acide succinique.

Le mémoire est présenté en quatre grandes parties qui correspondent aux quatre techniques de bases bien maîtrisées au laboratoire (ou avec l'aide d'un laboratoire de physique), (i) les décharges électrohydrauliques, (ii) la photolyse seule et en présence de peroxyde d'hydrogène, (iii) l'ozonation simple et en présence de peroxyde d'hydrogène ou de catalyseur solide et (iv) la photocatalyse en présence de dioxyde de titane. Chaque chapitre comprend une partie bibliographique, une description des méthodes et matériels spécifiques aux procédés étudiés et une présentation des résultats obtenus ainsi que leur discussion notamment en terme d'énergie appliquée. Un chapitre préliminaire est consacré aux méthodes (analytiques) communes et une conclusion générale clôture ce mémoire.

II. MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre sont présentés les matériels et méthodes communs à l'ensemble de POA étudiés. Les réacteurs et protocoles expérimentaux utilisés pour chaque POA sont décrits dans les chapitres suivants, avec les méthodes analytiques spécifiques (ozone, peroxyde d'hydrogène).

II.1. Choix des composés modèles

Le choix des composés organiques modèles a été guidé par les critères suivants :

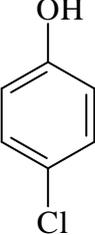
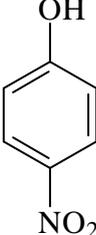
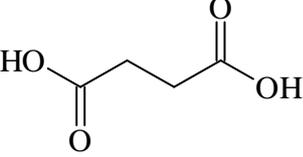
- solubilité dans l'eau supérieure ou égale à 3.10^{-3} mol.L⁻¹,
- analyse aisée par chromatographie liquide,
- volatilité nulle ou faible,
- bonne stabilité (hydrolyse et photolyse en visible négligeables),
- grande réactivité vis-à-vis de la photolyse UV (pour un composé),
- grande réactivité à l'ozone (pour deux composés),
- très faible réactivité à l'ozone et aux radiations UV (pour un composé).

Les composés organiques sélectionnés ont été :

- le chloro-4 phénol (4-CP), composé facilement oxydable quel que soit le procédé ;
- le nitro-4 phénol (4-NP), composé pas ou peu photolysable, mais oxydable par l'ozone et par les radicaux hydroxyle ;
- l'acide succinique (AS), diacide aliphatique saturé seulement oxydable par les radicaux hydroxyle et l'oxydation catalytique.

Le tableau II.1 indique les principales caractéristiques physico-chimiques des composés organiques modèles étudiés. Ces composés proviennent de ALDRICH (4-CP et 4-NP à 98% de pureté) et MERCK (acide succinique à 99,5%)

Tableau II.1 : Quelques caractéristiques physico-chimiques des composés organiques étudiés

Nom chimique	Chloro-4 phénol	Nitro-4 phénol	Acide succinique
Structure chimique			
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	128,56	139,11	118,09
Solubilité dans l'eau ≈ 20 °C (mg.L ⁻¹)	27100	11600	70000
Réactivité vis-à-vis de OH ^o	9,3.10 ⁹ M ⁻¹ .s ⁻¹	3,8.10 ⁹ M ⁻¹ .s ⁻¹	3,1.10 ⁸ M ⁻¹ .s ⁻¹
pKa	9,18	7,16	4,16 et 5,61
lnK _{oc}	2,39	1,91	-059

II.2. Réactifs et solutions pour les systèmes DAEP et « Streamer »

Les différentes solutions utilisées lors des manipulations sont préparées avec de l'eau ultra pure (Milli Q, résistivité de 18 MΩ/cm, COD < 0,1 mg C/L). Afin de favoriser la décharge à arc entre les deux électrodes immergées, la conductivité est augmentée de façon à obtenir la même conductivité initiale (fixée à 600 μS/cm). Afin de pouvoir comparer les résultats, la même conductivité est imposée dans les solutions traitées sur le pilote à décharge « streamer ». Il faut noter, pour le pilote à décharge de type « streamer », qu'une conductivité très faible est mieux indiquée pour faire des « streamers ». Les ajustements de pH et de conductivité (ajout de NaCl ou NaClO₄) sont contrôlés sous agitation à l'aide d'un conductimètre et d'un pH-mètre.

II.3. Réactifs et solutions pour les autres procédés

Toutes les expériences sont effectuées à partir de solutions préparées dans l'eau ultra-pure (Milli Q, résistivité de 18 M Ω /cm, COD < 0,1 mg C/L), tamponnée à pH = 6 avec un mélange NaH₂PO₄ / Na₂HPO₄, I = 2,5 10⁻³ M). Les concentrations initiales en composés organiques sont comprises entre 500 μ M et 3 mM dans le cas des procédés d'ozonation et entre 50 μ M et 300 μ M pour les autres procédés.

II.4. Méthodes analytiques communes

II.4.1. Dosages par CLHP

Les trois composés modèles étudiés (4-CP, 4-NP et AS) sont analysés par chromatographie liquide haute performance (CLHP) avec un appareillage Waters constitué :

- d'un passeur d'échantillons (Waters 717 plus)
- d'une pompe (Waters 600 E)
- d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrette de diodes (Waters 996).

Pour chaque échantillon, le volume d'injection employé pour l'analyse est de 10 μ L (pour 4-NP), ou de 50 μ L (pour 4-CP), ou encore de 200 μ L (pour AS).

Les séparations du 4-CP, 4-NP et de leurs sous-produits sont réalisées sur une colonne Interchim de type Kromasil C₁₈ (250 mm x 4,6 mm ; 5 μ m), sous une phase mobile composée d'un mélange eau / méthanol avec un flux de 1 mL/min. La chromatographie de l'acide succinique est réalisée sur une colonne Supelcogel C610 H (300 mm x 7,8 mm), avec une phase mobile composée d'eau acidifiée par H₃PO₄ avec un flux de 0,8 mL/min.

Le Tableau II.2 présente les conditions de détection et récapitule les conditions chromatographiques pour l'analyse des composés étudiés.

Tableau II.2 : Conditions analytiques mises en œuvre pour l'analyse CLHP des composés modèles

Composés analysés	Phase mobile	Détection
		Absorption UV
Chloro-4 phénol	40 /60 Eau / méthanol (v / v) + CH ₃ COOH	$\lambda_{\text{abs}} = 270 \text{ nm}$
Nitro-4 phénol		$\lambda_{\text{abs}} = 315 \text{ nm}$
Acide succinique	Eau + 0,1 % H ₃ PO ₄	$\lambda_{\text{abs}} = 210 \text{ nm}$

II.4.2. Identification des sous-produits d'oxydation

L'objectif de l'étude étant essentiellement orienté vers les comparaisons des procédés en terme d'énergie appliquée, l'étude des mécanismes n'a pas été abordée. Toutefois, quelques sous-produits d'oxydation ont été parfois détectés par CLHP dans les mêmes conditions que pour l'analyse du composé initial.

II.4.3. Dosage du carbone organique total

Les mesures du carbone organique total sont réalisées à l'aide d'un analyseur de carbone Shimadzu TOC 5000-A.

Un volume acidifié de 80 μL d'échantillon est injecté dans le réacteur, puis pyrolysé à 760 °C en présence d'oxygène et de catalyseur. La transformation du carbone organique en carbone minéral (sous forme CO_2) dans la phase gazeuse est quantifiée par Infrarouge. Grâce à l'étalonnage, le résultat est ensuite donné en mg C_{org} par litre d'échantillon. La gamme de travail est comprise entre 0,15 mg C.L^{-1} à 20 mg C.L^{-1} .

II.4.4. pH et conductivité

Les mesures de pH sont effectuées avec une électrode combinée Radiometer Analytical, reliée à un pH-mètre MeterLab[®] PHM 210. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH 4, 7 et 10 de Radiometer Analytical).

Les mesures de la conductivité sont effectuées à l'aide d'un conductimètre WTW, multi 340i/SET.

III. PROCEDES PAR DECHARGE ELECTRIQUE PULSEE

Dans ce chapitre, une étude bibliographique un peu plus détaillée que pour les autres chapitres est présentée, puisque ces procédés physiques d'oxydation avancés sont peu couramment utilisés, comparativement à l'ozonation, la photolyse UV ou la photocatalyse. Dans un second temps sont présentés les matériels et méthodes spécifiques aux procédés électriques étudiés. Les conditions expérimentales du procédé par décharge arc électrique pulsée (DAEP) sont optimisées dans le cas de la dégradation du chloro-4 phénol. Les résultats sur la dégradation des trois composés modèles par DAEP sont ensuite exposés et discutés, notamment en termes de constantes cinétiques et d'énergie appliquée. Quelques essais avec le procédé par décharge électrique à « Streamer » pulsée (DESP) sont finalement présentés. Ces essais ont été réalisés avec les conseils et les équipements du Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble – G2E lab (UMR 5269 INPG – UJF – CNRS) de l'Université Joseph Fourier.

III.1. Bibliographie

Les procédés mettant en œuvre des décharges électriques font l'objet de nombreuses études dans le domaine de traitement des eaux. Un des principaux avantages de ces procédés est qu'aucune molécule chimique n'y est ajoutée. Ces techniques permettent de produire diverses espèces oxydantes, des rayonnements UV, et sont le siège d'autres phénomènes physico-chimiques comme la formation d'ondes de choc. L'efficacité de ces procédés dépend principalement du type de décharge et de la composition de la solution à traiter. Toutefois, l'énergie mise en jeu est relativement importante et les mécanismes dans l'eau sont peu connus.

III.1.1. Principe des décharges électriques

Quand une source d'énergie électrique est appliquée entre deux électrodes plongées dans un milieu, dans des temps très courts, ce milieu devient plus ou moins conducteur et une décharge électrique apparaît avec des phénomènes complexes. Cette décharge électrique est généralement caractérisée par une courbe représentant la tension électrique en fonction de l'intensité électrique, qui permet de distinguer plusieurs régimes de décharge.

III.1.2. Quelques types de décharges électriques appliquées en milieu aqueux

Les différents auteurs s'accordent sur le fait que les avantages de l'utilisation des procédés électriques de type décharges électriques (que ce soit dans l'eau, dans l'air en surface de l'eau, ou simultanément dans l'eau et l'air) sont :

- la production *in situ* d'espèces chimiques très réactives, y compris des molécules et des radicaux, sans avoir besoin d'ajouter des réactifs comme le peroxyde d'hydrogène, l'ozone ou d'autres composés fortement réactifs ;
- la facilitation et l'amélioration des réactions simultanément dans les deux phases (gazeuse et liquide) grâce, d'une part, au piégeage possible dans une des phases de produits de réaction formés dans l'autre phase, et d'autre part, au transfert d'espèces réactives d'une phase vers l'autre ;
- la possibilité de contrôler les quantités relatives d'espèces réactives à travers l'ajustement des champs électriques et des débits appliqués ;
- l'amélioration des phénomènes de transfert gaz/liquide ;
- la production d'une source de rayonnement ultra-violet et d'ondes de choc ;

- la possibilité de générer des effets catalytiques dans le cas des décharges électriques pulsées, par addition de diverses particules telles que le charbon actif, les zéolites, des photocatalyseurs, des métaux de transition, etc., ou en enduisant ces catalyseurs sur les électrodes.

Une large variété de décharges électriques en phase liquide ou liquide/gazeuse a été étudiée. La Figure III.1 montre les différents types de géométrie d'électrode et de réacteur qui ont été considérés jusqu'à maintenant.

Les électrodes peuvent être placées directement dans la phase liquide (Figure III.1 A et B), dans l'air (Figure III.1 C) et dans la phase liquide ou seulement dans l'air (Figure III.1 D). Les types d'électrode rencontrés sont dits de « point - point », « point - plan », « plan - plan » ou « line - tube ».

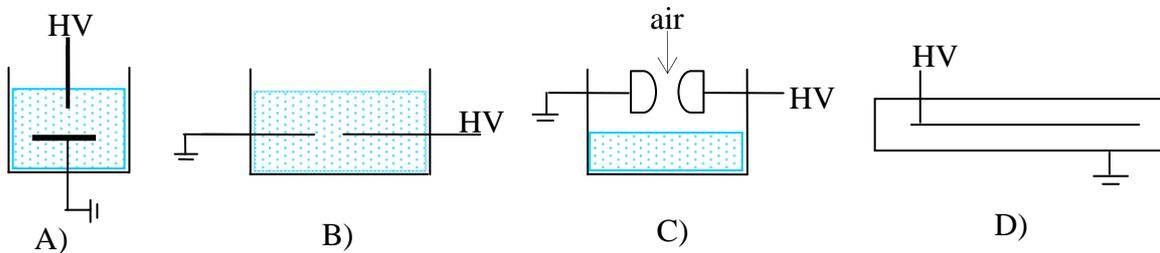


Figure III.1 : Les principaux types de disposition des électrodes dans le procédé à décharge électrique (selon LOCKE *et al.*, 2006)

a) La décharge électrique de type Streamer

Les travaux de CLEMENTS *et al.* (1987) font une analyse complète sur la physico-chimie des décharges électriques de type « Pulsed Streamer Corona » ou « Corona - like » (1 J/décharge) avec deux électrodes immergées dans l'eau, avec et sans bulles d'air au travers de l'électrode haute tension. Avec le type de décharge électrique de géométrie « point - plan », la spectroscopie d'émission est employée pour montrer la production de quantités significatives de radicaux hydrogène dans la phase liquide. Des moyens chimiques sont utilisés pour détecter la formation d'ozone quand l'air ou l'oxygène est diffusé à travers une électrode (aiguille creuse) immergée dans l'eau. Ces travaux rapportent également la décoloration d'une solution d'antraquinone. Ils démontrent, en outre, l'importance de la conductivité de la solution. Plus récemment, SATO *et al.* (1996), puis SUNKI *et al.* (1999) montrent la formation de radicaux hydroxyle et celles d'autres radicaux (hydrogène, oxygène) par spectroscopie d'émission, ainsi que la formation de peroxyde d'hydrogène pour un type d'électrode « point - plan ». Les travaux récents de SAHNI et LOCKE (2006) confirment plus précisément les taux de formation de peroxyde d'hydrogène (par des dosages chimiques

directs) et de radicaux hydroxyle (par des méthodes indirectes) dans un réacteur pulsé à décharge corona avec un type d'électrode « point - plan ».

b) La décharge électrique à arc glissant

La décharge électrique à arc glissant est un plasma froid qui est produit par l'application d'une forte tension (5-12 kV) entre deux ou trois électrodes d'acier (BURLICA *et al.*, 2004 et 2006). L'intensité du courant demeure faible (de 100 mA à quelques centaines de mA) et la puissance électrique nécessaire au fonctionnement est seulement de quelques centaines de Watt (250-300 W). L'oxydation d'un colorant bleu ($C_{25}H_{19}N_{10}O_{16}Na_2S_5Cl$) est obtenue, selon les auteurs, grâce aux radicaux libres (HO° , NO° et O°) produits à partir de la vapeur d'eau saturante et de l'air ou l'oxygène injecté. Les espèces réactives migreraient ensuite dans la solution de colorant. Les produits de réaction principalement détectés sont les ion nitrate, nitrite et le peroxyde d'hydrogène (BURLICA *et al.*, 2006). YAN *et al.* (2008) utilisent cette technique pour décolorer l'acide Orange II qui conduit à la formation de nombreux produits de dégradation (acide acétique, acide malonique, acide oxalique, phénol, naphthalène...) et une certaine minéralisation du composé organique.

c) La décharge d'arc électrique pulsée – DAEP

Contrairement aux autres procédés connus de décharge arc, où l'apparition de l'arc est conditionnée par des phénomènes thermiques, la DAEP est un procédé non thermique. L'énergie est en fait injectée directement dans la solution par l'intermédiaire d'un plasma formé par un fort courant et par une forte tension entre les deux électrodes immergées. Cette décharge possède deux particularités : la création d'un plasma et l'obtention d'un claquage diélectrique qui engendre l'apparition d'ondes de choc. Le paragraphe ci-dessous est dédié à la DAEP, car cette technique a été utilisée dans notre travail.

III.1.3. Les phénomènes et entités générés lors d'une décharge d'arc électrique pulsée (DAEP)

En appliquant ce type de décharge électrique dans l'eau, WILLBERG *et al.* (1996), puis SUN *et al.* (2000), constatent une chute du potentiel aux électrodes et l'apparition d'un pic d'intensité importante (≈ 5 kA) en même temps que l'arc. L'énergie électrique libérée lors de la décharge atteint alors des valeurs très importantes (7 kJ par une décharge) avec une durée très courte (20 à 100 μ s). La décharge électrique se fait en trois étapes successives :

- décharge d'initiation qui entraîne la formation du plasma,
- transfert d'énergie lors du claquage par expansion du plasma et création d'une onde de choc,
- dissipation de l'énergie dans les bulles de cavitation et émission de radiations acoustiques.

Le plasma formé dans la décharge DAEP (autour des deux électrodes) est un type de plasma froid, qui est constitué de deux types de particules chargées (électrons possédant une température élevée et une énergie importante et ions positifs) et de particules neutres, l'ensemble étant globalement neutre. Le plasma formé dans un temps très court (1-2 μ s) est refroidi après 1-3 millisecondes par l'absorption de la chaleur par l'eau pour former les bulles de vapeur d'eau. La conductivité dans le milieu est un paramètre essentiel car plus elle est élevée, plus le plasma est dense. L'absorption de l'énergie par le petit volume du plasma engendre des pressions négatives entraînant la propagation d'une onde de choc.

Les différentes études sur les DAEP en milieu aqueux portent essentiellement sur les phénomènes physico-chimiques créés par l'introduction d'une telle quantité d'énergie dans l'eau. La plupart des auteurs, dont SUN *et al.* (1998), citent l'intervention quasi-simultanée d'ondes de choc, d'électrons de forte énergie, d'espèces radicalaires (HO° , H° , O° , HO_2° , ... dont certaines sont très réactives), de rayonnement UV et de production d'ozone quand l'oxygène est introduit dans le milieu.

a) Onde de choc

Les travaux de CHANG *et al.* (2000) et KARPEL VEL LEITNER *et al.* (2005) montrent la formation d'une onde de choc dans le réacteur pendant la décharge électrique de type DAEP (Figure III.2), où l'apparition d'oscillations est due à la décharge en elle-même puis aux réflexions d'onde de pression sur les parois du réacteur.

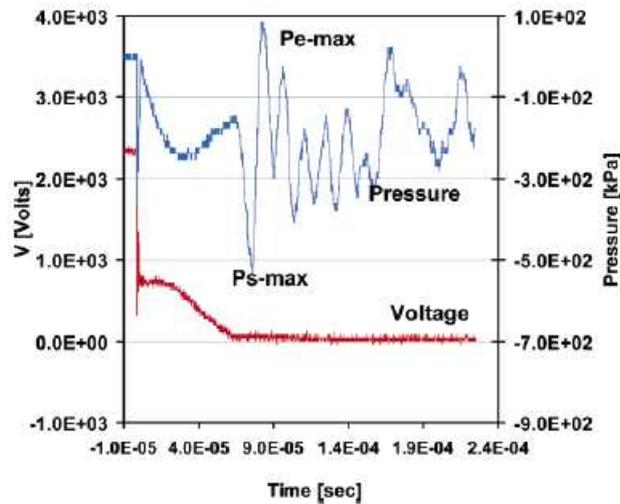


Figure III.2 : Evolution de la pression dans la décharge d'arc électrique pulsée (selon CHANG *et al.*, 2000)

D'après WILLBERG *et al.* (1996), puis SUN *et al.* (2000), l'expansion rapide du plasma donne la formation d'une onde de chocs pouvant atteindre 20 kbar, provoquant ainsi un phénomène de cavitation, expliquant l'apparition de bulles de plasma au niveau du canal de décharge où des entités réactives et des radiations UV sont présentes à forte densité. Le milieu est alors dans des conditions supercritiques favorisant les réactions pyrolytiques, la formation de radicaux et, donc, la dégradation de polluants dans cette zone.

b) Les radicaux hydroxyle HO°

Les travaux de KURAHASHI *et al.* (1997) et SUN *et al.* (1998) ont mis en évidence la génération d'espèces actives en étudiant le spectre d'émission de la décharge dans les bulles de plasma (Figure III.3).

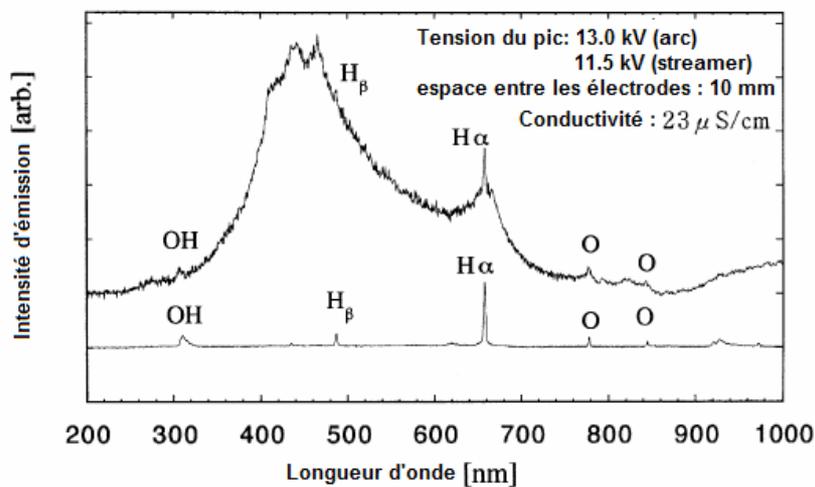
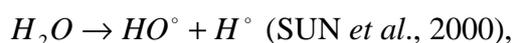


Figure III.3 : Spectre d'émission lors d'une décharge électrique à arc pulsée dans de l'eau pure, reconstitué à partir des travaux de CHANG *et al.* (1998) et SUN *et al.* (1998).

Plusieurs pics caractéristiques montrent la présence de radicaux HO° (309 nm), H_α (656 nm), H_β (486 nm) lors d'une décharge électrique par arc pulsée en présence d'eau distillée. Des radicaux oxygène peuvent également être présents mais ne sont pas observables.

D'après SUN *et al.* (1998), HO° apparaît quelques μs après l'émission de l'arc à cause de la grande capacité de stockage d'énergie dans le canal de décharge sous forme d'excitation, d'ionisation ou de dissociation. La production de HO° peut se faire par différents mécanismes :

- soit par collision des électrons hautement énergétiques avec de l'eau



- soit par oxydation supercritique ou pyrolyse dues au phénomène de cavitation (WILLBERG *et al.*, 1996),
- soit par photolyse du peroxyde d'hydrogène



Ces radicaux HO°, très oxydants et non sélectifs, vont oxyder les composés organiques, même les plus réfractaires. Le radical hydroxyle se comporte comme un réactif électrophile. Il réagit sur la plupart des composés organiques par :

- arrachement d'un atome d'hydrogène pour former un radical alkyle (ANBAR *et al.*, 1966),
- addition sur des doubles liaisons éthyléniques et aromatiques pour conduire, dans le cas de composés aromatiques, à un radical hydroxy-cyclohexadiényle par substitution électrophile (ANBAR *et al.*, 1966),
- ou par transfert d'électron comme sur les composés organo-azotés (GALLARD, 1998).

D'autres éléments bibliographiques sur la réactivité des radicaux OH sont présentés dans le chapitre V (Procédés d'oxydation à base d'ozone).

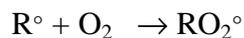
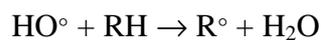
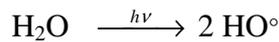
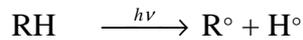
c) Emission de radiations UV

Comme le montre la Figure III.3, la mesure du spectre d'émission de l'arc entre 300 et 700 nm confirme l'apparition de rayons UV-A, UV-B, ainsi que dans le visible avec un maximum à 380 nm dont l'intensité peut être 20 000 fois celle des radiations solaires (SUN *et al.*, 1998).

WILLBERG *et al.* (1996), SUN *et al.* (2000), et SUGIARTO et SATO (2001) remarquent que les radiations de longueur d'onde inférieure à 185 nm sont directement

absorbées au niveau du canal de plasma, entraînant ainsi son expansion et la formation de HO[•] par décomposition de l'eau. Les radiations de $\lambda > 185$ nm se propagent au cœur de la solution provoquant ainsi des réactions de photolyse à l'extérieur du plasma.

Le mécanisme de dégradation du polluant organique RH par les radiations UV est généralement décrit comme faisant intervenir plusieurs réactions (SUGIARTO *et al.*, 2003) :



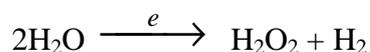
Selon SUN *et al.* (1998), les radiations UV représentent près de 30% de l'énergie libérée dans la solution à traiter lors de la décharge, mais ce n'est pas le seul mécanisme intervenant dans la dégradation de matière organique.

D'autres éléments bibliographiques sur les propriétés de la photolyse UV sont présentés dans le chapitre IV (Irradiation UV et UV/H₂O₂).

d) Le peroxyde d'hydrogène

D'après KURAHASHI *et al.* (1997), le spectre d'absorption UV d'une solution montre un maximum d'adsorption à 210 nm lors d'un traitement par DAEP qui serait caractéristique du peroxyde d'hydrogène d'après ces auteurs.

La présence du peroxyde d'hydrogène est due à la recombinaison des radicaux hydroxyles mais aussi à la collision des électrons de haute énergie avec les molécules d'eau :



e) Les espèces réductrices

Les travaux de KARPEL VEL LEINER *et al.* (2005) montrent la génération d'espèces réductrices, en étudiant l'évolution des nitrates au cours du traitement par DAEP. D'après ces auteurs, la quantité de nitrites formés ne peut pas être exclusivement due à la photolyse mais serait également due à une réduction.

f) Les radicaux Cl° et Cl₂°

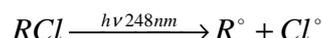
Ces radicaux peuvent être détectés par spectrométrie UV/Visible aux longueurs d'onde suivantes (BUXTON *et al.*, 1988 ; NAGARAJAN *et al.*, 1985) :

Cl° : 340-350 nm ($\epsilon_{340} \approx 5000 \pm 1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $\epsilon_{350} \approx 3800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

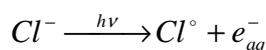
Cl₂° : 454 nm ($\epsilon_{454} \approx 1300 \pm 300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

La formation des radicaux Cl° et Cl₂° peut provenir de plusieurs réactions :

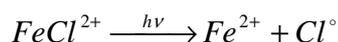
- la photolyse d'un composé organochloré (comme le chloro-4 phénol, par exemple)



- la photolyse de l'ion chlorure à $\lambda < 200 \text{ nm}$ (BUXTON *et al.*, 1988)



- la photolyse du complexe FeCl²⁺ (THORNTON et LAURENCE, 1973 ; NADTOCHENKO et KIWI, 1998)



- l'oxydation de l'ion chlorure par le radical hydroxyle formant le radical chlorure Cl° suivant une série de réactions réversibles proposées par JAYSON *et al.* (1973), LE TRUONG *et al.* (2004).



Le potentiel d'oxydation des radicaux Cl° et Cl₂° est presque aussi élevé que celui de HO° (DE LAAT *et al.*, 2004 et LE TRUONG *et al.*, 2004) :



Comme le radical hydroxyle, les radicaux Cl° et Cl₂° peuvent réagir par transfert d'électron, arrachement d'un atome d'hydrogène ou addition sur une double liaison. Il faut noter que les ions chlorure sont souvent présents dans la solution à cause de l'apport de NaCl (augmentation de la conductivité) ou de HCl (acidification).

g) Bilan

Les mécanismes mis en jeu lors du traitement d'une solution aqueuse par DAEP sont donc complexes et nombreux puisque plusieurs entités peuvent intervenir simultanément. On peut résumer les différents effets de la décharge électrique d'arc pulsée par les schémas suivants (Figures III.4 et III.5). Les effets ainsi produits ont été classés par de nombreux auteurs, dont LANG *et al.* (1998), en deux catégories :

- les effets localisés qui ont lieu généralement dans l'enceinte du plasma et tenant une place importante dans la dégradation des polluants :
 - o photolyse (directe ou indirecte),
 - o oxydation supercritique dans la zone de cavitation,
 - o pyrolyse (oxydation thermique) ;
- les effets étendus qui ont lieu dans tout le réacteur :
 - o émissions de radiations UV,
 - o propagation de l'onde de choc.

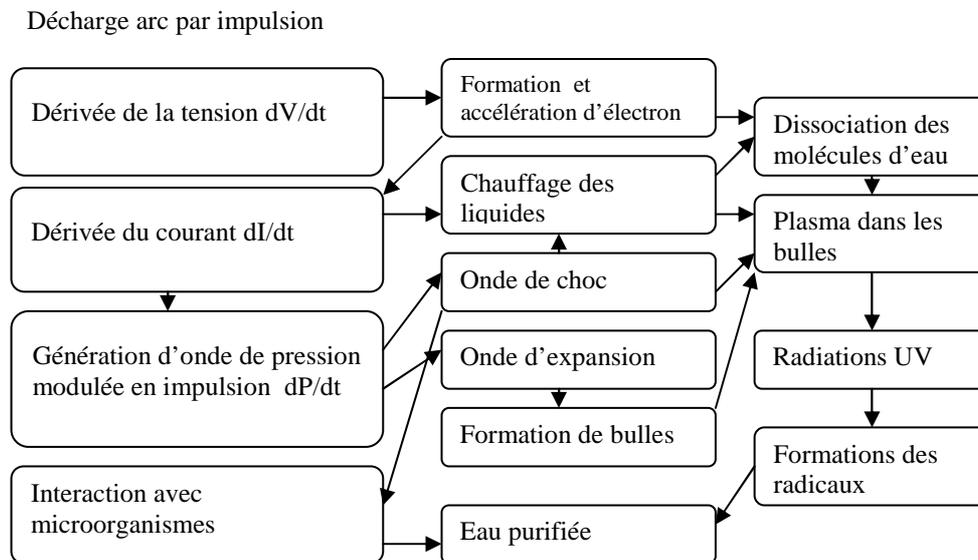


Figure III.4 : Synoptique du procédé de décharges d'arc pulsées dans l'eau (d'après CHANG *et al.*, 2000)

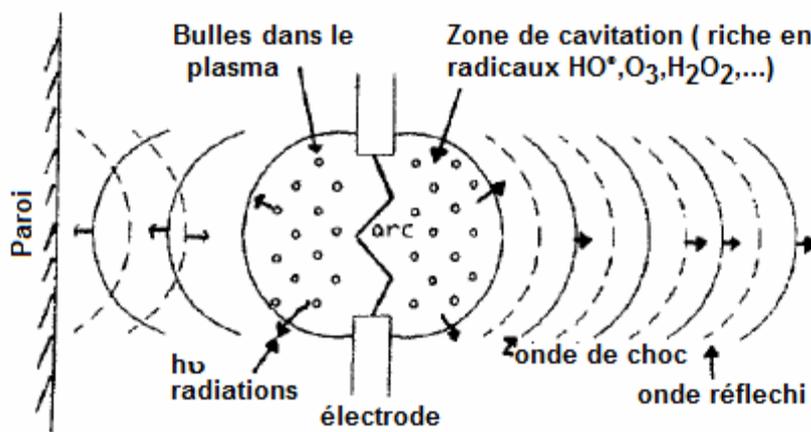


Figure III.5 : Mécanisme de traitement de l'eau avec une décharge d'arc par impulsion (d'après CHANG *et al.*, 2000)

III.1.4. Dégradation du chloro-4 phénol par les procédés à décharges électriques

WILLBERG *et al.*, (1996) montrent la dégradation du chloro-4 phénol par les décharges d'arc électrique pulsées, sous une configuration du système comprenant une tension de 25 kV, un réacteur de 4 litres et des électrodes de type « point à point ». Sous les actions conjointes de l'onde de choc, de l'émission des rayonnements UV et des oxydants, ces auteurs constatent une dégradation du chloro-4 phénol (4-CP) dont la constante de vitesse initiale de dégradation (à 200 μM de concentration initiale) est de $0,022 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$. Les sous-produits identifiés sont la para -benzoquinone et les ions chlorure. La combinaison des décharges électriques avec l'ozone améliore la dégradation du 4-CP.

Les travaux de LEI *et al.*, (2008) montrent également que le 4-CP est dégradé par les décharges d'arc électrique pulsées dans un réacteur à flux continu de type hybride (air et eau). Dans ce cas, les décharges sont réalisées dans l'air, juste au dessus de la surface de solution à traiter, la tension appliquée entre les électrodes est de 16 kV, la fréquence des décharges est de 100 Hz, le débit d'air de $0,4 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, le débit de liquide de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et la concentration initiale en 4-CP de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans ces conditions, 88,3 % du 4-CP sont dégradés avec un rendement énergétique évalué à $5,4\cdot 10^{-9} \text{ moles}\cdot\text{J}^{-1}$. L'ozone et le peroxyde d'hydrogène sont formés au cours des décharges.

Récemment, les travaux de DANG *et al.*, (2008) montrent que le 4-CP est dégradé par des décharges de type streamer sous une tension de 38 kV, dans un réacteur de 250 mL, avec

une géométrie d'électrode de type « point – plan » et une fréquence de décharge de 50 Hz.

Les principaux résultats obtenus montrent :

- que seulement 20 % du 4-CP est dégradé après 120 minutes de décharge,
- que l'addition de Fe^{II} améliore la dégradation du 4-CP,
- que l'énergie consommée par le système ne dépend pas des paramètres expérimentaux comme la tension et la conductivité.

Concernant les autres composés étudiés (nitro-4 phénol et acide succinique) dans notre travail, la littérature ne fait l'objet d'aucune référence à notre connaissance.

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. Le pilote DAEP

Ce paragraphe décrit principalement le système de décharge d'arc électrique pulsée utilisé dans nos travaux (Figure III.6), dont l'énergie électrique est délivrée entre deux électrodes.



Figure III.6 : Montage expérimental du système de décharges d'arc électrique pulsées utilisé dans nos travaux

Dans le cadre de nos expériences, nous n'avons pas fait varier la géométrie et le matériau des électrodes ; l'objectif principal ayant été d'optimiser les conditions physico-chimiques.

On peut scinder le dispositif expérimental en trois grands ensembles (Figure III.7 et Figure III.8) :

- un réacteur contenant la solution à traiter,
- un système électrique générant la décharge placée en arrière plan,
- et enfin, des appareils de mesure entourant le réacteur.

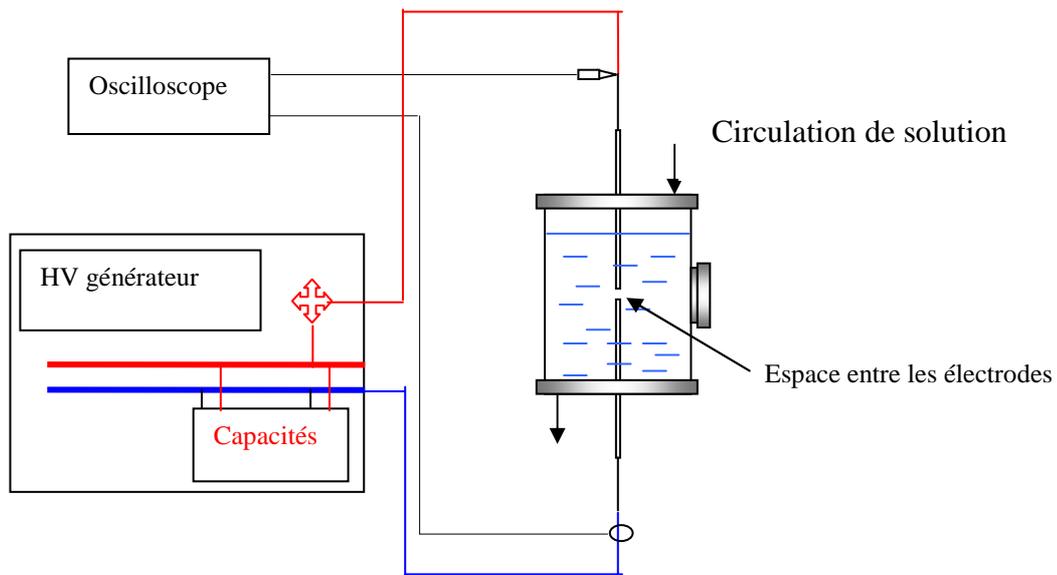


Figure III.7 : Schéma du réacteur du pilote DAEP, muni d'une recirculation de la solution à traiter (pour agitation)

a) Le réacteur cylindrique

Le schéma de la Figure III.7 et la photographie III.8 montrent le réacteur cylindrique (en acier inoxydable, de diamètre 24,5 cm) et les deux électrodes (qui sont nommées E_1 et E_2 , Figure III.9) en tungstène, de longueur 37 cm et de diamètre 6 mm. Ces deux électrodes sont séparées d'une distance de 2 à 3 mm et isolées par un socle en téflon. Elles sont placées sur l'axe du réacteur cylindrique, rempli de la solution, et sont reliées respectivement au système générateur de décharge et à la masse. Un système de déplacement adapté sur les deux électrodes permet de fixer la distance d'entre les électrodes.

b) Le générateur haute tension

La production d'arc électrique entre les deux électrodes du réacteur nécessite la présence d'un système électrique générateur de courant impulsionnel représenté en Figure III.9. Les électrodes E_1 et E_2 sont plongées dans la solution. Durant les expériences, l'électrode E_1 est portée à un potentiel positif tandis que l'électrode E_2 reste reliée à la terre.



Figure III.8 : Le réacteur cylindrique

Le réacteur peut contenir un volume de 4 litres de solution et est agité par un circuit extérieur grâce à une pompe péristaltique (à un débit de 3 litres par minute).

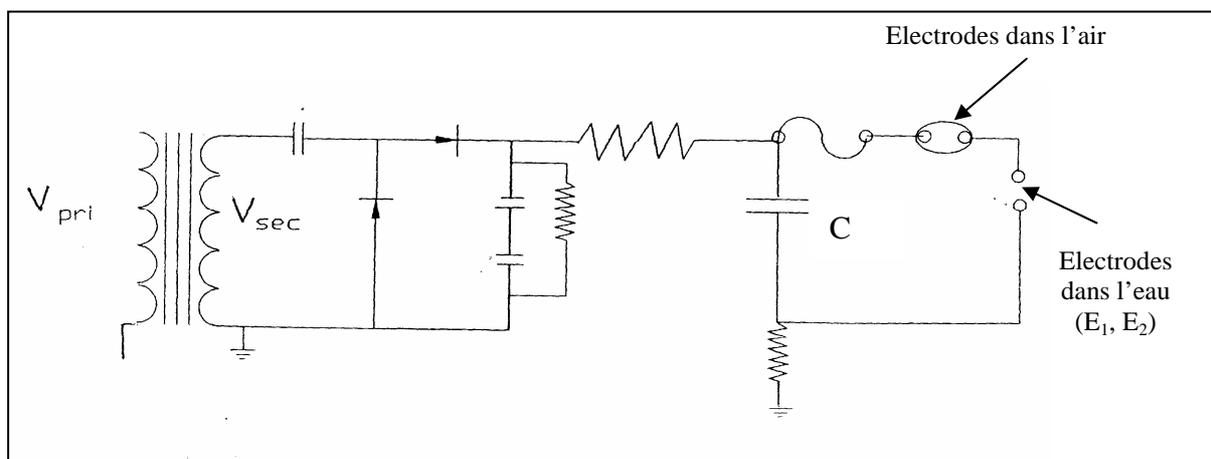


Figure III.9 : Schéma électrique du système générateur de haute tension (d'après CHANG et al., 2000)

La partie gauche du circuit comprend un transformateur haute tension qui, à partir de la tension du secteur V (230 V), délivre une haute tension de quelques kilovolts (2,9 kV). La partie centrale est un système de charge dont la capacité est composée de sept capacités de 20 μF , à courant constant.

Pendant la charge de la capacité C, l'armature qui n'est pas reliée à la terre voit son potentiel évoluer de façon régulière. Cette armature est, elle-même, reliée à l'une des deux

électrodes (E_1) par un contacteur à air, qui permet (ou non) le passage de la charge emmagasinée dans le condensateur. Ce contacteur est constitué de deux électrodes placées dans l'air et dont la fréquence d'opération est programmable par un boîtier de commande (fonction en basse tension de 12 V). Le temps de charge des capacités est fixé à 20 secondes.

L'énergie délivrée à chaque décharge est 588 J par décharge ($E = 0,5.C.V^2$, avec C (capacité totale) = 140 μ F et V (valeur du potentiel de décharge) = 2,9 kV).

c) Les appareils de mesure

Les mesures essentielles à effectuer concernent la tension et l'intensité. Une sonde de courant et une sonde de tension sont placées sur les électrodes du réacteur. Afin de visualiser les résultats, les sondes sont reliées à un oscilloscope « Tektronix » dont l'opérateur mathématique de multiplication intégré permet de suivre l'évolution de la puissance électrique instantanée.

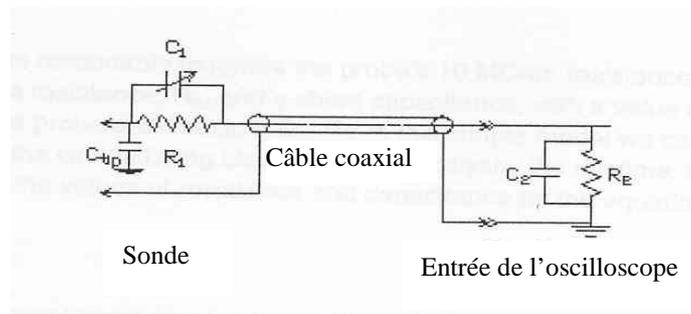


Figure III.10 : Schéma simplifié de la sonde de tension et de l'entrée de l'oscilloscope

La sonde de tension utilisée est une sonde « Lecroy, modèle PPE20kV ». Elle peut mesurer une tension maximale en courant continu de 20 kV, en courant alternatif de 14 kV et des impulsions de tension allant jusqu'à 40 kV. La résistance d'entrée de la sonde est de 100 $M\Omega$, de telle sorte que le circuit de mesure est indépendant du circuit étudié. Elle fonctionne sur le principe d'un pont diviseur de tension de facteur 1000, ce qui permet une lecture directe sur oscilloscope. Comme le montre la Figure III.10, l'entrée d'un oscilloscope possède une résistance d'entrée R_2 de l'ordre du $M\Omega$, et d'une capacité C_2 de l'ordre du pF. Cette capacité peut parasiter les signaux d'entrée, aussi la sonde de tension est-elle composée d'un condensateur de capacité variable C_1 permettant de compenser le parasitage lié au condensateur de l'oscilloscope.

La sonde de courant est une sonde « Stangenes Industries Inc, modèle n° 0.5-0.01 ». C'est une sonde classique constituée d'une bobine à travers laquelle passe le câble parcouru par le courant à mesurer. La F.E.M. induite dans la bobine est l'image du courant qui passe dans le câble. Dans notre cas la sonde peut mesurer des courants jusqu'à 50 kA. Le rapport entre le courant à mesurer et la tension induite est de 100 A/V. La sonde peut supporter 0,2 A en continu pendant une seconde, ou encore une quantité de charge maximale de 0,2 A.s. Dans notre cas expérimental, les impulsions de courant ont l'allure d'une sinusoïde amortie de durée constante proche de 50 μ s et les maxima de courant obtenus avoisinent 9 kA. En terme de quantité de charge, soit en intégrant le courant suivant le temps, cela correspond à une quantité de charge maximale proche de celle tolérée par la sonde soit 0,2 A.s. Le temps de montée de cette sonde, définissant le décalage temporel entre le courant à mesurer et la tension induite par la bobine, est égal à 0,2 ns ce qui est largement inférieur aux temps de montée de nos signaux, d'ordre de grandeur de la microseconde.

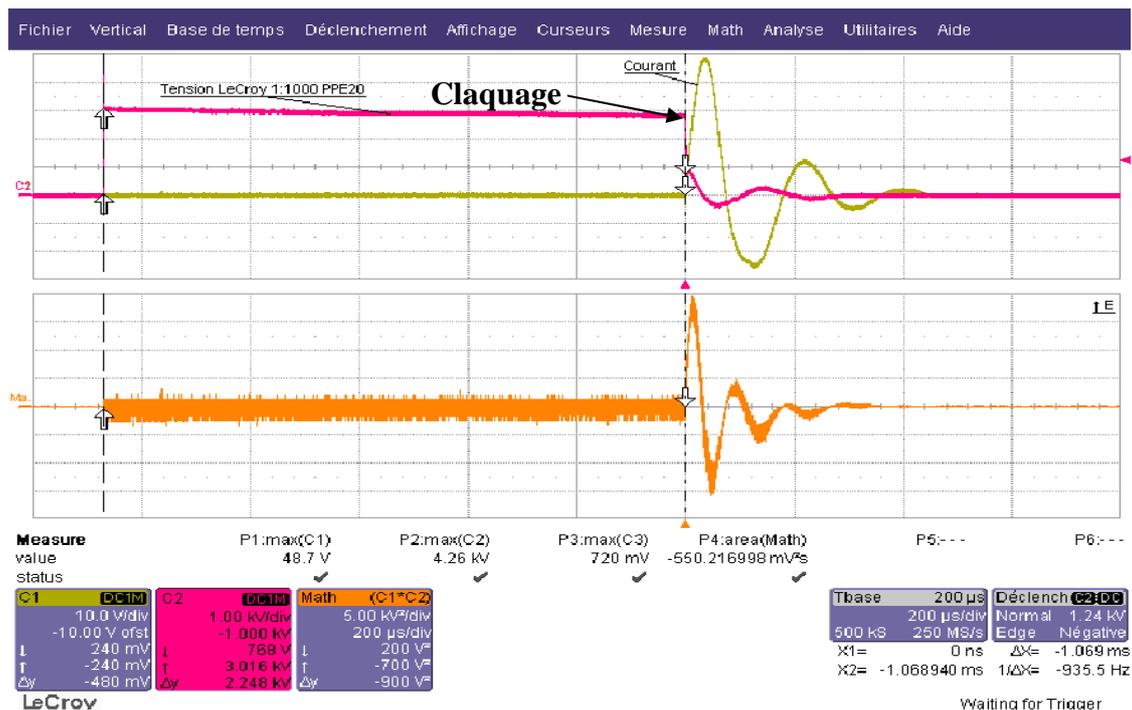


Figure III.11 : Evolution de la tension et du courant en fonction du temps pour le système DAEP utilisé dans nos travaux
(La haute tension et le courant sont suivis dans la partie haute du tracé et la puissance dans la partie basse)

La Figure III.11 présente la caractéristique de la sonde dans le cas des signaux impulsionnels. Le système de charge de la capacité fonctionne continuellement. Le potentiel de l'armature, qui n'est pas à la masse, s'élève jusqu'à la valeur correspondant au potentiel

disruptif propre au contacteur à air. Lorsque ce potentiel est atteint, il y a passage d'une grande partie de la charge capacitive vers l'électrode E_1 contenue dans l'eau (Figure III.11).

Cette transmission de charge correspond au saut de tension qui amorce le palier de tension observé sur la courbe du courant dans la Figure III.11 et dont la valeur décroît plus ou moins avant que ne passe le courant entre E_1 et E_2 . On peut cependant noter tout au long de ce palier la présence d'un faible courant lié au phénomène de conduction.

L'existence de ce palier de tension et du faible courant de conduction témoigne de la nécessité d'un temps de mise en place des phénomènes de claquage. Lorsque ce claquage se produit, la charge électrique est transmise dans l'eau à l'autre électrode E_2 , le potentiel de E_1 tombe rapidement à 0 alors qu'un courant très important est enregistré, ce que l'on peut observer sur la Figure III.11. Chaque impulsion d'intensité est observée sur une durée moyenne de 50 μ s.

III.2.2. Le pilote de décharges électriques couronne pulsées

Ce pilote a été testé au Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble – G2E *lab* (UMR 5269 INPG – UJF – CNRS) de l'Université Joseph Fourier. Il se compose des éléments suivants :

- Un générateur haute tension délivrant entre 30 et 45 kV, dont nous avons fixé la tension à 38 kV ;
- Un autre générateur à éclateurs permettant d'appliquer des impulsions haute tension de durée réglable et de temps de montée et de descente très brefs (~ 20 ns). Le générateur est constitué d'une capacité C chargée sous haute tension, connectée à la cellule par un premier éclateur, puis court-circuitée par un deuxième éclateur. La tension est appliquée sur l'électrode plane à travers une résistance limitatrice de 100 Ω ;
- Un système d'électrodes immergées avec une géométrie divergente sous tension impulsionnelle pour caractériser la propagation de « streamers » de façon plus pratique en comparaison avec une géométrie plane (l'électrode en pointe a un diamètre de 10 à 100 μ m et doit être biseautée de manière à faire une pointe très fine. L'espace entre les 2 électrodes est de 3 cm exactement) ;
- La cellule qui présente un volume de 200 cm^3 et qui ne contient pas de système de recirculation (Figure III.12).

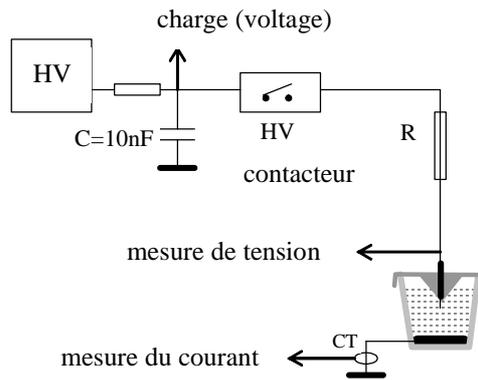


Figure III.12 : Schéma de la cellule du pilote à décharge électrique à « streamer » pulsées utilisé au Laboratoire Génie Electrique de Grenoble

Comme pour le pilote DAEP, on peut modifier plusieurs paramètres : la tension, la capacité et la fréquence des impulsions. Il faut les régler de manière à obtenir de longs « streamers » sans arriver au claquage. La propagation du « streamer » est suivie par un oscilloscope (tension, intensité, charge et rayonnement)

III.2.3. Réactifs et solutions pour les systèmes DAEP et «Streamer »

Les différentes solutions utilisées lors des manipulations, ont été préparées avec de l'eau ultra pure (Milli Q 18 M Ω /cm, TOC < 0.1 mg C/L). Afin de favoriser la décharge à arc entre les deux électrodes immergées, la conductivité a été augmentée de façon à obtenir la même conductivité initiale (généralement fixée à 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Afin de pouvoir comparer les résultats, la même conductivité a été appliquée dans les solutions traitées sur le pilote à décharge « streamer ». Il faut noter, pour le pilote à décharge de type « streamer », qu'une conductivité très faible est mieux indiquée.

D'autres détails, communs à chaque procédé d'oxydation utilisés dans ce travail, sont présentés chapitre II, ainsi que les méthodes analytiques.

III.3. Résultats et discussion

Ce paragraphe présente les résultats de dégradation des trois composés modèles sélectionnés (chloro-4 phénol, nitro-4 phénol et acide succinique) par les procédés électriques de décharge d'arc électrique pulsée (DAEP) et de décharge couronne électrique pulsée appelée encore décharge électronique streamer pulsée (DESP).

Dans la première partie, les influences des paramètres expérimentaux (nature et concentration des sels conducteurs, stabilisation ou non du pH, valeur du pH) sont étudiés dans le cas de la dégradation du chloro-4 phénol par le système DAEP.

Le deuxième paragraphe présente et commente quelques études de dégradation du nitro-4 phénol et de l'acide succinique par DAEP.

Les résultats de dégradation des trois composés modèles par décharge couronne électrique pulsée sont finalement présentés.

III.3.1. Etude de l'influence des paramètres expérimentaux dans le cas de la dégradation du chloro-4 phénol par DAEP

La formation des pulsations en DAEP impose que la conductivité soit maintenue à une valeur suffisamment élevée. Cette valeur de conductivité peut être évidemment assurée par plusieurs moyens, soit par ajout d'un électrolyte indifférent (NaCl, NaClO₄), soit par des sels tampons destinés principalement à ajuster et maintenir le pH, soit les deux. Ce paragraphe est consacré à l'étude de ce type de paramètres, dans le cas du chloro-4 phénol (4-CP).

a) Nature et concentration de la force ionique (conductivité)

Dans un premier temps, l'efficacité de la force ionique des solutions aqueuses a été testée pour l'élimination du 4-CP. Trois solutions aqueuses non tamponné de 4-CP de même concentration initiale (100 µM) ont été traitées par DAEP à raison de 588 Joules par décharge, pendant 120 minutes. Les courbes de dégradation du 4-CP en fonction du temps sont représentées dans la Figure III.13.

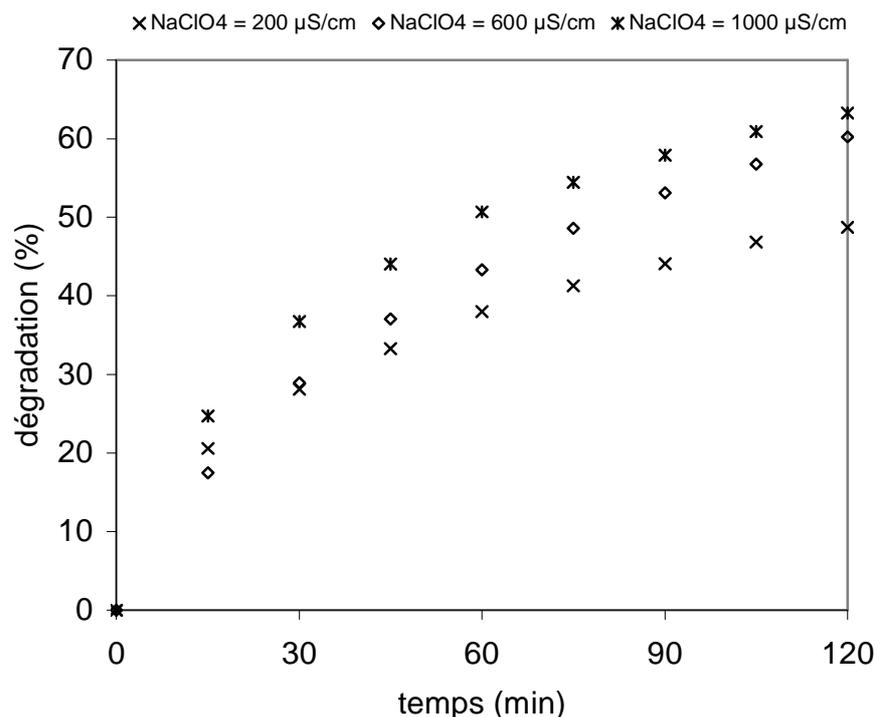


Figure III. 13 : Influence de la conductivité sur la dégradation du 4-CP en fonction du temps ($[4\text{-CP}]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$; 200, 600 et 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ par NaClO_4 , pH libre)

Les résultats montrent que la valeur de la conductivité prend évidemment une part significative dans la dégradation du composé organique par le procédé DAEP. En effet, plus la conductivité est élevée, plus la dégradation du 4-CP est importante. Nous avons toutefois choisi de continuer les travaux avec une conductivité de 600 $\mu\text{S cm}^{-1}$. D'autres auteurs ont (évidemment) observé le même phénomène qui est une caractéristique du système DAEP. La densité du plasma dépend en fait du courant passant entre les deux électrodes. Donc, plus la concentration en espèces ioniques est élevée plus cette densité de plasma est importante (CHANG *et al.*, 2000 ; KARPEL VEL LEINER *et al.*, 2005).

Dans un second temps, la nature de la composition ionique a été étudiée, toujours dans le cas de la dégradation du 4-CP par DAEP sous une conductivité de 600 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Les résultats obtenus (Figure III.14) montrent que la nature de la force ionique n'a pas d'effet significatif, pour les anions testés (Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-). Pourtant, d'après la littérature, certains de ces anions (Cl^- , SO_4^{2-}) peuvent jouer un rôle dans les procédés d'oxydation avancés en piégeant une partie des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ formés. Le perchlorate de sodium (NaClO_4) a été toutefois choisi pour les expérimentations suivantes.

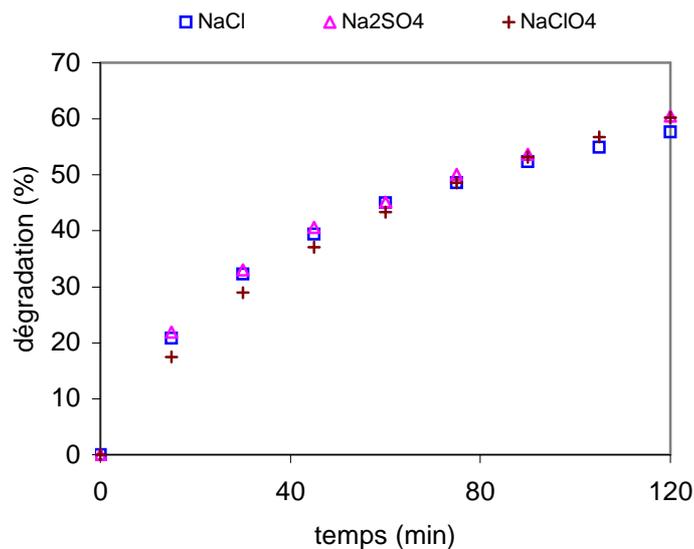


Figure III.14 : Influence de la nature de force ionique sur la dégradation du 4-CP
(réacteur de 4 L, $[4\text{-CP}]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $600 \mu\text{S cm}^{-1}$, pH libre)

b) Importance de la stabilisation du pH

Des expérimentations comparatives de dégradation du 4-CP par DAEP ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (pH, conductivité, température, paramètres électriques) mais avec ou sans tampon. Dans le cas de l'absence de tampon, le pH a été ajusté à l'aide d'une solution de soude et la conductivité avec un ajout supplémentaire de perchlorate de sodium.

Les résultats obtenus sont présentés Figure III. 15. Ils expriment la valeur de la constante apparente de la vitesse de réaction pour différentes concentrations initiales en 4-CP. L'approche cinétique conduisant à ces valeurs de constantes est présentée ultérieurement (cf. § III.3.2 – b). Les valeurs comparées de ces constantes montrent que la présence du tampon phosphate ne modifie pas de façon significative la vitesse de dégradation du 4-CP. Ceci indique que l'effet de la stabilisation du pH par un mélange tampon est négligeable dans ces conditions expérimentales.

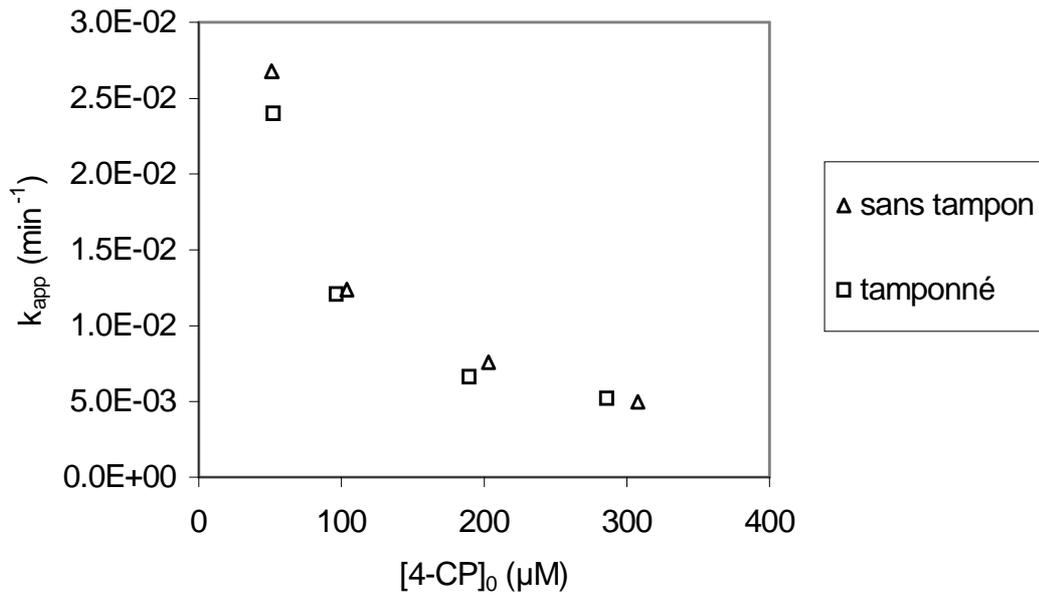


Figure III.15 : Influence de la stabilisation du pH sur la dégradation du 4-CP (réacteur de 4 L, $[4-CP]_0 = 50 ; 100 \text{ et } 200 \mu\text{mol L}^{-1}$, $600 \mu\text{S cm}^{-1}$, pH 6)

Explication de l'approche cinétique §III.3.2-b

d) Effet du pH

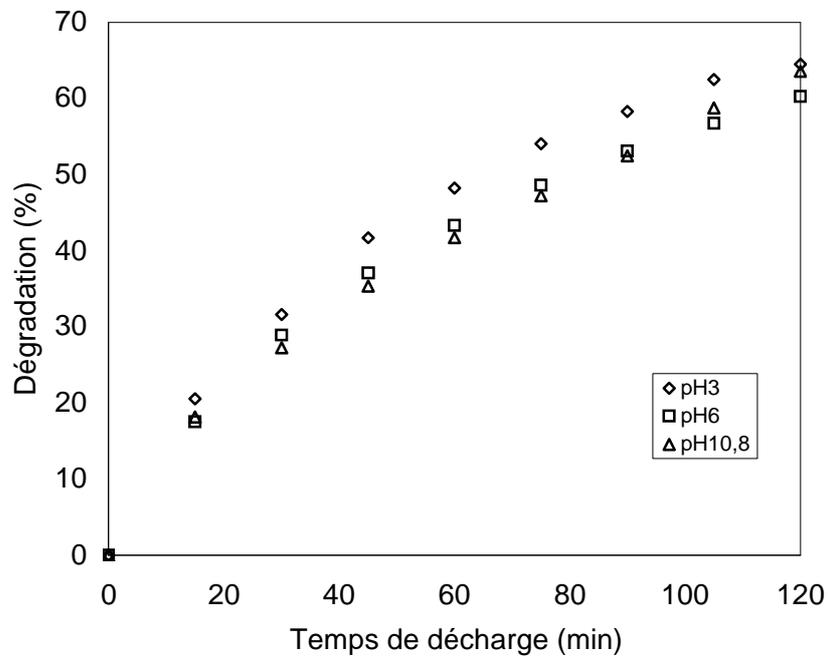


Figure III.16 : Influence de pH sur la dégradation du 4-CP par le système DAEP (réacteur de 4 L, $[4-CP]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $600 \mu\text{S cm}^{-1}$, pH=3 ; 6 et 10,8)

Les résultats obtenus (Figure III.16) montrent que les variations du pH (entre 3 et 11) ne modifient pas de façon significative la vitesse de dégradation du 4-CP. Ceci confirme que l'effet de la stabilisation du pH par un mélange tampon est négligeable dans ces conditions expérimentales, ce qui n'est pas surprenant compte tenu du pKa du 4-CP (9,18).

III.3.2. Etude de la dégradation du chloro-4 phénol par DAEP à pH 6

Dans ce cas, compte tenu de l'efficacité du système vis-à-vis du composé testé, une approche cinétique en fonction du temps et de l'énergie consommée a pu être menée. Bien que ce ne soit pas l'objectif de nos travaux, quelques résultats sur le suivi de certains sous-produits d'oxydation sont présentés.

a) Dégradation de la molécule mère

Différentes concentrations initiales de 4-CP en solution tamponnée à pH 6 ($600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ont été traitées par DAEP. Les résultats obtenus sont présentés Figure III.17.

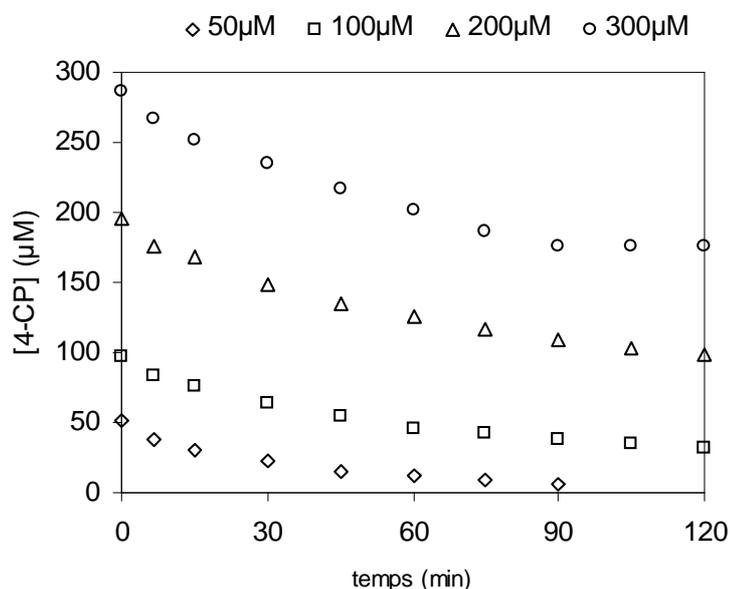


Figure III.17 : Exemple de courbes d'évolution de la concentration du 4-CP en fonction du temps (V réacteur = 4 L, tampon pH = 6, conductivité = $600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ par ajout de NaClO_4)

Les courbes obtenues montrent que l'augmentation de la concentration initiale en 4-CP entraîne une nette diminution de son abattement pour un temps (ou une dose appliquée) donné(e). Par exemple, pour un temps de 60 minutes de traitement (soit une dose appliquée de 105 kJ), l'abattement réalisé avec une solution de concentration initiale de 300 µM est de 29

% alors que cette valeur passe à 77 % pour une solution de concentration initiale de 50 μM en 4-CP.

b) Approche cinétique

Compte tenu de la configuration du réacteur, qui contient quatre litres de solution, il est possible de considérer qu'il comporte deux zones (ou compartiments) de réaction.

Une des zones de réaction est le sein de la solution qui est exposée aux effets étendus générés par le système DAEP, notamment le rayonnement UV et l'onde de choc. La source UV dans le réacteur est pulsée et l'intensité I_0 varie donc significativement lors de la durée d'une pulsation. Cependant, l'énergie totale délivrée par décharge est bien définie. Compte tenu de la stabilité du système, on peut considérer que le flux total de rayonnement UV par décharge est relativement constant. Ainsi, la loi cinétique qui s'applique dans ce cas est de la forme (BRAUN *et al.*, 1986) :

$$-\frac{d[4CP]}{dt} = \sum \Phi_{\lambda} I_{0\lambda} (1 - e^{-2,3D}) = \sum \Phi_{\lambda} I_{0\lambda} (1 - 10^{-2,3\epsilon \ell [4CP]})$$

Bien que la densité optique du milieu soit supérieure à 0,02, l'expression simplifiée de cette cinétique (en milieu dilué) s'applique très correctement au cas du 4-CP (cf. IV.3.2-b)

$$-\frac{d[4CP]}{dt} = k_p [4CP] \quad \text{avec } k = 2,303 \cdot \ell \cdot \sum \Phi_{\lambda} I_{0\lambda} \cdot \epsilon_{\lambda}$$

Une autre zone du réacteur est caractérisée par un petit volume de solution immédiatement autour des deux électrodes. C'est ici que la solution est exposée aux effets chimiques localisés des radicaux formés par la décharge. Comme de très nombreux composés organiques, la loi cinétique d'oxydation du 4-CP par le radical $^{\circ}\text{OH}$ est de deuxième ordre global, donc de la forme :

$$-\frac{d[4CP]}{dt_s} = k_{^{\circ}\text{OH}} \cdot [^{\circ}\text{OH}] \cdot [4CP] \quad \text{et } k_{^{\circ}\text{OH}} = 9,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ (HOIGNE et BADER, 1983b)}$$

Comme précédemment, on peut faire l'hypothèse que la production de radicaux $^{\circ}\text{OH}$ est en moyenne constante pour chaque décharge. De plus, les radicaux formés ne s'accumulent pas en solution. Ils sont présents en concentration quasi-stationnaire, c'est-à-dire que leur vitesse de formation par l'action de décharge est égale à leur vitesse de disparition

dans le milieu réactionnel. Si on considère cet état stationnaire comme étant atteint pour chaque décharge, l'équation précédente peut être simplifiée :

$$-\frac{d[4CP]}{dt} = k_c \cdot [4CP]$$

En cumulant les deux actions et en négligeant les autres phénomènes, l'expression cinétique globale devient alors :

$$-\frac{d[4CP]}{dt} = (k_p + k_c) \cdot [4CP] \text{ ou } \ln([4CP]_0/[4CP]_t) = k_{app} \cdot t$$

Cette loi cinétique de pseudo-premier ordre de la dégradation du 4-CP par le système DAEP est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales comme le montre la Figure III.18 et les valeurs des coefficients de corrélation des droites obtenues. On constate que la constante apparente de réaction (k_{app}) augmente lorsque la concentration initiale en 4-CP diminue (Tableau III.1).

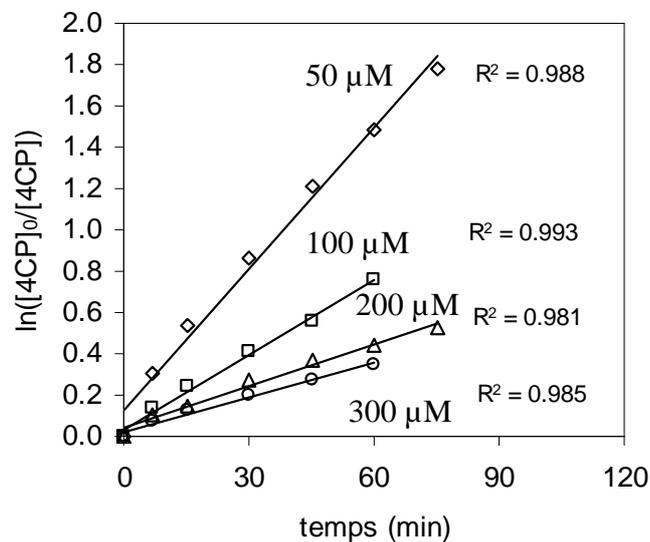


Figure III.18 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du 4-CP par DAEP
(V réacteur = 4 L, tampon pH= 6, conductivité = 600 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ par ajout de NaClO_4)

Tableau III.1 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du 4-CP par DAEP
(V réacteur = 4 L, tampon pH= 6, conductivité = 600 $\mu\text{S. cm}^{-1}$ par ajout de NaClO_4)

Concentration initiale (μM)	k_{app} (min^{-1})	r^2
50	$2,7 \cdot 10^{-2}$	0,988
100	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,993
200	$7,6 \cdot 10^{-3}$	0,981
300	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,985

c) Estimation de l'énergie électrique appliquée

La quantité d'énergie utilisée dans une décharge électrique peut-être déterminée par l'équation suivante :

$$E_1 = \frac{1}{2} \times C \times U^2 = \frac{1}{2} \times (7 \times 20 \times 10^{-6}) \times (2,9 \times 10^3)^2 = 0,588 \text{ (kJ)}$$

avec C : nombre de condensateurs de 7 capacités de 20 μF chacune

U : tension de 2,9 kV appliquée entre les deux électrodes

E_1 : énergie d'une décharge

Dans la configuration utilisée, la fréquence de décharge est d'une décharge chaque 20 secondes. L'énergie appliquée dans notre système est donc directement proportionnelle au temps de décharge électrique :

$$E_{\text{appliquée}} \text{ (en kJ)} = E_1 \times 3 \times \text{temps (en min)}$$

Ainsi, l'énergie appliquée par unité de temps (dans une minute de décharge DAEP) est :

$$E = 1,764 \text{ kJ. min}^{-1}$$

On peut ainsi convertir les constantes apparentes (k_{app} en min^{-1}) déterminées ci-dessus en nouvelles constantes k' en kJ^{-1} .

$$\text{Ln}(C_0/C_t) = k' \cdot t \text{ avec } k' = k_{\text{app}} / (1,764)$$

La Figure III. 19, ci-dessous, présente une bonne application de cette nouvelle approche cinétique pour $E = 1,764 \text{ kJ.min}^{-1}$.

L'énergie appliquée spécifique (E_{as}), c'est à dire rapportée à une mole de composé initial devient égale à :

$$E_{as} = 1 / (k' \cdot C_0 \cdot V) \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

avec C_0 : la concentration initiale,

V : volume de la solution dans le réacteur

L'ensemble des constantes apparentes obtenues, converties en valeurs de E_{as} est récapitulé dans le Tableau III.2. qui montre que la valeur de cette énergie appliquée est indépendante de la concentration initiale en chloro-4 phénol.

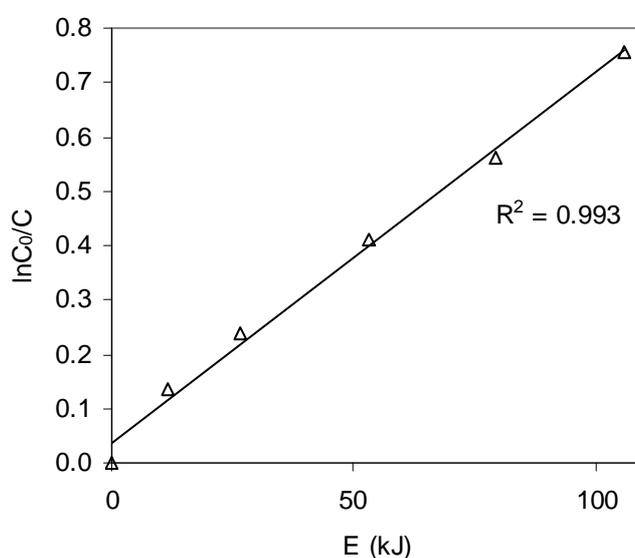


Figure III.19 : Exploitation cinétique en fonction de l'énergie appliquée dans le cas de la dégradation du 4-CP par DAEP (4L réacteur, 100 μM de 4CP, conductivité de 600 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ par NaClO_4 , 588 J/décharge, pH 6)

Tableau III.2 : Energie appliquée pour faire « disparaître » une mole de chloro-4 phénol

Concentration initiale (μM)	k_{app} (min^{-1})	k' (kJ^{-1})	r^2	E_{as} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
50	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	0,988	$3,2 \cdot 10^5$
100	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,68 \cdot 10^{-2}$	0,993	$3,4 \cdot 10^5$
200	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-3}$	0,981	$2,9 \cdot 10^5$
300	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	0,985	$2,9 \cdot 10^5$

Il est intéressant de noter que les travaux récents de LEI *et al.*, (2008) annoncent un rendement énergétique de $5,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ (soit $1,85 \cdot 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour dégrader le chloro-4

phénol par décharges d'arc électrique pulsées dans un réacteur à flux continu de type hybride (air et eau).

Toutefois, bien que la minéralisation du chloro-4 phénol en ions chlorure soit presque stoechiométrique (DEMEUSY, 2003), la minéralisation en dioxyde de carbone est presque nulle dans nos conditions expérimentales de DAEP (Figure III.20). Il est vrai qu'après 120 minutes de traitement, le taux de dégradation du 4-CP reste inférieure à 50 % ce qui pourrait expliquer l'absence de minéralisation. Rappelons toutefois que les travaux de KARPEL VEL LEINER *et al.* (2005) et LEGRINI *et al.* (1993) ont montré que le système DAEP dégrade principalement par le rayonnement UV, qui conduit généralement à une très faible conversion en CO₂. Cette constatation induit donc l'existence d'intermédiaires de dégradation dont une grande partie serait de type non chloré.

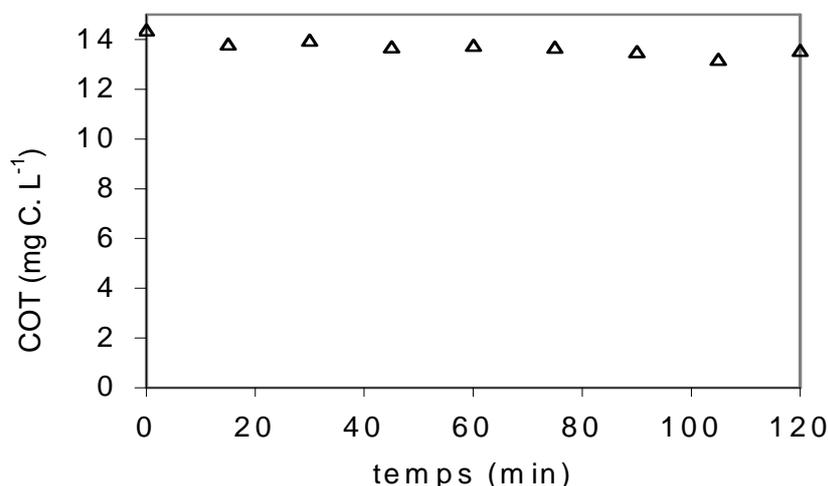


Figure III. 20 : Evolution de carbone organique dissous lors de la dégradation du 4-CP par DAEP (4L réacteur, [4-CP]₀ = 200 μM, 600 μS. cm⁻¹ par NaClO₄, 588 J/décharge, pH = 6)

d) Quelques sous-produits de dégradation du chloro-4 phénol :

De nombreux sous-produits de dégradation du 4-CP par DAEP ont déjà été identifiés par plusieurs auteurs (exemple : WEN *et al.*, 2002 ; DEMEUSY, 2003 ; DUDUYER, 2004). Il s'agit principalement de l'hydroquinone et de la 1,4-benzoquinone et, à moindre concentration, du catéchol et du résorcinol. Quelques phénols chlorés ont également été identifiés comme le chloro-4 catéchol, le chloro-4 résorcinol et la chloro-3 hydroquinone (DUDUYER, 2004). Bien que notre travail ne soit pas orienté vers l'étude des mécanismes, nous avons suivi l'évolution des principaux sous-produits d'oxydation pendant la dégradation

du 4-CP. La Figure III.21 représente l'évolution du seul sous-produit détecté (l'hydroquinone) pour une concentration initiale en 4-CP de 100 μM .

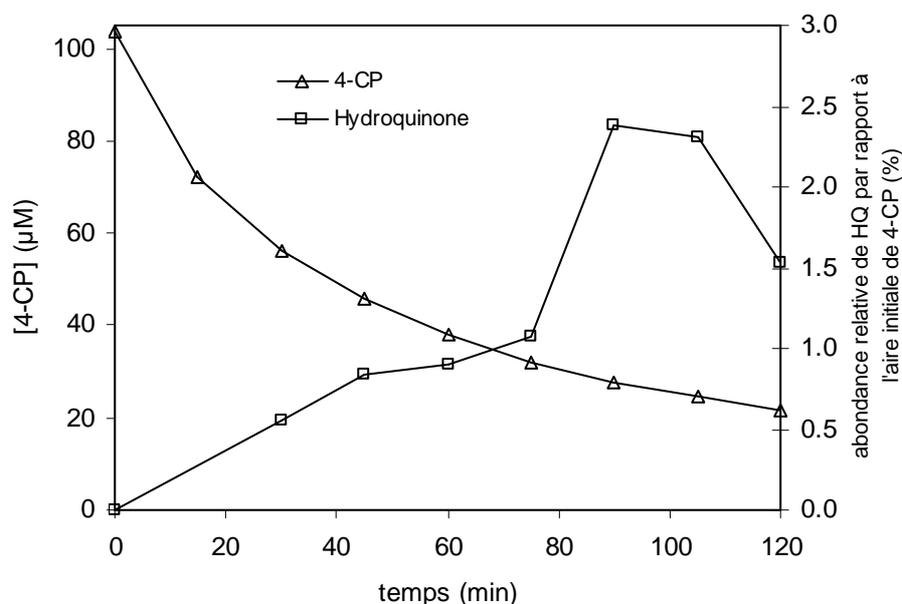


Figure III. 21 : Evolution de la formation de l'hydroquinone en fonction du temps de dégradation du 4-CP par le système DAEP (réacteur de 4L, $[4\text{-CP}]_0 = 100 \mu\text{M}$, $600 \mu\text{S. cm}^{-1}$ par NaCl, 588 J/décharge, pH = 6)

III.3.3. Etude de la dégradation du nitro-4 phénol (4-NP) par DAEP

Les expérimentations de dégradation du 4-NP par le système décharge d'arc électrique pulsée ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour le 4-CP, c'est-à-dire :

- 588 J/ décharge,
- conductivité de 600 $\mu\text{S/cm}$,
- pH = 6,
- concentration initiale en 4-NP de 200 μM .

Les résultats sont présentés dans la Figure III.22. Ils montrent que le système DAEP ne dégrade pas le 4-NP. Ce résultat pouvait être attendu dans la mesure où le 4-NP est difficilement dégradable par photolyse directe (c'est pourquoi il a été choisi comme composé cible).

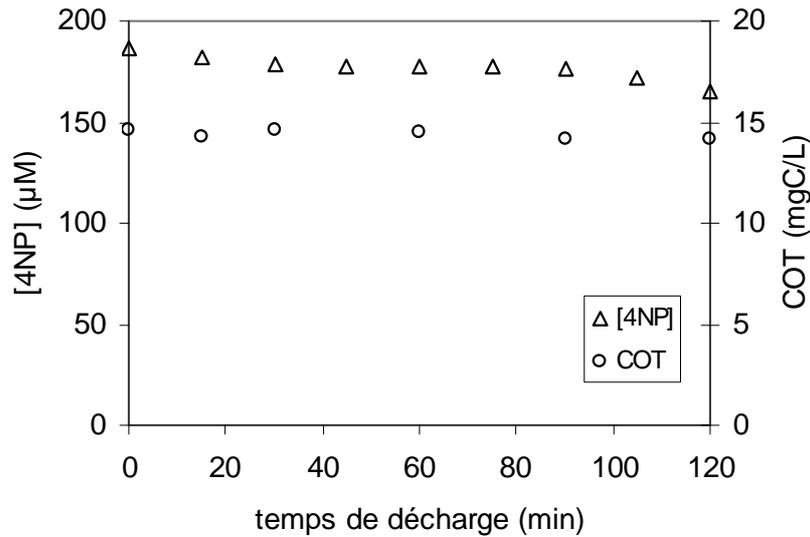


Figure III.22 : Evolution du 4-NP et du COT en fonction de décharge d'arc électrique pulsée (réacteur de 4L, $600 \mu\text{S. cm}^{-1}$ par NaClO_4 , 588 J/décharge , $\text{pH} = 6$)

III.3.4. Etude de la dégradation de l'acide succinique (AS) par DAEP

Les expérimentations de dégradation de l'acide succinique par le système décharge d'arc électrique pulsée ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les deux autres composés cibles. Les résultats sont présentés dans la Figure III.23.

Comme dans le cas du 4-NP, le système DAEP n'est pas capable de dégrader l'acide succinique dans les conditions étudiées.

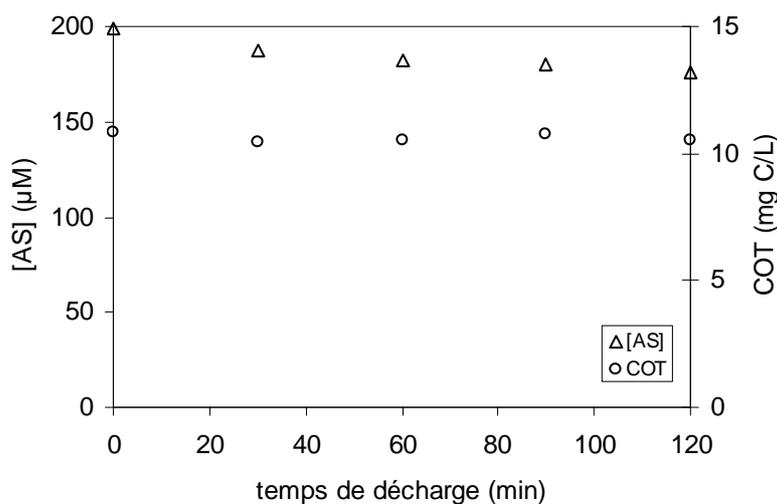


Figure III.23 : Evolution de l'acide succinique et du COT en fonction de décharge d'arc électrique pulsée (réacteur de 4L, $[\text{AS}]_0 = 200 \mu\text{M}$, $600 \mu\text{S. cm}^{-1}$ par NaClO_4 , 588 J/décharge , $\text{pH} = 6$)

III.3.5. Quelques résultats sur le procédé par décharge électrique à « Streamer » Pulsées

Quelques expérimentations ont été effectuées au Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble – G2E *lab* (UMR 5269 INPG – UJF – CNRS) de l'Université Joseph Fourier à Grenoble. Les conditions expérimentales de la décharge ont été réglées en jouant sur la tension, le générateur à éclateur et la capacité du générateur. La tension délivrée au système est de 38 kV avec une capacité de 2,6 nF et une impulsion de 3 Hz. La capacité se déchargeant totalement à chaque impulsion, l'énergie délivrée est de 1,88 J par décharge, c'est-à-dire beaucoup plus faible que dans le cas de décharge d'arc électrique pulsée (588 J par décharge). L'espace entre deux électrodes est fixé à 3 cm exactement et l'électrode en tungstène (biseautée en pointe très fine) qui présente un diamètre de 50 μm .

Les résultats de dégradation du chloro-4 phénol, nitro-4 phénol et de l'acide succinique sont présentés dans la Figure III.24.

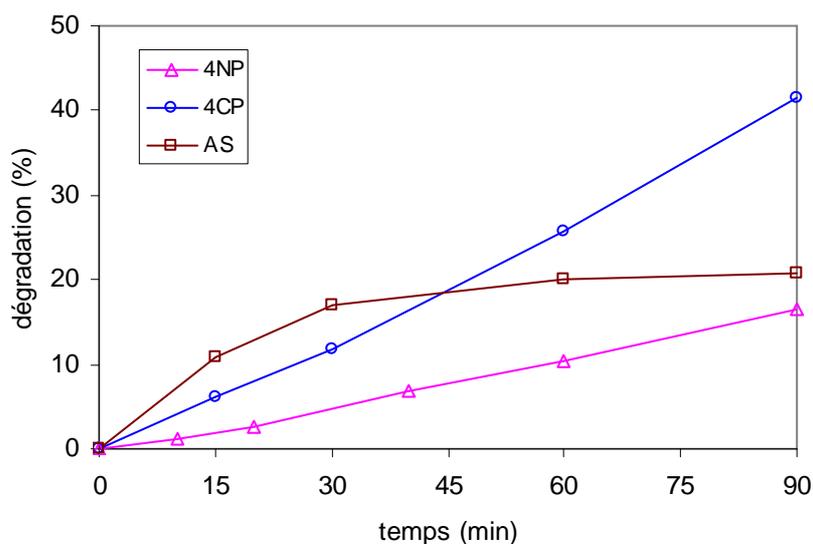


Figure III.24 : Evolution de la dégradation des composés organiques étudiés, par DESP, en fonction du temps de décharge électrique à streamer pulsée (réacteur de 200 mL, 200 $\mu\text{S. cm}^{-1}$ de conductivité par NaCl, 200 μM de composé modèle, pH 6 libre)

Les courbes de la Figure III.24 montrent que les dégradations du 4-NP et de l'acide succinique (20 % et 17 % dégradation après 90 minutes) ont été trouvées significativement plus faibles que dans le cas de dégradation du 4-CP (44 % après 90 minutes). Il faut noter que puisque le 4-NP et l'acide succinique sont des composés peu ou non dégradables par photolyse directe et que l'acide succinique n'est pas dégradable par la molécule d'ozone (cf. chapitre IV et V), la production de radicaux hydroxyles ou autres entités fortement oxydantes

doit être probablement plus élevée dans le cas de la décharge « streamer » que dans le cas de la décharge arc.

Toutefois, la comparaison des deux systèmes électriques dans le cas de la dégradation du 4-CP tend à montrer que le procédé « Streamer » est moins efficace que le procédé DAEP dans nos conditions opératoires qui ne sont pas optimisées, notamment pour le procédé « Streamer » (Tableau III.3), qui de plus n'est pas agité.

Tableau III.3 : Comparaison de l'énergie appliquée pour la dégradation du chloro-4 phénol par les procédés électriques DAEP et « Streamer »

Procédé d'oxydation	Concentration initiale (μM)	Volume réacteur (mL)	k_{app} (min^{-1})	r^2	E_{as} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
« streamer »	200	200	$5,9\cdot 10^{-3}$	0,983	$7,6\cdot 10^6$
DAEP	200	4000	$7,6\cdot 10^{-3}$	0,985	$2,9\cdot 10^5$

En effet, les résultats du Tableau III.3 montrent que l'énergie appliquée spécifique dans le système décharge « streamer » ($7,6\cdot 10^6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a été trouvée d'une valeur nettement supérieure à celle du système DAEP ($2,9\cdot 10^5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Toutefois, les valeurs des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre de dégradation du 4-CP entre les deux types de décharges ne sont pas significativement différentes. En fait, pour comparer les deux procédés, on ne peut pas se reporter seulement aux énergies dissipées par les systèmes sans tenir compte du nombre de moles de 4-CP en présence, c'est-à-dire sans tenir compte des volumes traités (quand les concentrations sont identiques).

Une explication pourrait être que le flux de photons produits (en UV) par le système « streamer » est plus faible (puisque que le 4-CP est facilement dégradé par photolyse directe). Par ailleurs, au cours de la dégradation du 4-CP, on observe une augmentation de la conductivité qui conduit à une diminution visible de la longueur des « streamers ». De plus, une érosion nette de l'électrode apparaît en cours de réaction.

III.4. Conclusion

Parmi les composés étudiés (4-CP, 4-NP et AS) dans les mêmes conditions (pH 6, 600 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), seul le chloro-4 phénol est complètement dégradé par le système décharge d'arc électrique pulsée. Une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur toute la durée de la réaction. Elle permet d'estimer l'énergie appliquée spécifique de dégradation du chloro-4 phénol à environ $3\cdot 10^5$ kJ/mole, quelle que soit la concentration initiale.

La réaction de dégradation du 4-CP par DAEP semble être principalement due aux radiations UV via une déchloration comme étape importante, compte tenu des résultats annoncés dans la bibliographie. L'apparition de l'hydroquinone comme produit de réaction est donc logique bien que ce produit ne soit formé qu'à hauteur de quelques pourcents. Il est probablement dégradé au fur et à mesure de sa formation.

Le nitro-4 phénol et l'acide succinique (peu photolysables comme montré chapitre IV) sont très peu dégradés dans les mêmes conditions opératoires.

Les quelques travaux (pas assez nombreux) réalisés avec le procédé à décharge électrique streamer pulsée (DESP) ont montré que l'efficacité pour dégrader le 4-CP est plus faible que pour le procédé de décharge d'arc électrique pulsée. Toutefois, ce procédé DESP permet de dégrader partiellement le nitro-4 phénol et l'acide succinique ce qui est probablement révélateur d'une production de radicaux oxydants dans le milieu.

IV. PHOTOLYSE UV₂₅₄ ET COUPLAGE UV₂₅₄ / H₂O₂

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

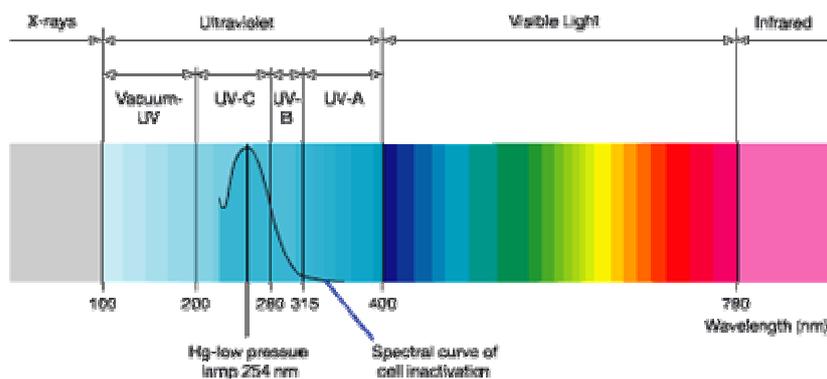


Figure IV.1 : Classification des rayonnements

La Figure IV.1 montre que 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 ce chapitre, les travaux ont été effectués avec une lampe à basse pression de vapeur de mercure (253,7 nm) correspondant aux domaines de la photolyse des composés organiques ou du peroxyde d'hydrogène. Sont présentés successivement :

- une synthèse bibliographique sur la photolyse UV et le couplage UV/ H_2O_2 ,
- les matériels et méthodes expérimentales spécifiques,

- *les résultats complets obtenus sur la photolyse et l'oxydation par le couplage UV/H₂O₂ des deux phénols étudiés,*
- *et quelques résultats sur l'oxydation de l'acide succinique par le couplage UV/H₂O₂.*

Comme pour les autres procédés une approche cinétique et l'étude de la consommation d'énergie sont également abordées.

IV. 1. Bibliographie

Dans la première partie de ce chapitre nous présentons brièvement les notions de principe d'irradiation par le rayonnement de UV-254 nm utilisé dans la chimie photolytique, quelques études d'irradiation des composés phénoliques dans la littérature récente, puis quelques notions et exemples concernant le couplage UV/peroxyde d'hydrogène pour éliminer les composés organiques.

IV.1.1. Irradiation par UV_{254nm}

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés, comme le chloro-4 phénol, par exemple.

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

La valeur de l'énergie transportée par un photon (ou par un quantum de radiation) est donnée par la relation de Planck (BRAUN *et al.*, 1986):

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

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

$$C : \text{Vitesse de la lumière} = 2,9979 \cdot 10^8 \quad (\text{m.s}^{-1})$$

$$\nu : \text{Fréquence de la radiation} \quad (\text{s}^{-1})$$

$$\nu' : \text{Nombre d'onde} \quad (\text{m}^{-1})$$

$$\lambda : \text{Longueur d'onde de la radiation} \quad (\text{m}).$$

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

$$E = N \frac{hC}{\lambda} \quad \text{en Joule.Einstein}^{-1} \quad (1 \text{ Einstein} = 1 \text{ mole de photons})$$

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

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

L'énergie des photons diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Dans l'intervalle 200-800 nm, l'énergie passe de 598 kJ.Einstein⁻¹ (à 200 nm) à 149,6 kJ.Einstein⁻¹ (à 800 nm).

A 253,7 nm (raie principale des lampes basse pression à vapeur de Hg), l'énergie est égale à 471,9 kJ.Einstein⁻¹. Ainsi les photons possèdent suffisamment d'énergie pour rompre quelques types des liaisons chimiques, notamment dans la lumière UV.

b) Etats électroniquement excités et processus de désactivation

A l'état fondamental, les électrons dans une molécule sont répartis dans des orbitales moléculaires de plus basse énergie. Chaque orbitale moléculaire, contient au plus deux électrons dont les spins sont appariés, c'est-à-dire antiparallèles (règle d'exclusion de Pauli, état de spin : +0,5 et -0,5).

Lors de l'absorption d'un photon, un électron est transféré de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO) à la plus basse orbitale moléculaire vacante (BV). Pour cela, l'énergie du photon doit au moins être égale à :

$$\Delta E = h \nu = E_{(BV)} - E_{(HO)}$$

Dans une même molécule, plusieurs transitions électroniques sont possibles avec des probabilités variables (multiplicité de spin, transitions électroniques) et l'énergie acquise par une molécule électroniquement excitée peut être dissipée par diverses voies (processus photophysiques des désactivations non radiatives ou radiatives, transformation photochimique avec formation de sous-produits primaires).

Le premier principe de la photochimie indique que pour provoquer une réaction photochimique d'un composé irradié à la longueur d'onde, il faut que la molécule absorbe à cette longueur d'onde (on va ainsi provoquer une transition électronique).

La molécule dans son premier état excité va se désactiver pour évacuer l'excès d'énergie apportée par l'absorption de la lumière. Les différents modes de désactivation sont résumés dans le diagramme classique de Jablonski.

c) Paramètres fondamentaux

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

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

$$D = \epsilon l \ell [C]$$

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

$[C]$: concentration de l'espèce qui absorbe (en mol.L^{-1}) ;

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

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

Le flux photonique incident caractérise la puissance de la lampe. Il est mesuré par actinométrie. Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie du flux incident (I_0) est absorbée (I_a), une partie est réfléchi (I_r) et une partie est transmise (I_t) :

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

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

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

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

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

A une longueur d'onde λ donnée, il est possible de relier la vitesse de photolyse du composé C au flux photonique absorbé par la solution et au rendement quantique selon la relation suivante (BRAUN *et al.*, 1986) :

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

Différents cas de figure peuvent alors être distingués en fonction de la valeur de l'absorbance (D). Ils sont indiqués dans le Tableau IV.1 suivant.

Tableau IV.1 : Expressions des équations cinétiques de photolyse en rayonnement monochromatique

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

d) Dégradation des phénols (4-CP et 4-NP) par UV254nm

Dans le cas de la dégradation du para-chlorophénol (4-CP) par excitation laser UV en milieu acide ou neutre, SVETLICHNYI *et al.*, 2001 (cité par CZAPLICKA, 2006) montrent que, la photolyse conduit à une photodissociation de la liaison de C-Cl. Puis cet auteur affirme que l'augmentation la vitesse de dégradation du 4-CP résulte de la présence d'un atome de chlore dans la position para du cycle aromatique. Ceci prouverait que la première étape de la photo-réaction du 4-CP est la rupture de la liaison C-Cl. Le principal sous-produit de réaction est d'ailleurs l'hydroquinone.

Certains auteurs (LIPCZYNSKA-KOCHANY et BOLTON., 1991 ; BOULE *et al.*, 1982 ; GRABNER *et al.*, 1994, cité par CZAPLICKA, 2006 ; DURAND *et al.*, 1996) signalent également la formation d'ortho et de para-benzoquinones, de dihydroxybiphényles, de 2,4-dihydroxy-5-chlorobiphényle et d'un polyhydroxybiphényle. Ces formations seraient dues aux radicaux hydroxyle et à l'oxygène singulet. Le mécanisme général proposé par certains de ces auteurs est présenté sur la Figure IV.2 suivante :

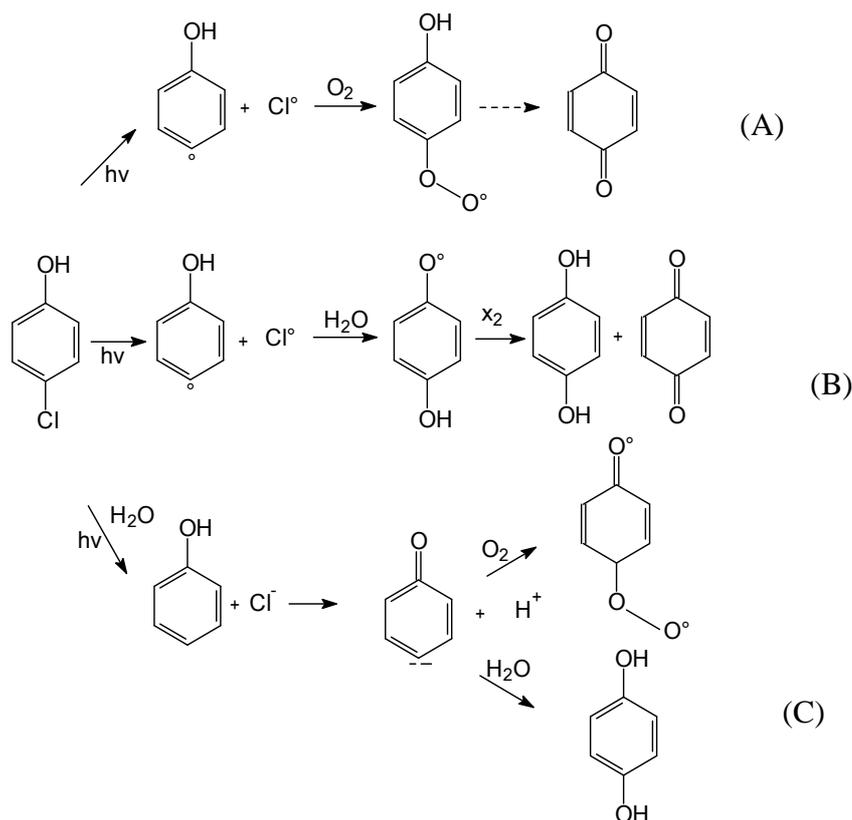


Figure IV.2 : Mécanisme de photolyse du 4-CP (DURAND *et al.*, 1996 ; CZAPLICKA, 2006)

Le schéma de réaction d'irradiation du 4-CP de la Figure IV.2 montre la complexité des réactions, puisqu'il inclut trois voies possibles :

- La voie A correspondant à la formation de radicaux carbènes, en début de réaction, puis à celle de radicaux carbènes 4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene, par addition d'oxygène moléculaire, et finalement à la formation du 1,4-benzoquinone.
- La voie B correspondant à la formation des mêmes radicaux carbènes en début de la réaction, puis à celle de radicaux 4-hydroxyphényl et finalement à l'hydroquinone et la benzoquinone.
- La voie C correspondant à la formation de radicaux 4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene, puis en présence d'oxygène, à celle de radicaux p-benzoquinone-o-oxyde et d'hydroquinone.

Des travaux récents au laboratoire (DEMEUSY, 2003) ont montré que le chloro-4-phénol est facilement dégradé par photolyse UV-254 nm avec une lampe à basse pression de

mercure de puissance de 40 W. Les principaux sous-produits de dégradation ont été identifiés comme étant l'hydroquinone, la benzoquinone et le chloro-4 catéchol.

Le nitro-4 phénol est un composé très peu photolysable. En effet, il n'est pas dégradé (ou très lentement) par photolyse à 254 nm (DANESHVAR *et al.*, 2007).

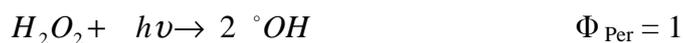
IV.1.2. Couplage UV_{254nm} /H₂O₂

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.

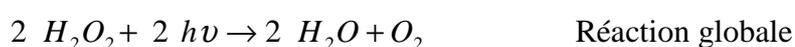
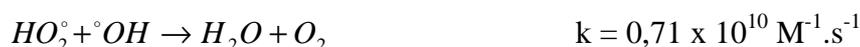
Une voie d'amélioration de l'efficacité de ce procédé consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans le milieu. En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles à des vitesses et concentrations contrôlables.

a) Formation du radical hydroxyle

L'énergie des photons aux longueurs d'onde de 200 à 280 nm est suffisamment élevée pour provoquer la décomposition de H₂O₂ en radicaux hydroxyle, à raison de deux moles de HO° formées par photon absorbé (LEGRINI *et al.*, 1993 ; VENKATADRI et PETERS, 1993)



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





Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques (en particulier des composés peu photolysables comme le nitro-4 phénol et l'acide succinique) est donc l'oxydation par les radicaux HO° . Ainsi, la vitesse d'oxydation chimique du contaminant est cinétiquement limitée par la formation des radicaux hydroxyle. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène.

b) Utilisation du couplage UV/H₂O₂ pour dégrader les composés organiques

Le procédé UV/H₂O₂ est intéressant car relativement peu coûteux comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle, aujourd'hui. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H₂O₂ reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV. De plus, ce système offre l'avantage d'une grande mobilité, ce qui permet de l'installer pour une courte période sur un site donné.

C'est probablement pourquoi l'oxydation de composés organiques par le procédé couplant UV et H₂O₂ a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Parmi ces travaux, nous pouvons retenir quelques études importantes :

- sur l'oxydation de molécules organiques en solution dans de l'eau ultra-pure (ou de qualité équivalente), comme par exemple, l'oxydation de composés phénoliques (GUITONNEAU *et al.*, 1988a,b ; GUITONNEAU *et al.*, 1994 ; DE *et al.*, 1999 ; HUGUL *et al.*, 2000 ; GHALY *et al.*, 2001 ; GIMENO *et al.*, 2005 ; CZAPLICKA, 2006 ; DANESHVAR *et al.*, 2007), de divers composés aliphatiques (KARPEL VEL LEINER et DORE, 1997), de pesticide (DE LAAT *et al.*, 1999) et de colorants organiques (BEHNAJADY *et al.*, 2006) ;
- sur l'oxydation d'eaux résiduaires urbaines ou industrielles dans le but de diminuer la pollution carbonée (YONAR *et al.*, 2006) ou de réduire la toxicité (SCHECK et FRIMMEL, 1995).

L'ensemble de ces études montre que l'efficacité du procédé UV / H₂O₂ dépend d'un certain nombre de paramètres et en particulier de la concentration en peroxyde d'hydrogène, du pH et de l'oxygène dissous.

Le pH joue un rôle important et complexe dans le système de couplage UV/H₂O₂ (GUITONNEAU, 1988b ; TACE, 1992). En effet, le pK_a 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 :

- l'augmentation de la vitesse d'oxydation du composé organique due à l'accélération de la réaction de photolyse de HO₂⁻ ($\epsilon_{\text{HO}_2^-} = 240 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 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.

La concentration en peroxyde d'hydrogène est évidemment importante. Par exemple, pour un pH et une concentration en composé organique donnés, la vitesse d'oxydation du chloro-4 phénol augmente avec les concentrations initiales en H₂O₂ (PERA-TITUS *et al.*, 2004 ; HUGUL *et al.*, 2000).

L'oxygène dissous joue également un rôle essentiel dans le mécanisme. Les travaux de KARPEL VEL LEINER et DORE (1997) sur la photolyse de quatre acides organiques aliphatiques en présence de peroxyde d'hydrogène montrent ce rôle essentiel de l'oxygène dissous.

La présence de carbone minéral (couple HCO₃⁻/CO₃²⁻) est connue comme ayant un effet inhibiteur sur l'efficacité de dégradation des composés organiques. Par exemple, les travaux de DANESHVAR *et al.* (2007) montrent que la présence de sels minéraux (NaCl, NaHCO₃, Na₂CO₃, 1 g.L⁻¹) diminue la vitesse de dégradation du nitro-4 phénol. Ces mêmes auteurs mentionnent que l'ajout d'ion Cl⁻ conduit également à une légère diminution de la vitesse de l'abattement du nitro-4 phénol.

Enfin, la configuration des réacteurs (I₀, ℓ, V, ...) peut jouer également un rôle important, notamment la puissance de la lampe.

Au plan cinétique, quand un composé est photolysable à 254 nm, la réaction globale comprend alors deux composantes (par exemple : BRAUN *et al.*, 1986) :

$$-\frac{d[4CP]}{dt} = \left\{ -\frac{d[4CP]}{dt} \right\}_{\text{Photolyse}} + \left\{ -\frac{d[4CP]}{dt} \right\}_{\text{OH}}$$

En partant de l'hypothèse que les sous-produits n'absorbent pas à 254 nm et ne réagissent pas avec HO^o, le flux photonique absorbé et l'absorbance sont représentés par :

$$\{Ia\}_T = \{Ia\}_{4CP} + \{Ia\}_{Per} \quad \text{et} \quad A_T = A_{4CP} + A_{Per} = \epsilon_{4CP} \ell [4CP] + \epsilon_{Per} \ell [Per]$$

ce qui n'est vrai uniquement que quand t tend vers zéro.

L'équation cinétique devient alors :

$$\left\{ -\frac{d[4CP]}{dt} \right\}_{\text{Photolyse}} = \left\{ \frac{\varepsilon_{4CP}[4CP]}{\varepsilon_{4CP}[4CP] + \varepsilon_{Per}[Per]} \right\} \left\{ \Phi_{4CP} I_0 / V \right\} \left\{ 1 - e^{-2,303A_r} \right\}$$

$$\left\{ -\frac{d[4CP]}{dt} \right\}_{\text{OH}} = \left\{ \frac{\varepsilon_{Per}[Per]}{\varepsilon_{4CP}[4CP] + \varepsilon_{Per}[Per]} \right\} \left\{ \frac{(2k_{4CP}[4CP]\Phi_{Per}I_0/V)(1 - e^{-2,303A_r})}{k_{4CP}[4CP] + k_{Per}[Per] + k_{C\text{min}}[C\text{min}] + \sum k_i S_i} \right\}$$

A partir de cette équation cinétique, il est possible de constater que plusieurs paramètres jouent un rôle important comme la concentration initiale en composé organique (par exemple [4CP]), la concentration en peroxyde d'hydrogène ([Per]), la concentration en composés minéraux carbonés [C min] et autres pièges à radicaux (S_i). Selon la littérature (BRAUN *et al.*, 1986 ; GHALY *et al.*, 2001), il existerait un ratio « [Per]/[composé] » pour lequel l'élimination des polluants organiques serait optimisée.

c) Dégradation des phénols (4-CP et 4-NP) par UV / H₂O₂

Des travaux récents sur l'oxydation du chloro-4 phénol montrent qu'il est dégradé par deux voies principales : photolyse UV directe et abattement par le radical hydroxyle, avec certains paramètres qui jouent un rôle important pour atteindre les conditions optimales. Pour une puissance de lampe UV de 24 W.L⁻¹ et une concentration initiale du 4-CP de 100 mg.L⁻¹ à pH libre, le ratio optimal de H₂O₂ / 4-CP est autour de 50 (mol/mol), soit 600 mg.L⁻¹ en peroxyde d'hydrogène (DE *et al.*, 1999 ; GHALY *et al.*, 2001 ; GIMENO *et al.*, 2005). D'après ces auteurs, les principaux sous-produits de dégradation du 4-CP sont des ions chlorure (Cl⁻), l'hydroquinone et la benzoquinone. D'autres travaux émanant du laboratoire de Poitiers (DEMEUSY, 2003) ont conduit aux mêmes sous-produits avec, en plus, quelques traces de catéchol.

Pour le nitro-4 phénol, un composé non ou très peu photolysable, la voie principale de sa dégradation est l'oxydation par le radical hydroxyle. DANESHVAR *et al.* (2007) montre que le rendement d'oxydation de ce composé (en réacteur « batch ») augmente avec la puissance de la lampe et avec la concentration en H₂O₂. Ces auteurs obtiennent jusqu'à 60 % de conversion en CO₂ pour un rapport molaire H₂O₂ / 4-NP autour de 140 (mol/mol) après 150 minutes d'irradiation. Les principaux sous-produits de dégradation du 4-NP sont les ions nitrate et nitrite (GARCIA-EINSCHLAG *et al.*, 2003), l'hydroquinone et le nitro-4 catéchol (DANESHVAR *et al.*, 2007).

IV.2. Matériels et méthodes

IV.2.1. Le système d'irradiation par UV₂₅₄ et le couplage UV/H₂O₂

Les expériences d'irradiation par UV_{253,7 nm} ont été effectuées dans le type du réacteur cylindrique schématisé Figure IV.3, en verre borosilicaté entouré d'un film plastique noir. La lampe est placée dans une gaine en quartz transparent au rayonnement UV et est immergée en position axiale dans le réacteur. Le réacteur est équipé d'une double enveloppe permettant la recirculation d'eau thermostatée à 25 °C afin de maintenir constante la température de la solution à irradier. La solution est sous agitation permanente pour assurer son homogénéité dans le réacteur.

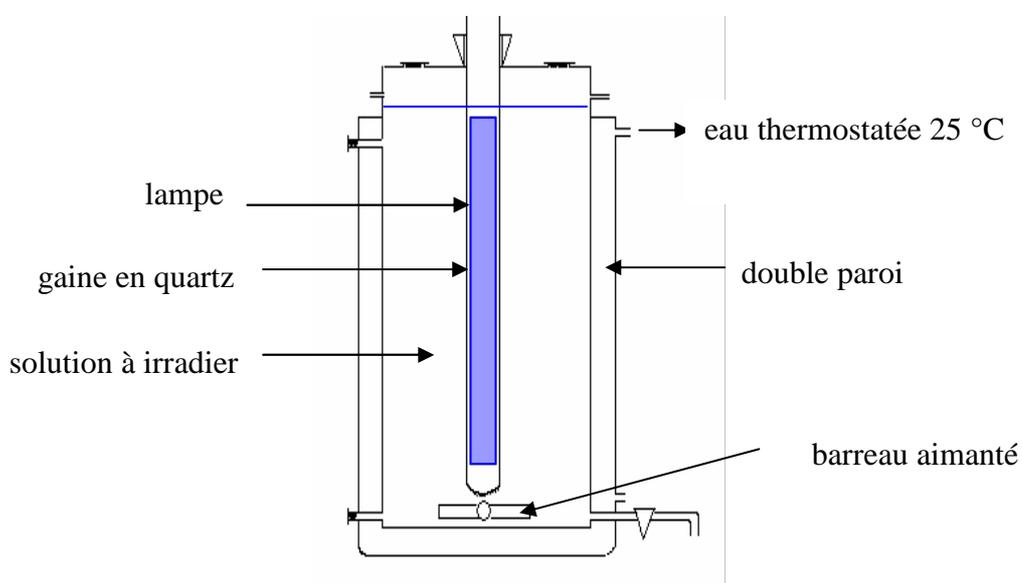
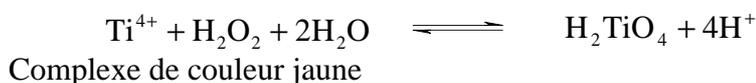


Figure IV.3 : Schéma du réacteur cylindrique (Réacteur de 5L)

Les irradiations monochromatiques ont été réalisées avec une lampe Heraeus NN 40 / 20 Philips à vapeur de mercure basse pression, d'une puissance électrique de 40 W. La lampe est allumée 30 min avant son introduction dans le réacteur.

IV.2.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène a été dosé par la méthode colorimétrique au titane (EISENBERG, 1943) selon la réaction suivante :



La méthode consiste à introduire dans des fioles de 25 mL :

- 2 mL d'une solution de $TiCl_4$ préparée dans H_2SO_4 2N (10 mL de $TiCl_4$ dans 1 L de H_2SO_4 2N),
- 2 mL d'une solution d'acide sulfurique (36 N),
- V_E mL de prise d'essai jusqu'au trait de jauge.

L'absorbance est mesurée à 410 nm dans des cuves de 1 cm ou 5 cm de trajet optique après stabilisation de la coloration (\approx 20 minutes). A partir du coefficient d'absorption molaire du complexe ($\epsilon = 695 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), déterminé par étalonnage, les concentrations en H_2O_2 dans les échantillons sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[H_2O_2] \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} = \frac{Abs \times V_T}{\epsilon \times \ell \times V_E}$$

Abs : Absorbance de l'échantillon après soustraction de la valeur du blanc,

V_T : Volume total de la fiole jaugée (mL),

V_E : Volume de la prise d'essai (mL),

ℓ : Trajet optique,

ϵ : coefficient d'absorption molaire.

IV.2.3. Autres matériel et méthodes

Les techniques analytiques ont été déjà présentées Chapitre II.

IV.3. Résultats et discussion

Dans la partie de ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus et les discussions, en commençant par la photolyse UV, puis par le couplage UV/H₂O₂, en étudiant l'effet de la concentration initiale du composé organique et de celle en peroxyde d'hydrogène (seulement pour le 4-CP dans ce dernier cas). Des approches cinétiques simplifiées sont menées dans tous les cas étudiés, de manière à évaluer l'énergie appliquée.

IV.3.1. Spectres d'absorption UV des composés étudiés

Les spectres d'absorption UV – visible des trois composés modèles ont été enregistrés à partir des solutions suivantes : [4-CP] = 66 μ M, [4-NP]= 50 μ M et [AS]= 250 μ M (Figure IV.4).

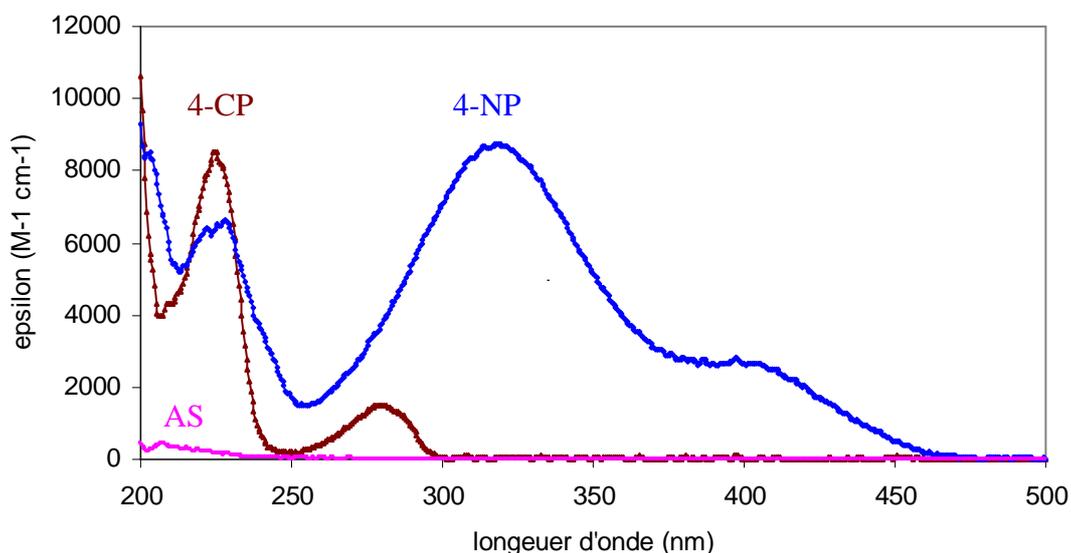


Figure IV.4 : Spectres d'absorption UV- visible des trois composés modèles étudiés ([4-CP] = 66 μ M, [4-NP]= 50 μ M et [AS]= 250 μ M, pH = 6) en solution aqueuse

Dans le tableau IV.2 sont reportées les valeurs des coefficients d'absorption molaire à 253,7 nm.

Tableau IV.2 : Valeurs des coefficients d'absorption molaire à 253,7 nm des trois composés modèles sélectionnés en solution aqueuse

Composé modèle	$\epsilon_{253,7 \text{ nm}} \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
Chloro-4 phénol	258
Nitro-4 phénol	1514
Acide succinique	32

Bien que le coefficient d'absorption du nitro-4 phénol soit supérieur à celui du chloro-4 phénol à 254 nm, sa réactivité vis-à-vis de la photolyse UV est faible (WAN *et al.*, 1994). En effet, le coefficient d'absorption d'un composé n'est pas le seul paramètre déterminant sur sa capacité de dégradation par irradiation UV, le rendement quantique du composé est également déterminant (cf. § IV.3.3).

IV.3.2. Dégradation du chloro-4 phénol (4-CP) par irradiation UV à 254 nm, à pH 6

a) Résultats

Les expérimentations de dégradation du 4-CP par photolyse UV_{254 nm} ont été réalisées à différentes concentrations initiales du composé, à pH 6. Les résultats sont présentés Figure IV.5.

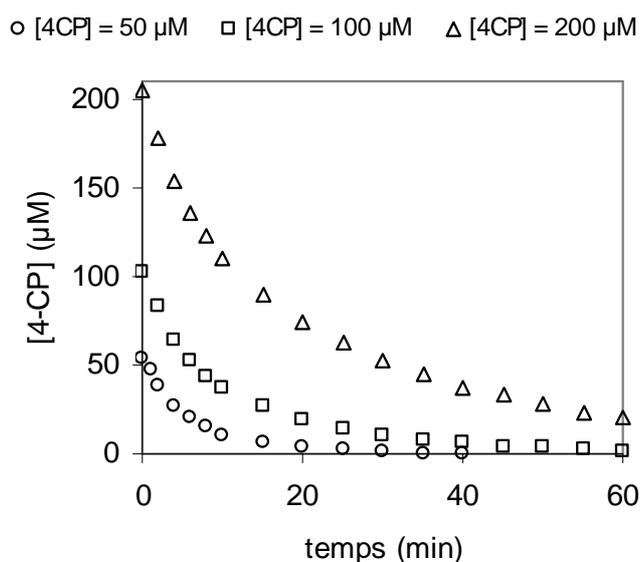


Figure IV.5 : Photolyse à 253,7 nm du 4-CP : Dégradation du 4-CP
($V_{\text{Réacteur}} = 5 \text{ L}$, $\text{pH} = 6$, 25°C , $P_{\text{lampe}} = 40 \text{ W}$)

L'augmentation de la concentration initiale en 4-CP entraîne une diminution de son abattement. Pour un temps de 20 minutes de traitement, par exemple, l'abattement réalisé avec une solution de concentration initiale de 200 μM est de 64 % alors que cette valeur passe à 93 % pour une solution de concentration initiale de 50 μM.

Il faut noter que la valeur du COT mesurée en fonction du temps d'irradiation a été trouvée relativement constante, ce qui signifie la photolyse directe à 253,7 nm du 4-CP ne conduit pas à la minéralisation de ce composé.

b) Approche cinétique

La loi de vitesse générale de photolyse du 4-CP en lumière monochromatique peut s'exprimer de la façon suivante (cf. Tableau IV.1) :

$$-\frac{d[4CP]}{dt} = \Phi I_0 (1 - e^{-2,3D}) = \Phi I_0 (1 - 10^{-2,3 \varepsilon \ell [4CP]})$$

L'intégration de cette relation conduit l'équation générale suivante :

$$\text{Ln}(10^D - 1) = \text{Ln}(10^{D_0} - 1) - 2,3 \cdot \varepsilon \cdot \ell \cdot \Phi \cdot I_0 \cdot t \quad \text{avec } D = \varepsilon \cdot \ell \cdot [4CP]_t$$

Cette loi est applicable quelle que soit la valeur de D_0 , donc de la concentration initiale en 4-CP, à condition toutefois que les intermédiaires réactionnels n'interfèrent pas. Dans les cas étudiés ici, la loi cinétique ne s'applique très correctement qu'en début de réaction (Figure IV.6, tableau IV.3).

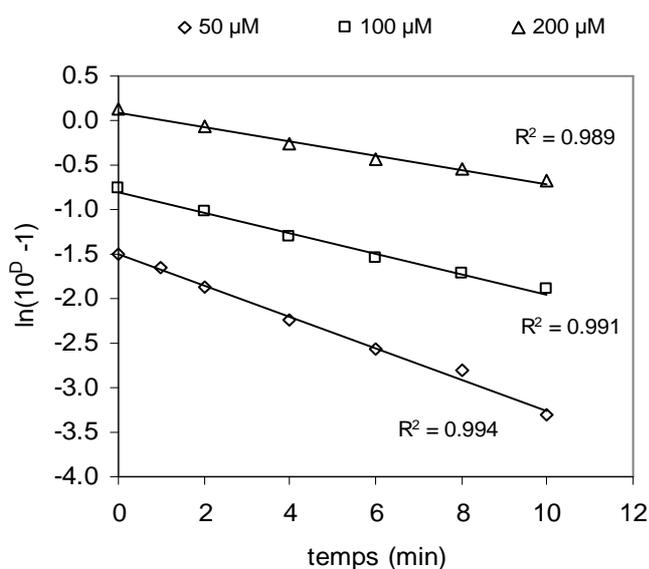


Figure IV.6 : Photolyse à 253,7 nm du 4-CP : Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale

($V_{\text{Réacteur}} = 5 \text{ L}$, $\text{pH} = 6$, 25°C , $P_{\text{lampe}} = 40 \text{ W}$)

Tableau IV.3 : Photolyse à 253,7 nm du 4-CP : Constantes cinétiques de pseudo premier ordre et rendements quantiques apparents (loi de vitesse générale)

($V_{\text{Réacteur}} = 5 \text{ L}$, $\text{pH} = 6$, 25°C , $P_{\text{lampe}} = 40 \text{ W}$)

[4-CP] (µM)	D_0	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	r^2	Φ_{app}
54,2	0,087	$17,5 \cdot 10^{-2}$	0,994	0,342
102,5	0,165	$11,4 \cdot 10^{-2}$	0,991	0,223
204,9	0,330	$8,1 \cdot 10^{-2}$	0,989	0,158

Le rendement quantique du 4-CP, tel qu'il est défini ici, ne peut être qu'apparent puisqu'il dépend de la concentration initiale en composé photolysé. Un calcul effectué sur la vitesse à l'origine des courbes de la Figure IV.5 conduit à des valeurs du rendement quantique comprises entre 0,126 et 0,139. Ces valeurs constantes sont légèrement inférieures à celles annoncées dans la littérature (i.e. 0,25 d'après Boule *et al.*, 1982)

Nous avons remarqué que l'utilisation d'une loi de vitesse simplifiée ($\ln [4\text{-CP}]_0/[4\text{-CP}] = k_{\text{app}}.t$) s'applique bien jusqu'à la disparition totale du 4-CP. Cette simple expression ne s'applique théoriquement que lorsque D_0 est inférieure à 0,02. Elle présente toutefois un intérêt pratique pour atteindre notre objectif d'évaluation de l'énergie appliquée, puisque l'échelle temps peut être convertie en énergie appliquée et que la pente devient alors une constante en kJ^{-1} qui est indépendante de la concentration initiale en 4-CP (cf. § IV.3.7).

La présentation semi-logarithmique de l'évolution de la concentration normalisée en 4-CP est donnée sur la Figure IV.7. Les droites obtenues montrent que la relation simplifiée précédente est applicable. Les valeurs de pente des droites (k_{app}) sont données tableau IV.4.

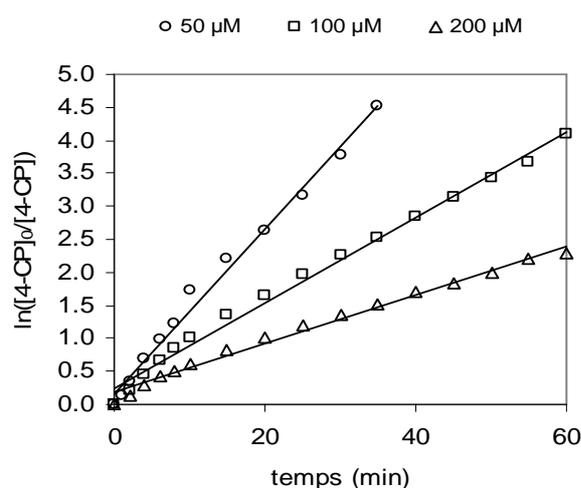


Figure IV.7 : Photolyse à 253,7 nm du 4-CP : Exploitation cinétique
($V_{\text{Réacteur}} = 5 \text{ L}$, $\text{pH} = 6$, 25°C , $P_{\text{lampe}} = 40 \text{ W}$)

Tableau IV.4 : Photolyse à 253,7 nm du 4-CP : Constantes cinétiques de pseudo premier ordre (loi de vitesse simplifiée)
($V_{\text{Réacteur}} = 5 \text{ L}$, $\text{pH} = 6$, 25°C , $P_{\text{lampe}} = 40 \text{ W}$)

Concentration (μM)	k_{app} (min^{-1})	Coefficient de corrélation r^2
54,2	$12,4 \cdot 10^{-2}$	0,991
102,5	$6,5 \cdot 10^{-2}$	0,993
204,9	$3,7 \cdot 10^{-2}$	0,988

IV.3.3. Dégradation du nitro-4 phénol (4-NP) par irradiation UV à 254 nm, à pH 6

Le nitro-4 phénol n'est pratiquement pas dégradé par photolyse $UV_{254\text{ nm}}$ dans nos conditions. Pour une concentration initiale en 4-NP de 200 μM , l'abattement observé est inférieur à 5 % après 80 minutes d'irradiation, ce qui correspond à un rendement quantique de dégradation de l'ordre de $0,2 \cdot 10^{-3}$. Ces résultats sont en accord avec la littérature, notamment WAN *et al.* (1994) qui proposent une valeur de $0,30 \cdot 10^{-3}$ et $0,17 \cdot 10^{-3}$ pour le rendement quantique de dégradation du 4-NP par UV à 254 nm, à pH 3,4 et 7,8 respectivement.

IV.3.4. Oxydation du chloro-4 phénol (4-CP) par le couplage UV_{254} / H_2O_2 , à pH 6

Le chloro-4 phénol a été utilisé pour tester l'effet du taux de peroxyde d'hydrogène appliqué.

a) Influence du taux de peroxyde d'hydrogène

La dégradation du 4-CP (à 200 μM , à pH 6) a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène ($[H_2O_2] / [4CP] = 10$ à 150 moles/mole). Les résultats sont présentés Figure IV.8.

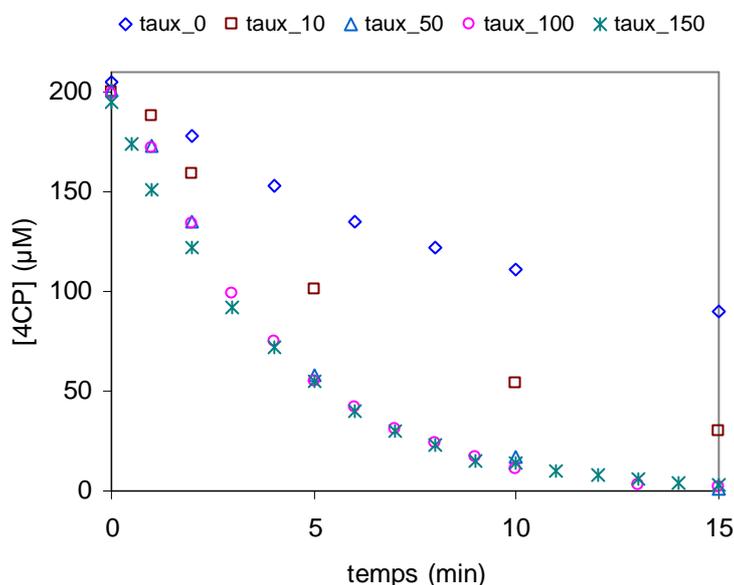


Figure IV.8 : Oxydation du 4-CP par le système UV_{254}/H_2O_2 : Effet du rapport $[H_2O_2]_0 / [4CP]_0$ sur la dégradation du 4-CP

($[4CP]_0 = 200\ \mu\text{M}$, $[H_2O_2]_0/[4CP]_0 = 0, 10, 50, 100$ et 150 moles.mole⁻¹, $V = 5\ \text{L}$, $pH = 6$, 25°C , $P_{lampe} = 40\ \text{W}$)

Ces résultats montrent que la vitesse initiale d'oxydation du 4-CP augmente lorsque le rapport molaire $[H_2O_2]_0 / [4CP]_0$ augmente, de 0 à 50 moles.mole⁻¹, puis se stabilise pour des rapports très élevés, de 50 à 150 moles.mole⁻¹. Un effet d'écran pour les fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène ne peut pas être exclu.

b) Influence de la concentration initiale en 4-CP

L'influence de la concentration initiale en 4-CP, pour un rapport constant $[H_2O_2]_0/[4CP]_0$ de 100 moles.mole⁻¹ est présentée Figure IV.9. Plus la concentration initiale du composé est importante, plus le temps d'irradiation nécessaire augmente, évidemment. Par exemple, pour un temps d'irradiation de 5 minutes, l'abattement réalisé avec une solution de concentration initiale de 309 µM est de 61 % alors que cette valeur passe à 89 % pour une solution de concentration initiale de 108 µM.

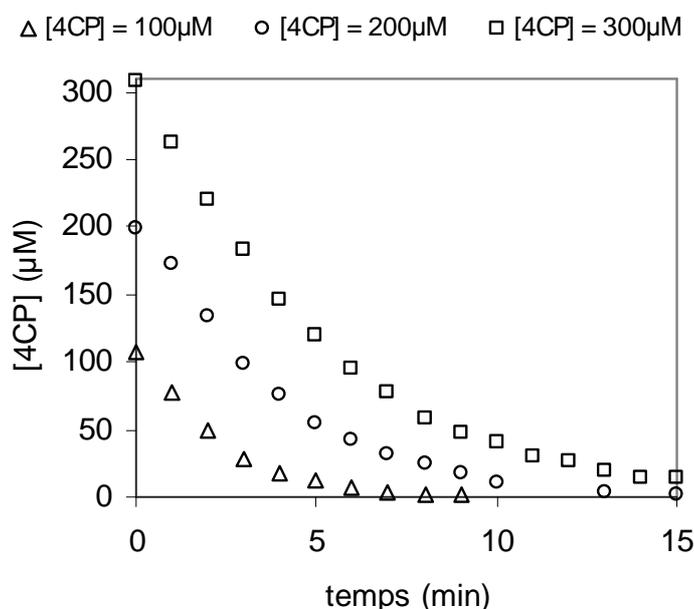


Figure IV.9 : Oxydation du 4-CP par le système UV_{254}/H_2O_2 : Effet de $[4-CP]_0$ sur la dégradation du 4-CP
 ($[4CP]_0 = 100, 200$ et $300 \mu M$, Taux $[H_2O_2]/[4CP] = 100$ moles.mole⁻¹, $V_R = 5$ L, $pH = 6$, $25^\circ C$, $P_{lampe} = 40$ W)

c) Approche cinétique

Comme montré précédemment, le 4-CP est un composé photolysable à 253,7 nm. En présence de H_2O_2 , l'équation cinétique globale comprend en fait deux composantes, la photolyse directe et la dégradation par les radicaux hydroxyle formés :

$$-\frac{d[4CP]}{dt} = \left\{ -\frac{d[4CP]}{dt} \right\}_{\text{Photolyse}} + \left\{ -\frac{d[4CP]}{dt} \right\}_{\text{OH}}$$

La photolyse à 253,7 nm peut être représentée par une loi cinétique de pseudo-premier ordre (cf. § IV.3.1).

L'oxydation par les radicaux hydroxyle est théoriquement représentée par une loi cinétique du second ordre global, mais comme la concentration en peroxyde d'hydrogène est en excès, on peut considérer la concentration à l'équilibre en radicaux OH comme une constante. Par suite l'expression cinétique de l'oxydation par les radicaux OH peut être assimilée à une loi de pseudo-premier ordre.

$$\ln \frac{[4CP]_0}{[4CP]_t} = k_{app} \cdot [OH] \cdot t \quad \text{avec } k_{app} \cdot [OH] = k_{sec.ordre} [OH] \text{ et } [OH] = Cte$$

L'équation cinétique globale devient donc :

$$\ln \frac{[4CP]_0}{[4CP]_t} = (k_{app} \cdot [OH] + k_{app.Photo}) \cdot t = k_{app.tot} \cdot t$$

L'application de cette simple loi du premier ordre aux résultats sur l'effet du ratio $[H_2O_2]_0 / [4CP]_0$ conduit à une application très correcte, comme le montre la Figure IV.10 et le tableau IV.5 ci-dessous.

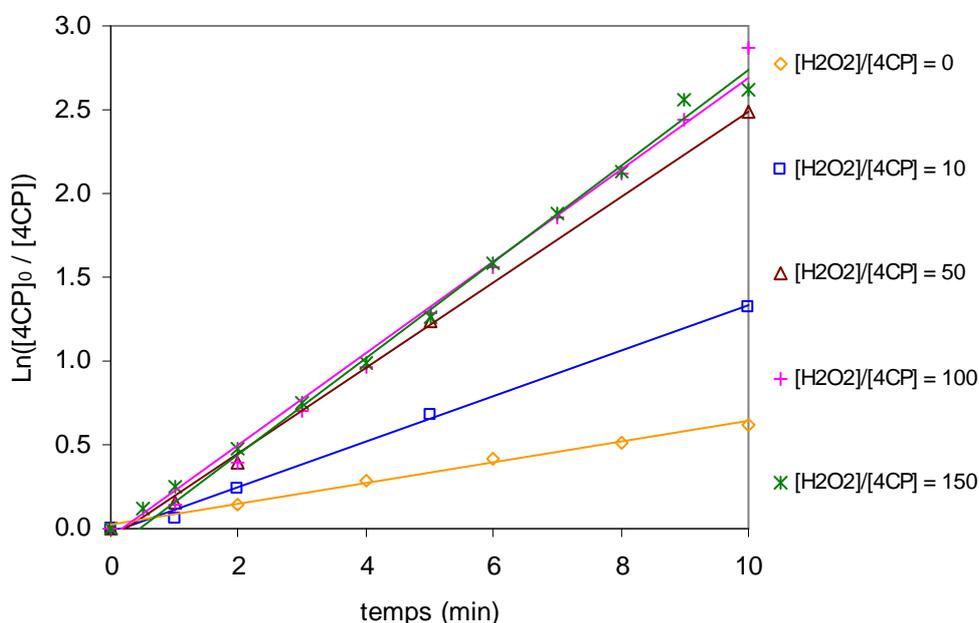


Figure IV.10 : Oxydation du 4-CP par le système UV_{254}/H_2O_2 : Effet du rapport $[H_2O_2]_0 / [4CP]_0$ - Approche cinétique
 ($[4CP]_0 = 200 \mu M$, $[H_2O_2]_0 / [4CP]_0 = 0, 10, 50, 100$ et $150 \text{ moles.mole}^{-1}$, $V_{réacteur} = 5 \text{ L}$, $pH = 6$, $25^\circ C$, $P_{lampe} = 40 \text{ W}$)

Tableau IV.5 : Oxydation du 4-CP par le système UV₂₅₄/H₂O₂ : Effet du rapport [H₂O₂]₀ / [4CP]₀ -
 Constante cinétique apparente de premier ordre
 ([4CP]₀ = 200 μM, V_{Réacteur} = 5 L, pH = 6, 25°C, P_{lampe} = 40 W

Ratio molaire [H ₂ O ₂]/[4CP]	k _{app.tot} en min ⁻¹	r ²
0	3,7 .10 ⁻²	0,989
10	13,6.10 ⁻²	0,997
50	25,6.10 ⁻²	0,998
100	28,8.10 ⁻²	0,995
150	27,3.10 ⁻²	0,996

Cette interprétation cinétique montre plus clairement que précédemment, par la valeur de la constante apparente totale, que l'effet du ratio molaire [H₂O₂]₀ / [4CP]₀ n'est plus significatif au dessus de 50 moles de peroxyde d'hydrogène par mole de 4-CP.

Une interprétation similaire des résultats sur l'effet de la concentration initiale en 4-CP (pour un ratio molaire [H₂O₂]₀ / [4CP]₀ de 100 moles/mole) conduit aux résultats de la Figure IV.11 et au tableau IV.6.

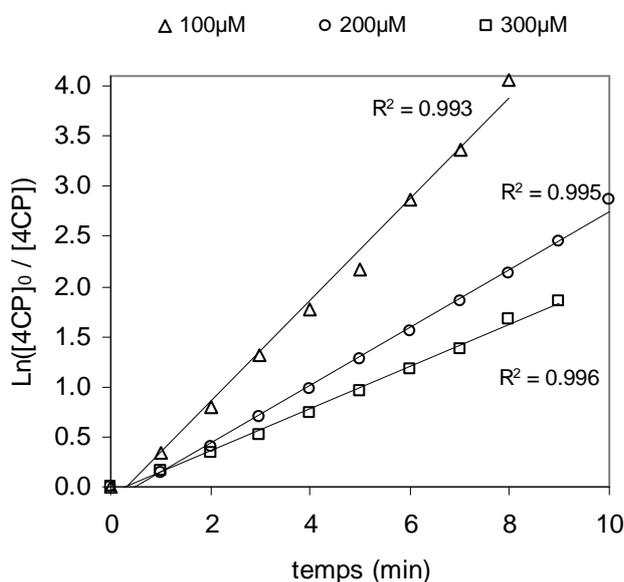


Figure IV.11 : Oxydation du 4-CP par le système UV₂₅₄/H₂O₂ : Effet de [4-CP]₀ sur la dégradation du 4-CP – Approche cinétique.
 ([4CP]₀ = 100, 200 et 300 μM, Taux [H₂O₂]/[4CP] = 100 moles.mole⁻¹, V_R = 5 L, pH = 6, 25°C, P_{lampe} = 40 W)

L'application presque parfaite de cette approche cinétique va permettre une comparaison plus aisée avec les résultats obtenus avec les autres procédés.

Tableau IV.6 : Oxydation du 4-CP par le système UV_{254}/H_2O_2 : Effet de $[4-CP]_0$ sur la dégradation du 4-CP – Constante cinétique apparente du premier ordre ($[4CP]_0 = 100, 200$ et $300 \mu M$, Taux $[H_2O_2]/[4CP] = 100 \text{ moles.mole}^{-1}$, $V_R = 5 L$, $pH = 6$, $25^\circ C$, $P_{lampe} = 40 W$)

Concentration initiale en 4-CP (μM)	k_{app} (min^{-1})	r^2
100	$50,5 \cdot 10^{-2}$	0,993
200	$28,8 \cdot 10^{-2}$	0,995
300	$21,0 \cdot 10^{-2}$	0,996

d) Evolution du carbone organique total

Le carbone organique total est un paramètre qui exprime la capacité de minéralisation ou la transformation du carbone organique en carbone minéral par le procédé étudié (le couplage UV_{254nm} / H_2O_2 , dans ce cas). Il a donc été suivi lors de certaines expérimentations précédentes (Figure IV.12).

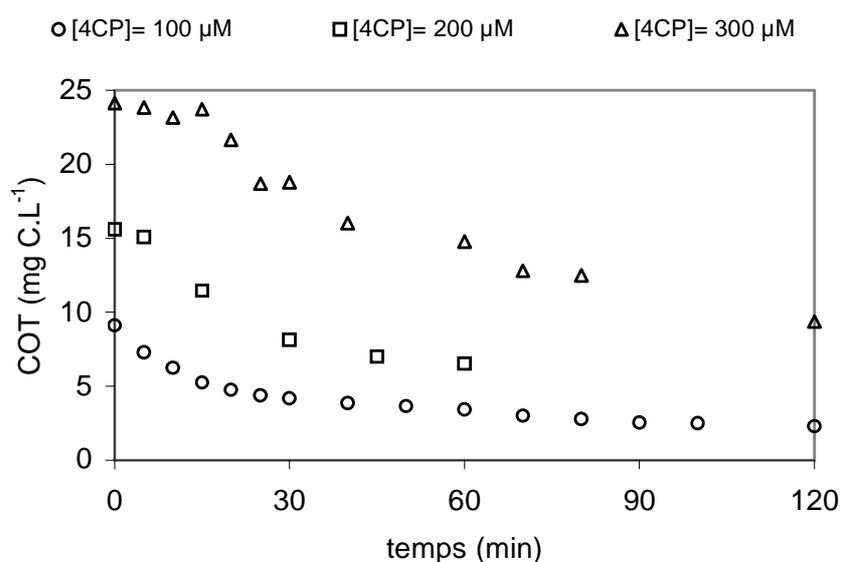


Figure IV.12 : Oxydation du 4-CP par le système UV_{254}/H_2O_2 : Effet de $[4-CP]_0$ sur la dégradation du 4-CP – Suivi du COT ($[4CP]_0 = 100, 200$ et $300 \mu M$, $[H_2O_2] / [4CP] = 100 \text{ moles.mole}^{-1}$, $V_{réacteur} = 5 L$, $pH = 6$, $25^\circ C$, $P_{lampe} = 40 W$)

Bien que la minéralisation (traduite Figure IV.12 en abattement de carbone organique) soit très significative, elle est retardée par rapport à la disparition de la molécule mère (4-CP).

La loi cinétique du pseudo premier ordre s'applique moins bien dans ce cas de suivi du COT. A titre de comparaison, pour une concentration initiale en 4-CP de $300 \mu M$, elle conduit à des valeurs de constante apparente environ 20 fois plus faibles que les valeurs de

k_{app} obtenues par suivi du 4-CP (Tableau IV.7). Ces observations sont en accord avec les données de la littérature qui précise que l'oxydation du 4-CP conduit tout d'abord à la formation d'ion chlorure, notamment par la réaction de photodissociation de la liaison C-Cl (LIPCZYNSKA-KOCHANY et BOLTON., 1991 ; BOULE *et al.*, 1982 ; GRABNER *et al.*, 1994), puis en 1,4-benzoquinone et 1,4-hydroquinone qui sont oxydées par le radical hydroxyle en acides aliphatiques et dioxyde de carbone (GONZALEZ *et al.*, 2004).

Tableau IV.7 : Oxydation du 4-CP par le système UV_{254}/H_2O_2 : Effet de $[4-CP]_0$ sur la minéralisation du 4-CP – Constante cinétique apparente du premier ordre ($[4CP]_0 = 100, 200$ et $300 \mu M$, Taux $H_2O_2/4CP = 100$ moles.mole⁻¹, $V_{Réacteur} = 5$ L, $pH = 6$, $25^\circ C$, $P_{lampe} = 40$ W)

Concentration initiale en 4-CP (μM)	$k_{app}(COT)$ (min^{-1})	R^2	Comparaison avec k_{app} ($k_{app}/k_{app}(COT)$)
100	$2,6.10^{-2}$	0,952	19
200	$1,6.10^{-2}$	0,941	18
300	$1,0.10^{-2}$	0,955	22

Evolution du peroxyde d'hydrogène

Les analyses du résiduel de peroxyde d'hydrogène au cours du temps d'irradiation n'ont pas montré une évolution significative de ce réactif, notamment pour les ratios $[H_2O_2]/[4-CP]$ supérieurs à 50 moles/mole.

IV.3.5. Oxydation du nitro-4 phénol (4-NP) par le couplage UV_{254}/H_2O_2 , à pH 6

a) Résultats sur l'abattement du 4-NP

Dans ce cas, il a été considéré que le rapport molaire $[H_2O_2]_0 / [4NP]_0$ de 100 mol.mol⁻¹, trouvé comme étant optimal dans le cas du 4-CP, est également optimal dans le cas du 4-NP. Par suite, seules quelques expérimentations ont été réalisées à différentes concentrations initiales en 4-NP (Figure IV.13).

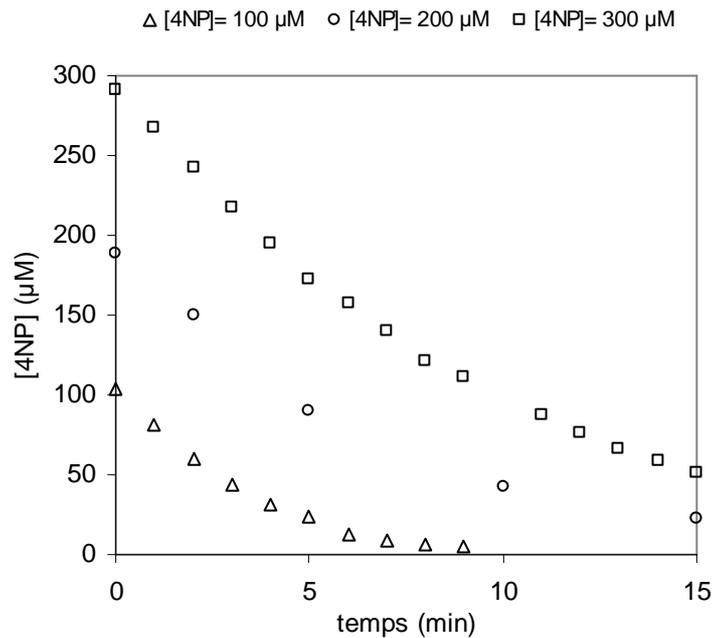


Figure IV.13 : Oxydation du 4-NP par le système UV_{254}/H_2O_2 : Effet de $[4-NP]_0$ sur la dégradation - Abattement du 4-NP
 ($[4NP]_0 = 100, 200$ et $300 \mu\text{M}$, $[H_2O_2] / [4NP]_0 = 100 \text{ moles.mole}^{-1}$, $V = 5 \text{ L}$, $pH = 6$, 25°C , $P_{lampe} = 40 \text{ W}$)

b) Approche cinétique

Puisque le nitro-4 phénol est un composé non-photolysable (WAN *et al.*, 1994 ; GARCIA- EINSCHLAG *et al.*, 2003), l'équation cinétique du pseudo-premier ordre doit donc également s'appliquer (Figure IV.14) :

$$-\frac{d[4NP]}{dt} = k_{app.OH} \cdot [4NP] \sim k_{app.tot} \cdot [4NP]$$

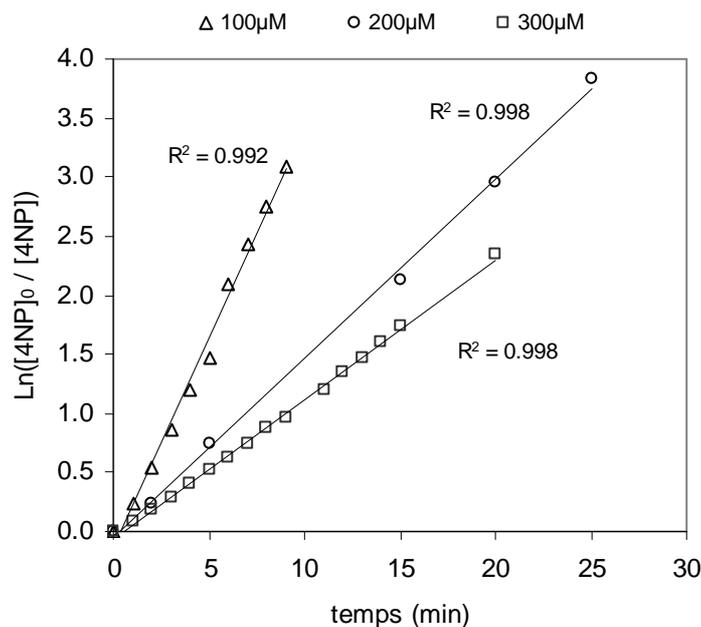


Figure IV.14 : Oxydation du 4-NP par le système UV₂₅₄/H₂O₂ : Effet de [4-NP]₀ sur la dégradation – Approche cinétique
 ([4NP]₀ = 100, 200 et 300 μM, [H₂O₂] / [4NP]₀ = 100 moles.mole⁻¹, V_{Réacteur} = 5 L, pH = 6, 25°C, P_{lampe} = 40 W)

La constante apparente de réaction k_{app} augmente lorsque la concentration initiale en nitro-4 phénol diminue (Tableau IV.8).

Tableau IV.8 : Oxydation du 4-NP par le système UV₂₅₄/H₂O₂ : Effet de [4-NP]₀ sur la dégradation - Constantes cinétiques apparentes
 ([4NP]₀ = 100, 200 et 300 μM, [H₂O₂] / [4NP]₀ = 100 moles.mole⁻¹, V_{Réacteur} = 5 L, pH = 6, 25°C, P_{lampe} = 40 W)

Concentration initiale en 4-NP (μM)	k_{app} (min ⁻¹)	r^2
100	$35,7 \cdot 10^{-2}$	0,992
200	$15,2 \cdot 10^{-2}$	0,998
300	$11,8 \cdot 10^{-2}$	0,998

c) Evolution du carbone organique total

Comme dans le cas du 4-CP, l'étude de l'évolution du carbone organique total lors de l'oxydation du 4-NP par le système UV_{254nm} / H₂O₂ a été réalisée pour trois concentrations initiales (Figure IV.15).

La dégradation du carbone organique est retardée par rapport à la dégradation du composé parent. Comme dans le cas du 4-CP, les constantes cinétiques apparentes du premier

ordre par rapport au suivi du COT sont nettement inférieures (Tableau V.9) de celles obtenues par le suivi de la dégradation du 4-NP.

Cette observation est en accord avec les données de la littérature qui précisent que le 4-NP est tout d'abord transformé par le radical OH en premiers sous-produits (ion nitrite et nitrate, nitro-catéchol, nitro-o-benzoquinone) puis en acides aliphatiques (acide oxalique et acide acétique) et en dioxyde de carbone (KAVITHA et PALANIVELU, 2005).

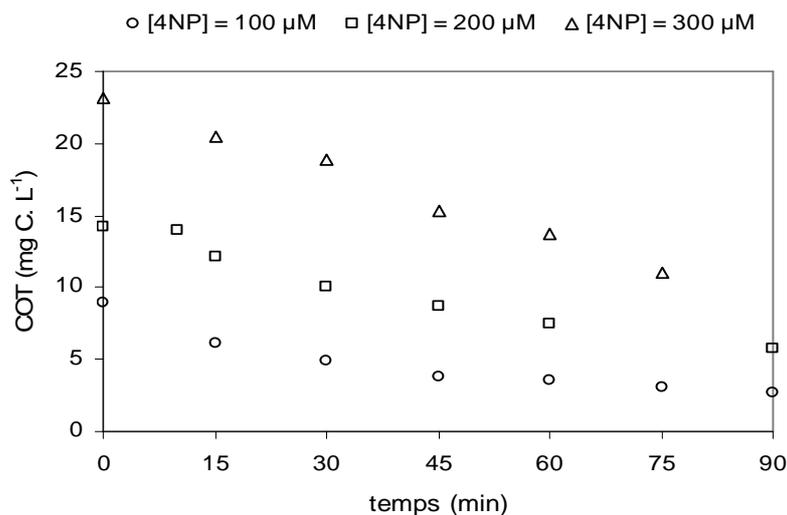


Figure IV.15 : Oxydation du 4-NP par le système UV_{254}/H_2O_2 : Effet de $[4-NP]_0$ sur la dégradation – Abattement du COT
 ($[4NP]_0 = 100, 200$ et $300 \mu M$, $[H_2O_2] / [4NP]_0 = 100 \text{ moles.mole}^{-1}$, $V = 5 L$, $pH = 6$, $25^\circ C$, $P_{lampe} = 40 W$)

Tableau IV.9 : Oxydation du 4-NP par le système UV_{254}/H_2O_2 : Effet de $[4-NP]_0$ sur l'abattement du COT
 ($[4NP]_0 = 100, 200$ et $300 \mu M$, $[H_2O_2] / [4NP]_0 = 100 \text{ moles.mole}^{-1}$, $V_{Réacteur} = 5 L$, $pH = 6$, $25^\circ C$, $P_{lampe} = 40 W$)

Concentration initiale en 4-NP (μM)	$k_{app}(COT)$ (min^{-1})	r^2	$k_{app}/k_{app.(COT)}$
100	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,950	27
200	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,985	14
300	$0,9 \cdot 10^{-2}$	0,980	13

IV.3.6. Oxydation de l'acide succinique (AS) par le couplage UV_{254} / H_2O_2 , à pH 6

L'acide succinique peut être dosé par chromatographie liquide (cf. Chapitre II), mais la présence de peroxyde d'hydrogène induit des interférences sur le dosage qui ne peuvent pas être facilement éliminées (effet de matrice). Les expérimentations suivantes ont donc été réalisées par le seul suivi du paramètre COT.

L'étude de l'évolution du carbone organique total lors de l'oxydation de l'acide succinique par le système UV_{254nm} / H₂O₂ a été réalisée pour trois concentrations initiales différentes en acide succinique (Figure IV.16). Les résultats obtenus montrent que la décomposition de l'acide succinique est effective par ce procédé d'oxydation avancé.

La même approche cinétique de pseudo-premier ordre par rapport au COT a été faite. Les résultats sont présentés Tableau IV.10.

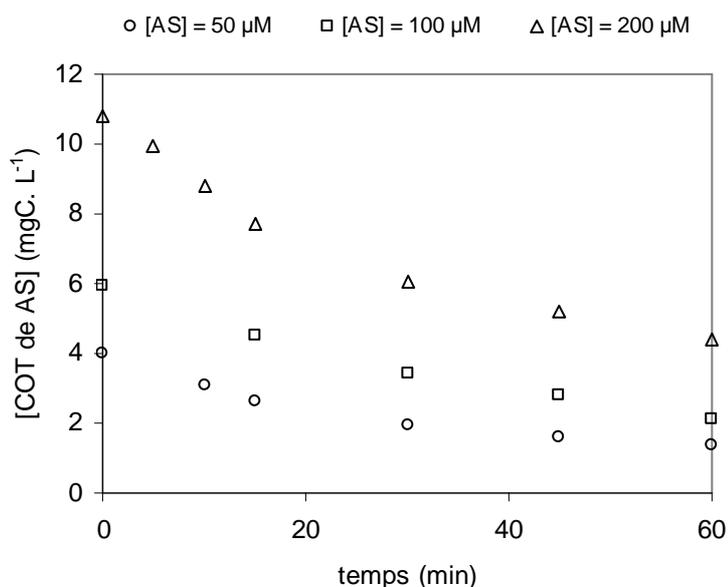


Figure IV.16 : Oxydation de AS par le système UV₂₅₄/H₂O₂ : Effet de [AS]₀ sur l'abatement du COT
 ([AS]₀ = 50 ; 100 et 200 µM, V_{réacteur} = 5 L, [H₂O₂] / [AS]₀ = 100 moles.mole⁻¹, 25°C, P_{lampe} = 40 W)

Tableau IV.10: Oxydation de AS par le système UV₂₅₄/H₂O₂ : Effet de [AS]₀ sur les constantes cinétiques d'abatement du COT
 ([AS]₀ = 50 ; 100 et 200 µM, V_{réacteur} = 5 L, [H₂O₂] / [AS]₀ = 100 moles.mole⁻¹, 25°C, P_{lampe} = 40 W)

Concentration initiale en AS (µM)	k _{app(COT)} (min ⁻¹)	r ²
100	1,8.10 ⁻²	0,964
200	1,4.10 ⁻²	0,990
300	1,51.10 ⁻²	0,976

IV.3.7. Estimation de l'énergie électrique appliquée

La puissance de la lampe UV_{254 nm} donnée par les fabricants (40W) nous conduit à estimer l'énergie électrique nécessaire pour l'irradiation le système UV_{254 nm} comme suit :

$$E_{\text{appliquée}} \text{ (en kJ)} = P_{\text{lampe}} \text{ (en kJ.min}^{-1}\text{)} \times \text{temps (en min)}$$

Ainsi, à partir des valeurs de P_{lampe} de constructeur, l'énergie appliquée par unité de temps est :

$$E = 2,4 \text{ kJ. min}^{-1}$$

On peut ainsi convertir les constantes apparentes (k_{app} en min^{-1}) déterminées ci-dessus en nouvelles constantes k' en kJ^{-1} .

$$\ln(C_0/C_t) = k' \cdot t \text{ avec } k' = k_{\text{app}} / (2,4)$$

La Figure IV.18, ci-dessous, présente la bonne application de cette nouvelle approche cinétique pour $E = 2,4 \text{ kJ.min}^{-1}$, dans le cas du 4-CP.

L'énergie appliquée spécifique (E_{as}), c'est à dire rapportée à une mole de composé initial devient égale à :

$$E_{\text{as}} = 1 / (k' \cdot C \cdot V) \text{ en } \text{kJ.mol}^{-1}$$

L'ensemble des constantes apparentes obtenues, converties en valeurs de E_{as} est récapitulé dans le tableau IV.11, pour le suivi du composé initial, et le tableau IV.12 pour le suivi du COT.

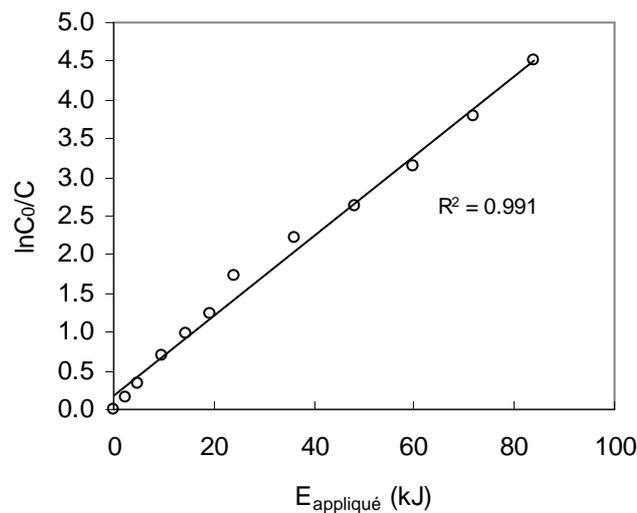


Figure IV. 18: Conversion de l'énergie du système UV en énergie appliquée dans le cas du 4-CP (5L réacteur, 50 μM de 4CP, $P_{\text{lampe}} = 40 \text{ W}$, pH6)

Tableau IV.11 : Constantes cinétiques apparentes et valeurs de l'énergie appliquée spécifique pour la dégradation des deux composés modèles à pH 6

Composé	C ₀ (μM)	k _{app} (min ⁻¹)	k' (kJ ⁻¹)	r ²	E _{as} (kJ.mole ⁻¹)
Irradiation par UV seule					
4-CP	50 μM	12,4.10 ⁻²	5,2.10 ⁻²	0,991	7,7.10 ⁴
	100 μM	6,5.10 ⁻²	2,7.10 ⁻²	0,993	7,4.10 ⁴
	200 μM	3,7.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²	0,988	6,5.10 ⁴
Couplage UV/H ₂ O ₂ (ratio [H ₂ O ₂]/ [composé] = 100 moles/mole)					
4-CP	100 μM	50,5.10 ⁻²	21,0.10 ⁻²	0,993	9,5.10 ³
	200 μM	28,8.10 ⁻²	12,0.10 ⁻²	0,995	8,3.10 ³
	300 μM	21,0.10 ⁻²	8,8.10 ⁻²	0,996	7,6.10 ³
4-NP	100 μM	35,7.10 ⁻²	14,9.10 ⁻²	0,992	1,4.10 ⁴
	200 μM	15,5.10 ⁻²	6,5.10 ⁻²	0,998	1,6.10 ⁴
	300 μM	12,3.10 ⁻²	5,1.10 ⁻²	0,998	1,3.10 ⁴
Couplage UV/H ₂ O ₂ (différents ratios [H ₂ O ₂]/ [composé], [4-CP] = 200 μM)					
Composé	[H ₂ O ₂]/[4CP]	k _{app} (min ⁻¹)	k' (kJ ⁻¹)	r ²	E _{as} (kJ.mol ⁻¹)
[4-CP] = 200 μM	0	3,7.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²	0,988	6,5.10 ⁴
	10	13,6.10 ⁻²	5,7.10 ⁻²	0,997	1,8.10 ⁴
	50	25,6.10 ⁻²	10,7.10 ⁻²	0,998	9,4.10 ³
	100	28,8.10 ⁻²	12,0.10 ⁻²	0,995	8,3.10 ³
	150	27,3.10 ⁻²	11,4.10 ⁻²	0,996	8,8.10 ³

Les données des tableaux IV.11 et IV.12 montrent :

- que l'énergie appliquée pour faire disparaître une mole des phénols étudiés est indépendante de la concentration initiale en phénols, quel que soit le procédé (photolyse UV ou couplage H₂O₂/UV) ;
- que pour le couplage H₂O₂/UV, l'énergie appliquée diminue quand le ratio H₂O₂/4-CP augmente de 0 à 50 moles/mole, puis devient constante pour des ratios supérieurs à 50 moles/mole ;
- que l'énergie nécessaire à la minéralisation d'une mole de phénol est beaucoup plus élevée (plus de 10 fois) que celle conduisant à la disparition d'une mole du même phénol ;

- que les énergies nécessaires à la minéralisation d'une mole de composé organique sont sensiblement identiques quel que soit le composé, notamment pour les plus fortes concentrations (200 et 300 μM).

Tableau IV.12 : Constantes cinétiques apparentes et valeurs de l'énergie appliquée spécifique pour la minéralisation des trois composés modèles à pH 6

composé	C_0 (μM)	k_{app} COT (min^{-1})	k' COT (kJ^{-1})	r^2	E_{as} COT ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Couplage UV/H ₂ O ₂ (ratio [H ₂ O ₂]/ [composé] = 100 moles/mole)					
4-CP	100 μM	$2,59\cdot 10^{-2}$	$1,08\cdot 10^{-2}$	0,952	$1,9\cdot 10^5$
	200 μM	$1,59\cdot 10^{-2}$	$0,66\cdot 10^{-2}$	0,941	$1,5\cdot 10^5$
	300 μM	$0,95\cdot 10^{-2}$	$0,39\cdot 10^{-2}$	0,955	$1,7\cdot 10^5$
4-NP	100 μM	$1,27\cdot 10^{-2}$	$0,53\cdot 10^{-2}$	0,950	$3,8\cdot 10^5$
	200 μM	$1,07\cdot 10^{-2}$	$0,45\cdot 10^{-2}$	0,985	$2,2\cdot 10^5$
	300 μM	$0,88\cdot 10^{-2}$	$0,37\cdot 10^{-2}$	0,980	$1,8\cdot 10^5$
AS	100 μM	$1,79\cdot 10^{-2}$	$0,75\cdot 10^{-2}$	0,964	$2,7\cdot 10^5$
	200 μM	$1,44\cdot 10^{-2}$	$0,60\cdot 10^{-2}$	0,990	$1,7\cdot 10^5$
	300 μM	$1,51\cdot 10^{-2}$	$0,63\cdot 10^{-2}$	0,976	$1,1\cdot 10^5$

IV.4. Conclusion

Parmi les composés étudiés (4-CP, 4-NP et AS), seul le chloro-4 phénol est complètement photolysé à 253, 7 nm dans nos conditions opératoires. Une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur toute la durée de la réaction, même pour des concentrations initiales importantes (200 μM). Cette loi simplifiée permet d'estimer l'énergie appliquée spécifique de dégradation du chloro-4 phénol. Le système a besoin d'environ 7.10^4 kJ pour faire disparaître une mole de 4-CP quelle que soit la concentration initiale.

Le couplage UV/H₂O₂ permet d'oxyder (faire disparaître et minéraliser) les trois composé étudiés. Le rapport [H₂O₂] / [4-CP] n'a plus d'influence au dessus de 50 moles/mole. Une loi cinétique simplifiée s'applique correctement. Elle permet d'évaluer l'énergie appliquée spécifique qui est environ 10 fois plus faible que pour la photolyse directe du chloro-4 phénol (8 à $10 \cdot 10^3$ kJ/mole). En d'autres termes, l'ajout de H₂O₂ lors de l'irradiation UV de ce composé diminue de 10 fois l'énergie appliquée spécifique. Pour le nitro-4 phénol la vitesse de dégradation par couplage UV/H₂O₂ est un peu plus lente et l'énergie appliquée spécifique environ 2 fois plus élevée.

La minéralisation des trois composés par couplage UV/H₂O₂ est environ 10 fois plus lente. Par suite l'énergie appliquée spécifique est environ 10 fois plus importante (2 à 4.10^5 kJ/mole de composé).

V. OZONATION, COUPLAGE O_3 / H_2O_2 , OZONATION CATALYTIQUE

L'ozone (O_3 , $E^{\circ} = 2,07 \text{ V}$), bien qu'étant utilisé dès le début du 20^{ème} siècle en traitement des eaux destinées à la consommation, n'a pourtant fait réellement l'objet de travaux de recherche sur les mécanismes de réaction avec les composés organiques et minéraux qu'à partir des années 60-70. Compte tenu de sa sélectivité, l'ozone peut être qualifié d'oxydant électrophile comme le montre notamment sa réactivité sur les composés aromatiques simples (DORE et LEGUBE, 1983 ; HOIGNE *et* BADER, 1983 a et b ; LEGUBE, 1983 ; LEGUBE *et al.* 1983 ; DECORET *et al.*, 1984).

Toutefois, la faible réactivité de l'ozone (et autres oxydants électrophiles) avec certains polluants organiques (composés saturés, composés chlorés, pesticides de la famille des triazines, etc.) a conduit au développement scientifique puis industriel (dans les années 80) de plusieurs procédés nouveaux à base d'ozonation. Ceux-ci ont généralement consisté à activer l'ozone, soit en augmentant le pH du milieu, soit en ajoutant du peroxyde d'hydrogène, ou encore en l'irradiant en UV à 254 nm. Dans les trois cas, le but recherché (et atteint) est la production de radicaux hydroxyle fortement oxydants (OH° , $E^0 = 2,8 \text{ V}$) et moins sélectifs.

Plus récemment (dans les années 90), un autre type d'activation de l'ozone par catalyse métallique a suscité de nombreux travaux de recherche mais qui n'ont pas encore conduit à une application industrielle notable, à l'exception de quelques cas qui restent encore isolés.

Comme dans les précédents chapitres, une brève synthèse bibliographique sur l'ozonation (seule et activée) et une description des techniques expérimentales spécifiques sont tout d'abord présentées. Les résultats sur la réactivité des trois composés cibles sont ensuite exposés et discutés, dans les cas de l'ozonation seule, du couplage ozone/peroxyde d'hydrogène et de l'ozonation catalytique (avec un catalyseur semi-industriel, fabriqué par la société TECHNAVOX). Les exploitations cinétiques sont menées par une approche similaire à celle des autres procédés étudiés. Une évaluation de l'énergie appliquée peut en être déduite pour atteindre l'objectif principal de ce travail qui est de comparer l'énergie nécessaire pour dégrader quelques composés modèles dans des conditions opératoires données.

V.1. Bibliographie

Dans ce paragraphe, nous présentons quelques données bibliographiques concernant les procédés d'oxydation à base d'ozonation, notamment par activation de l'ozone par le peroxyde d'hydrogène ainsi que par catalyse hétérogène pour dégrader les micropolluants organiques en phase aqueuse, particulièrement dans le cas des trois composés modèles choisis.

V.1.1. Ozonation

L'ozone est un gaz produit à partir de dioxygène, par décharge électrique dans l'air. L'équation globale de sa formation s'écrit (DORE, 1989)



L'énergie nécessaire à la formation d'une mole d'ozone (soit 48 g) est théoriquement égale à 142,12 kJ, mais les procédés industriels classiques permettent d'obtenir un rendement énergétique de 5 % seulement.

La solubilité de l'ozone dans l'eau dépend de sa température et de sa pression partielle ; elle est d'autant plus importante que la température est basse et que le pourcentage massique en ozone dans le gaz est élevé.

De par son fort potentiel standard d'oxydo-réduction (WEAST, 1980-1981),



l'ozone est un excellent désinfectant (même vis-à-vis des micro-organismes les plus résistants) Il constitue également un oxydant pour de nombreux composés minéraux (Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , Br^- , ClO^- , ClO_2^- , etc.) et organiques (matière organiques naturelles et micropolluants organiques) avec des constantes de vitesse parfois très élevées, surtout en milieu neutre et basique (HOIGNE *et* BADER, 1983a ; HOIGNE *et al.*, 1985).

a) Stabilité de l'ozone dans l'eau

En eau pure, l'ozone est instable. Sa décomposition résulte d'une réaction en chaîne, initiée par les ions hydroxyde, réaction qui conduit *in fine* à la formation de radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$) (Figure V.1).

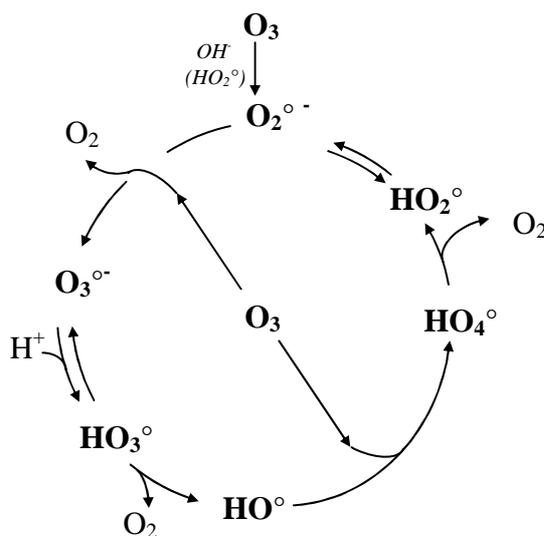


Figure V.1 : Cycle de décomposition de l’ozone dans l’eau pure
(d’après STAEHELIN et HOIGNE, 1985 et STAEHELIN et al., 1984)

L’action des ions hydroxyde (OH^-) sur l’ozone conduit à la formation du radical superoxyde ($\text{O}_2^{\circ-}$) et de son acide conjugué, le radical hydroperoxyde (HO_2°). Par réaction avec une nouvelle molécule d’ozone, ces radicaux vont donner lieu à la formation des radicaux $\text{HO}_3^\circ / \text{O}_3^{\circ-}$ qui se décomposent en libérant le radical $^\circ\text{OH}$ et du dioxygène. Les radicaux hydroxyle ainsi générés par décomposition de l’ozone dans l’eau peuvent réagir avec l’ozone pour former à nouveau les radicaux $\text{HO}_2^\circ / \text{O}_2^{\circ-}$ via les radicaux HO_4° . Les constantes cinétiques de ces réactions sont rassemblées dans le Tableau V.1 suivant.

Tableau V.1 : Constantes cinétiques des réactions intervenant dans la décomposition de l’ozone dans l’eau

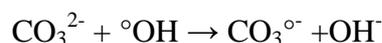
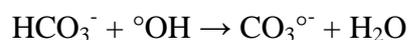
Réactions		Constantes cinétiques	Références
<i>Initiation</i> $\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^\circ$ $\text{HO}_2^\circ \rightleftharpoons \text{O}_2^{\circ-} + \text{H}^+$	pKa = 4,8	$70 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	STAEHELIN et HOIGNE, 1982
<i>Propagation</i> $\text{O}_3 + \text{O}_2^{\circ-} \rightarrow \text{O}_3^{\circ-} + \text{O}_2$ $\text{O}_3^{\circ-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HO}_3^\circ$ $\text{HO}_3^\circ \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{O}_2$ $\text{O}_3 + \text{OH}^\circ \rightleftharpoons \text{HO}_4^\circ$ $\text{HO}_4^\circ \rightarrow \text{HO}_2^\circ + \text{O}_2$	pKa= 6,15	$1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $k = 5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_{-1} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ $1,4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ $k = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($k_{-1} \ll k$) $2,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	BUHLER <i>et al.</i> , 1984 STAEHELIN <i>et al.</i> , 1984

En solution aqueuse, certains composés organiques, tels que les hydrates de carbone, peuvent réagir avec le radical hydroxyde pour produire l'ion radical superoxyde $O_2^{\circ-}$. Ce sont donc des composés « propagateurs » de la chaîne radicalaire. D'autres composés organiques piègent les radicaux hydroxyle pour ralentir la chaîne radicalaire de la décomposition de l'ozone. Ces derniers composés, dits « inhibiteurs » ou « pièges à radicaux », regroupent principalement les alcools tertiaires, dont le ter-butanol, et les ions carbonate et hydrogénocarbonate (Tableau V.2).

Tableau V.2 : Constantes cinétiques de réaction de l'ozone et des radicaux OH° sur le ter-butanol et les ions carbonate (selon HOIGNE et BADER, 1983a ; BUXTON et al., 1988)

	k_{O_3} ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_{OH° ($M^{-1}.s^{-1}$)
Ter-butanol	$\approx 0,003$	$6,0.10^8$
HCO_3^-	$\ll 0,01$	$8,5.10^6$
CO_3^{2-}	$< 0,01$	$3,9.10^8$

Il est à noter cependant, pour les ions carbonate et hydrogénocarbonate, que la réaction avec les radicaux hydroxyle conduit à la formation de radicaux carbonate eux-mêmes réactifs avec de nombreux composés organiques (NIANG-GAYE et KARPEL VEL LEITNER, 2005).



Ainsi, l'ozone dissous peut réagir avec les solutés :

- soit par réaction directe de la forme moléculaire de l'ozone,
- soit par réaction indirecte, de type radicalaire, mettant en jeu principalement les radicaux hydroxyle (Figure V.2).

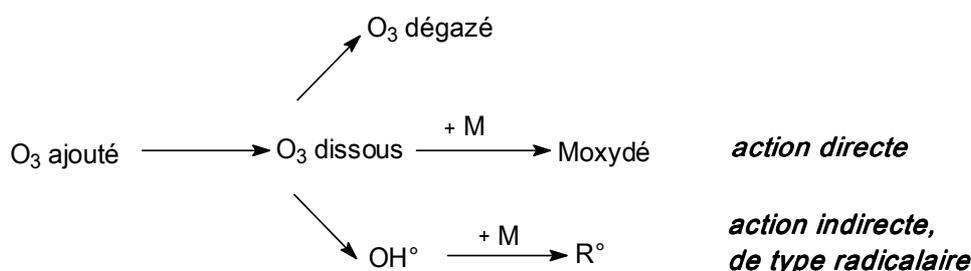


Figure V.2 : Différentes voies de réaction de l'ozone transféré en solution aqueuse (d'après HOIGNE et BADER, 1983a)

Aux valeurs de pH inférieures à 3, la présence des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ peut être négligée. L'action directe, sous forme moléculaire, est donc la voie majoritaire de réaction de l'ozone dans ce cas. Pour des valeurs de pH supérieures, si l'on souhaite étudier spécifiquement l'action de l'ozone moléculaire sur les solutés, des pièges à radicaux hydroxyle doivent être ajoutés à la solution à ozoner.

b) Réactivité de l'ozone moléculaire et du radical hydroxyle avec les composés modèles

La molécule d'ozone, composée de trois atomes d'oxygène, est un hybride de quatre formes mésomères de résonance (Figure V.3).

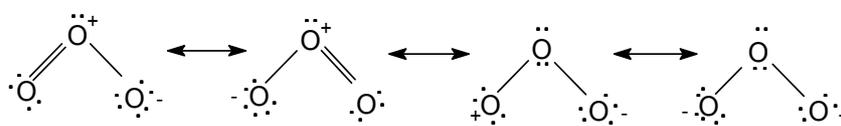


Figure V.3 : Différentes formes de résonance de la molécule d'ozone (d'après BAILEY, 1972)

D'un point de vue réactionnel, elle présente donc trois comportements différents :

- un dipôle actif engendrant des réactions de cyclo-addition 1,3-dipolaire : dans ce cas, l'ozonide formé se décompose dans l'eau pour former des composés à fonctions carbonyle et du peroxyde d'hydrogène ;
- un agent électrophile ;
- et, plus rarement, un agent nucléophile.

L'ozone réagit sélectivement avec les solutés, les vitesses de réaction dépendant fortement des groupements fonctionnels ainsi que de la protonation des molécules subissant l'attaque (cas de l'attaque électrophile) (BAILEY, 1972). La réactivité du radical hydroxyle a été présentée dans le chapitre III. A titre de comparaison, les tableaux suivants (Tableaux V.3 et V.4) présentent les constantes de vitesse d'oxydation par O_3 et HO° de plusieurs composés organiques, extraites de la littérature (CERCEK et EBERT, 1968 ; HOIGNE et BADER, 1983 a et b ; CABELLI et BIELSKI, 1985 ; STAFFORD *et al.*, 1994).

Tableau V.3 : Constantes de vitesse du second ordre de réaction de l'ozone moléculaire et du radical hydroxyle avec quelques composés organiques (non aromatiques)

Composé	k_{O_3} en $M^{-1}s^{-1}$	k_{OH^\bullet} ($\times 10^{-8}$) en $M^{-1}s^{-1}$
Acide formique	5	1,3
Ion formate	100	3,2
Acide acétique	$\leq 3 \cdot 10^{-5}$	$\approx 0,2$
Ion acétate	$\leq 3 \cdot 10^{-5}$	$\approx 0,85$
Acide oxalique	ND	0,014
Ion oxalate	$< 0,04$	0,077
Acide maléique	ND	> 10
Ion maléate	$\approx 5 \cdot 10^3$	-
Acide oléique	$1 \cdot 10^6$	-
Acide succinique	$3 \cdot 10^{-2}$	3,1
Ion succinate	$3 \cdot 10^{-2}$	3,1
Méthanol	$\approx 0,02$	9,7
Formaldéhyde	0,1	10
Ethanol	$\approx 0,5$	19
Acétaldéhyde	1,5	73
Glyoxal	-	66
Dichlorométhane	$< 0,1$	$\approx 0,6$
Chloroforme	$< 0,1$	$\approx 0,1$
Tétrachlorure de carbone	$\ll 0,1$	$\ll 0,0001$
Dichloro 1,2 éthylène (trans)	$5,7 \cdot 10^3$	60
Trichloroéthylène	17	40
Tétrachloroéthylène	$\leq 0,1$	26

Tableau V.4 : Constantes de vitesse du second ordre de réaction de l'ozone moléculaire et du radical hydroxyle avec quelques composés aromatiques monosubstitués

Composé aromatique	Substituant	k_{O_3} en $M^{-1}s^{-1}$	k_{OH^\bullet} ($\times 10^{-9}$) en $M^{-1}s^{-1}$
Benzène	- H	2	7,8
Phénol	- OH	1300	14
Aniline	- NH ₂	$9 \cdot 10^7$	15
Anisole	- OCH ₃	290	5,4
Toluène	- CH ₃	14	3
Ethylbenzène	- CH ₂ CH ₃	14	7,5
Acétanilide	- NH ₂ CH ₃	ND	5,2
Acide benzoïque	- COOH	ND	4,3
Ion benzoate	- COO ⁻	1,2	5,9
Benzaldéhyde	- CHO	2,5	4,4
Acétophénone	- C(O)CH ₃	ND	5,9
Nitrobenzène	- NO ₂	0,09	3,9
Benzonitrile	- CN	ND	4,4
Benzamide	- CONH ₂	ND	3,4
Ion benzènesulfonate	- SO ₃ ⁻	0,23	4,7
Chlorobenzène	- Cl	0,75	5,5
Fluorobenzène	- F	ND	10
Chloro-4 phénol	- Cl et OH	600	9,3
Choro-4 phénolate	- Cl et O⁻	$0,6 \times 10^9$	-
Nitro-4 phénol	- NO₂ et OH	< 50	3,8
Nitro-4 phénolate	- NO₂ et O⁻	16×10^6	-

c) Action de l'ozone sur les composés phénoliques (de type 4-CP et 4-NP)

L'attaque électrophile de l'ozone constitue, en série aromatique, le mécanisme initial le plus probable. Cette attaque conduit à une hydroxylation, suivie le plus souvent de la formation de composés quinoniques ou pseudo-quinoniques. L'ouverture du cycle aromatique se produit alors probablement par cycloaddition 1,3-dipolaire avec formation de composés aliphatiques porteurs de fonction carbonyles et carboxyles. Dans le cas du phénol, le mécanisme d'ozonation est représenté dans la Figure V.4.

Dans le cas de l'ozonation du chloro-4 phénol, KUO et HUANG (1995) précisent que la molécule d'ozone réagit par attaque électrophile selon trois voies (Figure V.5). L'ozone attaque en position ortho ou méta pour former le catéchol, ou peut couper la liaison C-Cl, avant l'ouverture du cycle aromatique pour former des acides aliphatiques, comme l'acide oxalique.

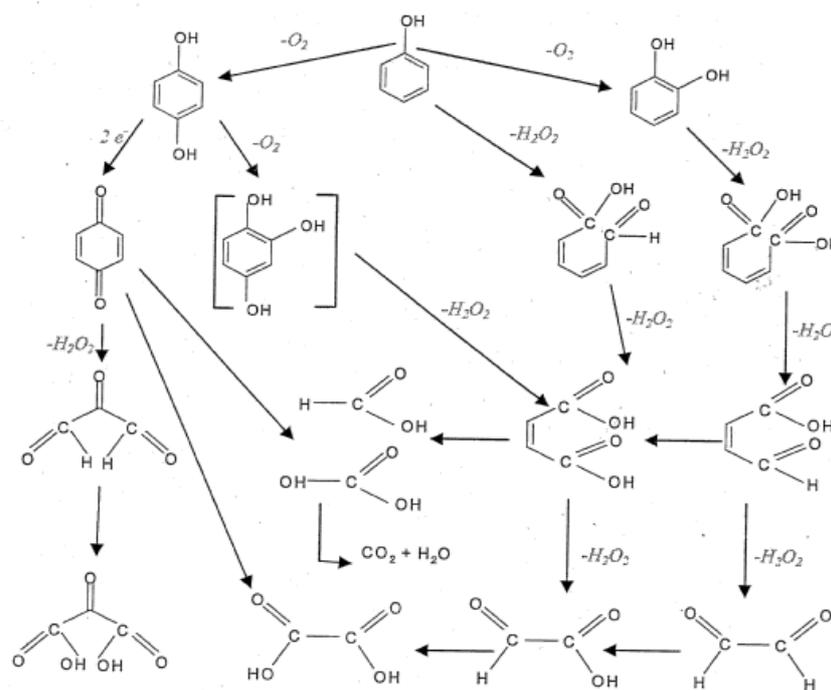


Figure V.4 : Mécanisme d'ozonation du phénol
(EISENHAUER, 1971 ; LEGUBE, 1983 ; DORE, 1989)

(100 M⁻¹s⁻¹ à pH 8, d'après HOIGNE et BADER, 1983b). L'acide succinique ne réagit pas avec l'ozone seul (Tableau V.3) (LEGUBE et KARPEL VEL LEITNER, 1999).

e) Pouvoir de minéralisation de l'ozone

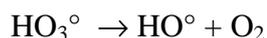
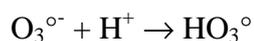
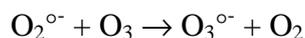
La minéralisation des composés organiques par ozonation seule est généralement limitée à quelques pourcents ou dizaines de pourcents. Par suite, certains procédés d'oxydation avancés à base d'ozone sont étudiés depuis trois décennies (comme les couplages O₃/H₂O₂ et UV/O₃,) et d'autres plus récemment, comme l'ozonation catalytique. Le but de ces procédés est d'augmenter la formation des radicaux hydroxyles et/ou de convertir les composés organiques en dioxyde de carbone. Parmi ces procédés, le couplage ozone / peroxyde d'hydrogène et l'ozonation catalytique sont testés dans ce travail.

V.1.2. Ozonation activée par addition de peroxyde d'hydrogène (O₃/H₂O₂)

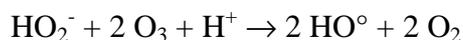
La combinaison du peroxyde d'hydrogène avec l'ozone permet d'accélérer la décomposition de l'ozone en espèces radicalaires, très réactives et peu sélectives et, ainsi, de favoriser la voie d'oxydation indirecte de l'ozone sur les composés organiques. Dans une première partie, nous présentons le principe du procédé O₃/H₂O₂, puis quelques données bibliographiques sur l'application de ce procédé pour oxyder des polluants organiques, en particulier les trois composés modèles étudiés (4-CP, 4-NP et AS).

a) Principe

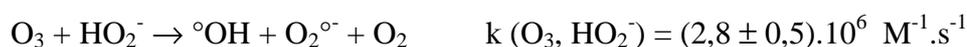
D'après STAEHELIN et HOIGNE (1982), l'initiation du mécanisme radicalaire d'oxydation conduisant à la décomposition de l'ozone peut être obtenue par attaque de l'ozone sur l'anion hydroperoxyde HO₂⁻, selon les réactions suivantes :



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



Pour des valeurs faibles de pH, la molécule de H_2O_2 n'est pas dissociée (HACHENSPILL *et al.*, 1958) et réagit lentement avec l'ozone. Quand le pH augmente, la concentration en anion HO_2^- augmente dans le milieu. A partir d'un pH de 5, la vitesse de décomposition de l'ozone est nettement accélérée en présence de peroxyde d'hydrogène, comme le montrent les constantes de vitesse ci-dessous (selon WEEKS et RABANI, 1966) :



La décomposition de l'ozone par l'anion hydroperoxyde peut donc intervenir pour de très faibles concentrations en H_2O_2 étant donnée la valeur élevée de cette dernière constante cinétique. L'ensemble du mécanisme radicalaire de décomposition de l'ozone par le peroxyde d'hydrogène proposé par STAEHELIN et HOIGNE (1982) est représenté Figure V.7.

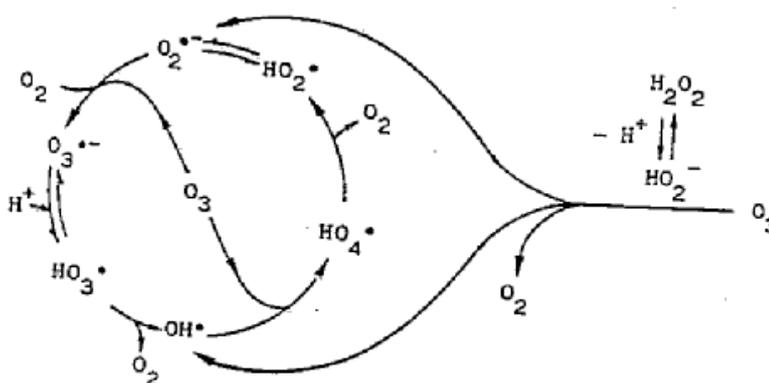


Figure V.7 : Mécanisme de décomposition de l'ozone par les ions hydroperoxyde HO_2^- en eau pure

b) Dégradation des composés organiques par le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

En présence simultanée d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, le composé micropolluant organique (M) pourra donc être oxydé soit par la réaction directe de l'ozone moléculaire, soit par les radicaux hydroxyle formés.

La réactivité du radical hydroxyle a été décrite chapitre III. Les tableaux V.3 et V.4 (ci-dessus) présentent les constantes de vitesse de réaction du radical hydroxyle sur quelques composés organiques, dont celles concernant les composés étudiés (4-CP, 4-NP et AS).

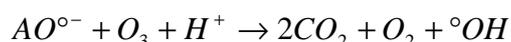
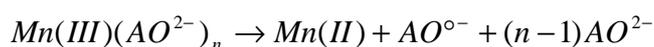
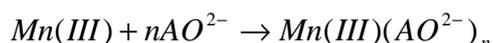
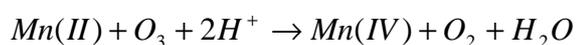
V.1.3. Ozonation catalytique

L'ozonation catalytique est décrite comme une technologie d'oxydation avancée. C'est en effet très récemment que des processus d'ozonation catalysée par les métaux de transition ont été étudiés pour la dégradation des composés organiques. Selon la littérature, l'ozonation catalytique a été classée en deux groupes : l'activation d'ozone par les métaux en solution (catalyse homogène) et l'ozonation catalytique hétérogène en présence d'oxydes métalliques ou de métaux supportés.

a) Activation d'ozone par les métaux en solution :

Les travaux de recherche de HEWES et DAVINSON (1972) montrent que la présence des métaux comme Fe(II), Mn(II), ou Co(II) dans la solution pendant l'ozonation permet d'augmenter la minéralisation des matières organiques, par comparaison avec l'ozonation seule. Par ailleurs la présence de sulfate de zinc ou de cuivre, de nitrate d'argent et de trioxyde de chrome a été démontrée, par ABDO *et al.* (1988), comme apportant une efficacité supplémentaire lors du blanchiment des effluents de teinturerie par ozonation. Plus récemment, certaines investigations conduites par GRACIA *et al.* (1996 et 1998) montrent que la présence de manganèse ou d'argent pendant l'ozonation conduit à une augmentation de l'efficacité de l'ozonation d'acide humique.

ANDREOZZI *et al.* (1992) constatent que la présence de Mn(II) accélère l'oxydation de l'acide oxalique en milieu acide. Pourtant NOWELL *et* HOIGNE (1987) montrent qu'aucune production de radicaux hydroxyle ne peut être directement dérivée de l'ozonation d'un métal de transition. Ces auteurs proposent que l'oxydation catalysée par Mn(II) procéderait par la formation d'un complexe entre l'acide oxalique et Mn(III), formant un produit intermédiaire qui pourrait être alors plus facilement oxydé par l'ozone selon le schéma suivant :



b) Ozonation catalytique hétérogène

Parmi les premiers auteurs ayant travaillé sur ce sujet, AL-HAYEK *et al.* (1989) constatent que l'ozonation du phénol en présence de catalyseur de type de Fe(III)/Al₂O₃ mène à une croissance significative de dégradation en carbone organique total (COT) par rapport l'ozonation seule. Ces auteurs proposent une formation de radicaux libres actifs ou une augmentation de nombre de sites nucléophiles sur les molécules adsorbées.

Plus récemment, BHAT et GUROL (1995) étudient l'ozonation du chlorobenzène en présence de goethite et constatent que l'ozonation catalytique est plus efficace que l'ozonation seule.

NAYDENOV et MEHANDJIEV (1992) puis THOMPSON *et al.* (1995) observent respectivement une minéralisation du benzène et du 1,4-dioxane par ozonation en présence de MnO₂.

ANDREOZZI *et al.* (1996) rapportent une amélioration significative de l'ozonation d'acide oxalique à pH acide, par la présence de MnO₂.

MA et GRAHAM (1997) montrent que MnO₂ formé *in situ* par ozonation (en présence de Mn(II)) conduit à un degré d'oxydation beaucoup plus grand de l'atrazine que l'ozonation seule. Ces derniers auteurs ont attribué ces résultats à la génération d'espèces intermédiaires fortement oxydantes.

PINES *et al.* (1994) constatent que la combinaison O₃/metal-TiO₂ est particulièrement intéressante pour oxyder des composés hydrophiles (biodégradables). Cependant, l'efficacité s'avère faible pour les composés hydrophobes.

Quelques travaux sur le couplage de l'ozonation avec la photocatalyse (TiO₂) ont mis en évidence une efficacité significative de ce système catalytique sur différents composés de type acide aliphatique saturé (MAS *et al.*, 2005 ; MARCI *et al.*, 2008).

BELTRAN *et al.* (2002) montrent que l'acide oxalique est éliminé par ozonation en présence d'oxyde de titane de type anatase en poudre.

VOLK *et al.* (1997) étudiant l'oxydation d'acide fulvique par O₃, O₃/H₂O₂ et O₃/TiO₂ mentionnent que l'ozonation catalytique induit une plus petite formation de carbone organique biodégradable (CODB) qu'avec les deux autres procédés. Ces auteurs déduisent que les acides carboxyliques (sous-produits d'ozonation bien connus) pourraient être oxydés de préférence par ozonation catalytique.

KARPEL VEL LEINER *et al.* (1999) étudient l'oxydation de plusieurs composés organiques (acide salicylique, peptides et substances humiques extraits d'eau naturelle) par ozonation catalytique dans un réacteur de type batch. Les catalyseurs à base de Cu supportés sur trois types d'oxyde métallique (Al₂O₃ à 300 m²/g dopée avec 10 % de Cu ; anatase TiO₂

dopée avec 5 % de Cu et attapulgite (Clay) à 59 m²/g dopée avec 5 % de Cu). Les résultats montrent indéniablement un abattement en COT plus important en ozonation catalytique avec parfois une part importante due à l'adsorption (Figure V.8).

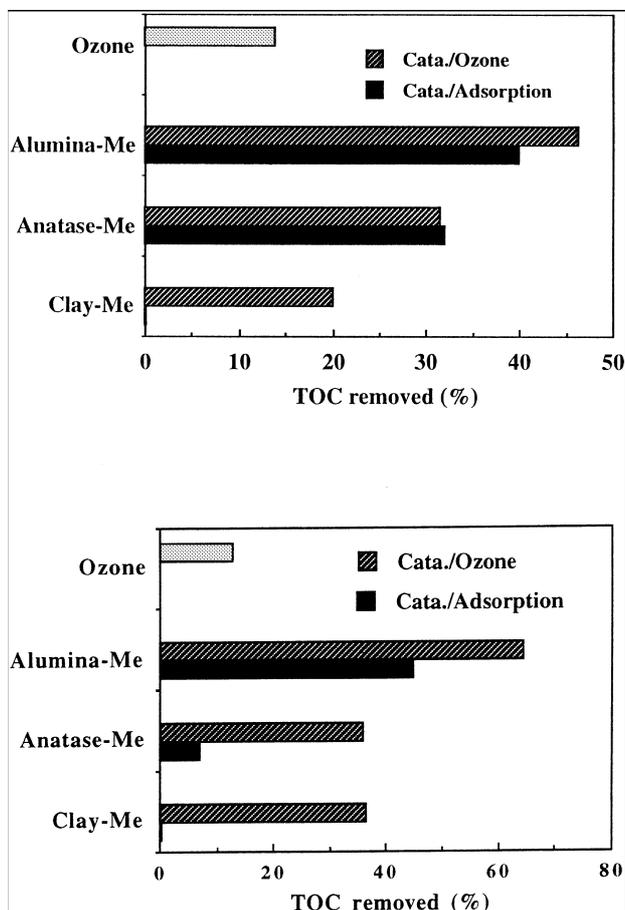


Figure V.8 : Abattement en COT de l'acide humique (haut) et de l'acide salicylique (bas) par ozonation seule et ozonation catalytique en comparaison avec l'adsorption sur catalyseur. (selon LEGUBE et KARPEL VEL LEITNER, 1999)

([composé organique] = 2,5-3 mg C.L⁻¹ ; 250 mg.L⁻¹ de CaCO₃, pH = 7,2 ; taux de 2,2-2,5 mg O₃/mg TOC ; Catalyseur Cu/Al₂O₃ ; TiO₂ et attapulgite)

La mise au point d'un catalyseur à base de Ruthénium (KARPEL VEL LEITNER *et al.*, 2000) supporté sur un oxyde de cérium (CeO₂, 200 m²/g), avec différents procédés de fabrication (DELANOE *et al.*, 2001), constitue une étape de progression probablement significative pour le développement de l'ozonation catalytique. En effet, ce catalyseur permet pour la première fois de minéraliser totalement des composés réfractaires à l'ozonation seule, comme l'acide succinique et des chloroacides (exemple de résultats Figure V.9).

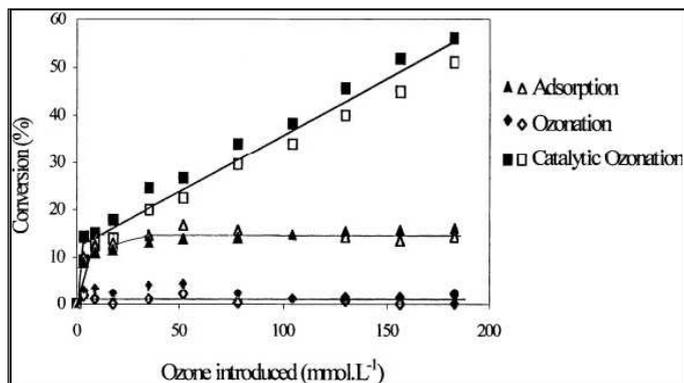


Figure V.9 : Comparaison de l'efficacité de l'ozonation seule avec l'ozonation catalytique et l'adsorption sur le support dans le cas de l'acide succinique.
 (selon LEGUBE et KARPEL VEL LEITNER, 1999)
 ($[O_3]=100\text{ mM}$, $[AS]=1\text{ mM}$, $Ru/CeO_2 = 200\text{ mg}$, $pH=3,4$, Catalyseur fabrication par l'acide échange).

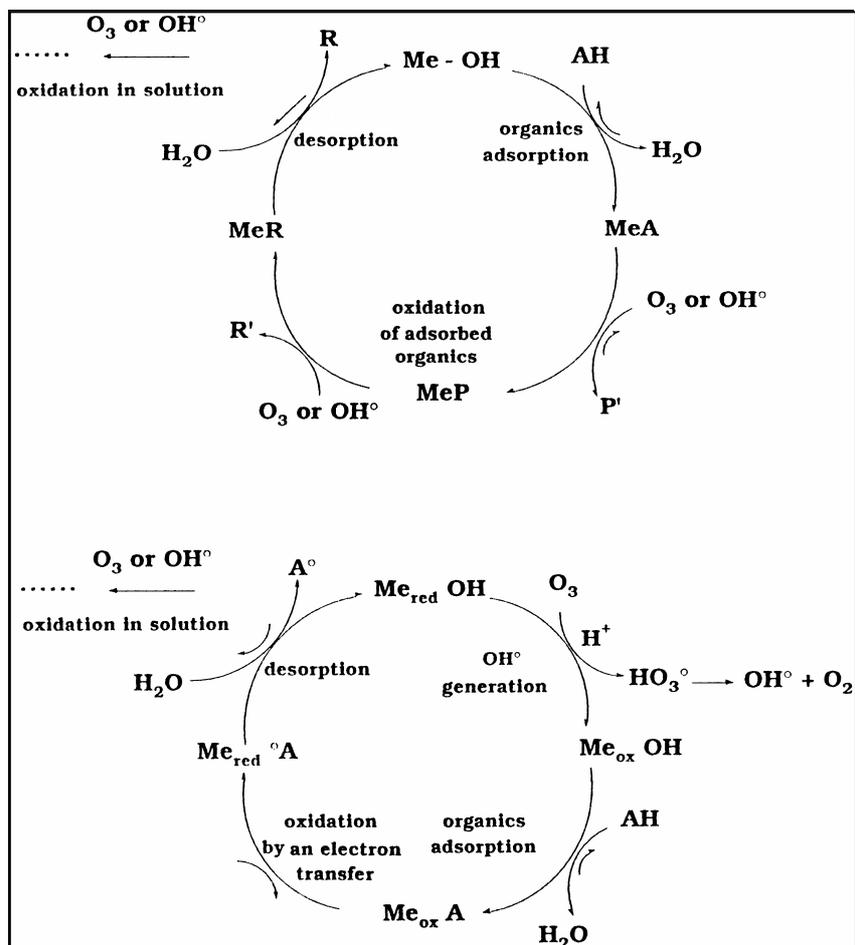


Figure V.10 : Schéma de deux voies possibles de l'ozonation catalytique.
 (selon LEGUBE et KARPEL VEL LEITNER, 1999)

Deux schémas réactionnels d'ozonation catalytique sont proposés par LEGUBE et KARPEL VEL LEITNER (1999) (Figure V.10) :

- L'hypothèse de base du premier mécanisme d'ozonation catalytique est que le catalyseur joue essentiellement un rôle d'adsorbant, l'ozone et le radical hydroxyle étant les espèces oxydantes. Les micropolluants symbolisés par AH sur la Figure V.10 (comme par exemple l'acide succinique) seraient adsorbés rapidement sur les sites hydroxylés du catalyseur ($\equiv \text{Me-OH}$) pour former un complexe de surface ($\equiv \text{Me-A}$). Ce phénomène de formation de complexe de surface est bien décrit dans la littérature (ex. : STUMM *et al.*, 2000). Le complexe est ensuite oxydé à la surface du catalyseur où la concentration d'ozone et/ou de radical hydroxyle serait beaucoup plus importante qu'au sein de la phase aqueuse. L'oxydation conduirait alors à un ou plusieurs sous-produits adsorbés ($\equiv \text{Me-P}$ et $\equiv \text{Me-R}$) et sous-produits finaux désorbés au sein de la phase aqueuse (P' et R'), dont le dioxyde de carbone.
- Dans le second mécanisme d'ozonation catalytique, l'hypothèse supplémentaire est que le catalyseur peut réagir, d'une part, avec l'ozone, et d'autre part, avec le micropolluant adsorbé. La première étape consisterait en l'oxydation des sites métalliques du catalyseur par l'ozone ($\equiv \text{Me}_{\text{red}} \rightarrow \equiv \text{Me}_{\text{ox}}$), conduisant simultanément à la formation de radicaux hydroxyle, par un mécanisme comparable à celui de l'action de O_3 sur Fe(II) pour former des radicaux hydroxyle (NOWELL et HOIGNE, 1987). Les micropolluants s'adsorbent alors sur le catalyseur oxydé ($\equiv \text{Me}_{\text{ox}}\text{A}$) (et non pas sur le catalyseur réduit) pour être oxydés par transfert d'électrons ($\equiv \text{Me}_{\text{ox}}\text{A} \leftrightarrow \equiv \text{Me}_{\text{red}}\text{A}^\circ$). Les espèces radicalaires A° seraient ensuite facilement désorbées du catalyseur pour continuer à être oxydées au sein de la phase aqueuse par l'ozone ou le radical hydroxyle.

Bien que ce procédé ait fait l'objet de nombreux travaux appliqués (conduisant notamment à la création d'une micro-entreprise à Poitiers), certaines interrogations demeurent sur le plan fondamental, comme le mécanisme de réaction de l'ozone avec le catalyseur, les entités oxydantes produites et l'identification et la quantification des sous-produits d'oxydation dans la solution et sur la surface de catalyseur. L'influence de certains paramètres expérimentaux, la durée de vie du catalyseur et le coût de fonctionnement d'un tel système sont aujourd'hui mieux connus mais restent encore confidentiels.

Citons également les travaux de QU *et al.* (2007) qui montrent que la présence de charbon actif en fibre (CAF) pendant l'ozonation améliore la dégradation du phénol en solution, avec une forte élimination du COT. Cette augmentation de l'efficacité peut être évidemment liée à la capacité d'adsorption du CAF. Les résultats de ces auteurs montrent également que le CAF peut être régénéré par le système oxydant.

V.2. Matériels et méthodes

V.2.1. Systèmes d'ozonation

Les expériences d'ozonation, couplage O_3/H_2O_2 et ozonation catalytique ont été effectuées dans un réacteur de type semi-continu qui se compose des éléments suivants (Figure V.11) :

- le réacteur proprement dit en verre borosilicaté de 1,2 L muni d'un système d'agitation ;
- l'ozoneur (Trailigaz) muni d'une mesure de flux gazeux et d'un destructeur thermique de l'ozone dans les événements ;
- le système de mesure de la production d'ozone en entrée, en $g O_3.h^{-1}$ (débitmètre et mesure de la concentration en ozone dans le gaz par la méthode iodométrique) ;
- le système de mesure de l'ozone dans les événements, en $g O_3.h^{-1}$ (débitmètre et mesure de la concentration par la méthode iodométrique) ;
- le système de prélèvement d'échantillon aqueux.

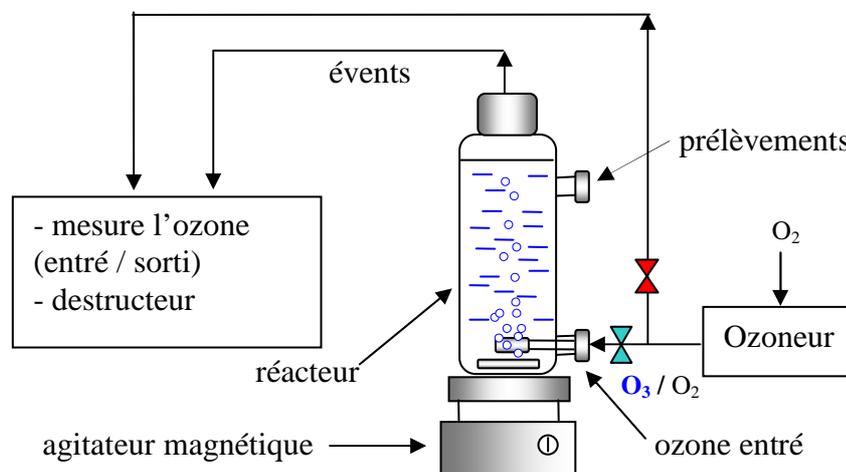


Figure V.11 : Le système d'ozonation et d'ozonation catalytique de type réacteur semi-continu

L'ozoneur est mis en route 15 minutes avant de commencer la réaction. Le flux d'ozone en entrée est mesuré en début et en fin d'expérimentation. La concentration en ozone dissous dans l'eau et le flux d'ozone dans les événements sont mesurés en fonction du temps

pendant toute la réaction. Les prélèvements sont effectués en fonction du temps pour être analysés par CLHP et COT.

V.2.2. Solutions et protocole expérimental

Toutes les expériences sont effectuées à partir de solutions préparées dans l'eau ultra-pure (Milli Q, résistivité de 18 M Ω /cm, COD < 0,1 mg C/L), tamponnée à pH 6 avec un mélange NaH₂PO₄ / Na₂HPO₄ (I = 2,5 10⁻³ M). Les solutions en composés organiques (4-CP, 4-NP et AS) sont choisies très supérieures à celles utilisées dans les autres procédés d'oxydation avancés (500 μ M, 1 mM, 2mM et 3 mM), car les réactions sont tellement rapides que le choix de plus faibles concentrations initiales entraînerait des erreurs trop importantes sur les mesures d'ozone (temps de mesure trop courts).

a) Ozonation seule

Les expériences d'ozonation sont réalisées dans le réacteur de type semi-continu de 1,2 L. Les solutions tamponnées de chaque composé modèle commencent à être ozonées seulement après que la concentration en ozone dans le gaz soit stabilisée. Des prélèvements sont réalisés en fonction du temps pour les mesures d'ozone en sortie, d'ozone dissous dans la solution et de la concentration en composé organique (par CLHP et COT).

c) Couplage O₃/H₂O₂

Le système de couplage O₃/H₂O₂ est réalisé dans le réacteur semi-continu de 1,2 L. Le peroxyde d'hydrogène est ajouté en une seule fois (10 moles/mole de composé organique) dans la solution initiale de composé organique avant l'introduction de l'ozone gazeux. Les prélèvements sont réalisés en fonction du temps, comme précédemment.

c) Ozonation catalytique

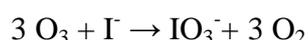
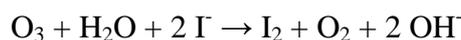
L'ozonation catalytique est effectuée dans le réacteur semi-continu de 1,2 L. Le catalyseur en poudre « TAO₃-Technavox » (comparable à celui décrit dans le § V.1.3. ci-dessus) est ajouté en une seule fois (0,8 g.L⁻¹) dans la solution initiale de composé organique avant l'introduction de l'ozone gazeux. Les prélèvements sont réalisés en fonction du temps, comme précédemment ; chacun étant filtré sur membrane 0,45 μ m avant l'analyse.

d) Méthodes analytiques spécifiques

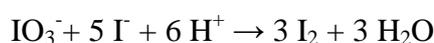
Dosage de l'ozone en phase gazeuse

L'ozone gazeux est mesuré par iodométrie, selon la méthode préconisée par l'association IOA Standardisation Committee (1987). Cette méthode consiste :

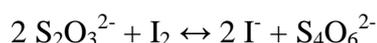
- à faire barboter pendant un temps t donné, le mélange oxygène / ozone dans une solution d'iodure de potassium à 20 g.L^{-1} tamponnée à pH neutre par des phosphates ($7,3 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et $3,5 \text{ g.L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$). L'ozone, ainsi transféré en phase aqueuse, oxyde les ions iodure en ions iodate et en iode.



- puis à réduire les ions iodate en iode par ajout de 5 mL de H_2SO_4 à 4,5 M



- et finalement, à doser l'iode formé par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 M en présence de thiodène.



Le débit d'ozone gaz est calculé à partir de la réaction suivante :

$$Q (\text{O}_3) (\text{en mg.min}^{-1}) = \frac{24 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{t}$$

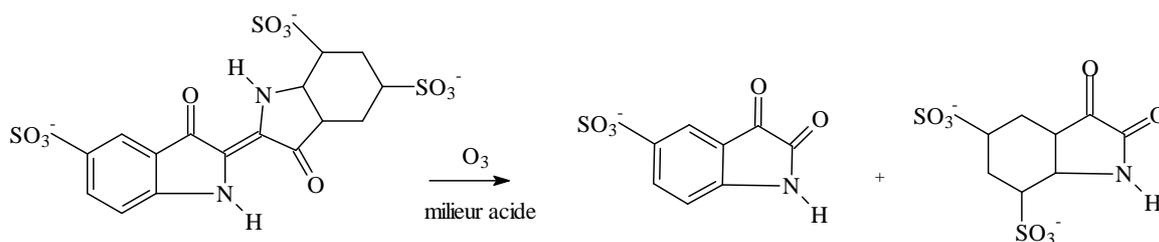
avec t , le temps de barbotage en minutes

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, la concentration de la solution de thiosulfate de sodium utilisée (mol.L^{-1})

$V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$, le volume de thiosulfate de sodium versé (en mL)

Dosage de l'ozone en solution aqueuse

La mesure de l'ozone dissous est réalisée selon la méthode spectrométrique au Carmin Indigo Trisulfonate (BADER et HOIGNE, 1982). Cette méthode repose sur la réaction rapide et sélective de la molécule d'ozone sur la double liaison C=C du carmin indigo.



Le carmin indigo possédant un fort coefficient d'absorption molaire à 600 nm ($20\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et ses dérivés de scission absorbant peu à cette longueur d'onde, sa réaction avec l'ozone se traduit par un abattement d'absorbance de 0,42 par mg d'ozone par litre et par cm (BADER et HOIGNE, 1982).

Suivant la concentration en ozone dissous attendue, différents volumes de réactifs et d'échantillon peuvent être utilisés. Cependant, quels que soient les volumes utilisés, un même protocole est employé :

- un volume V_c d'une solution de carmin indigo trisulfonate à 10^{-4} M (obtenue par dilution d'une solution mère de concentration 10^{-3} M dans un tampon phosphate composé de $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaH_2PO_4 anhydre et de $7\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3PO_4) est tout d'abord introduit dans une fiole jaugée de volume V_T ;
- un volume V_e d'échantillon à doser est ensuite ajouté ;
- enfin, après un temps de contact de 10 minutes dans l'obscurité, l'absorbance de la solution à 600 nm est mesurée en cuve de 1 cm à l'aide d'un spectromètre UV – visible SAFAS.

Ainsi, à partir de la différence d'absorbance $\Delta_{\text{absorbance}}$ entre la solution obtenue et un blanc de réactif préparé en remplaçant l'échantillon à doser par de l'eau MilliQ, la concentration en ozone dissous de l'échantillon est déterminée à partir de la relation suivante :

$$[\text{O}_3] \text{ (en mg}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{V_T \Delta_{\text{absorbance}}}{0,42 V_e}$$

Dans ces conditions, la limite de détection de la méthode est de $2\cdot 10^{-7}$ M.

Dosage du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse

Le peroxyde d'hydrogène a été dosé par la méthode colorimétrique au titane (EISENBERG, 1943) selon la réaction suivante :



La méthode consiste à introduire dans des fioles de 25 mL :

- 2 mL d'une solution de TiCl_4 préparée dans H_2SO_4 2N (10 mL de TiCl_4 dans 1 L de H_2SO_4 2N),
- 2 mL d'une solution d'acide sulfurique (36 N),
- V_E volume de la prise d'essai jusqu'au trait de jauge.

La densité optique est mesurée à 410 nm dans des cuves de 1 cm ou 5 cm de trajet optique après stabilisation de la coloration (≈ 20 minutes). A partir du coefficient d'absorption molaire du complexe ($\epsilon = 695 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) déterminé par étalonnage, les concentrations en H_2O_2 dans les échantillons sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{\text{Abs} \times V_T}{\epsilon \times \ell \times V_E}$$

avec Abs : Absorbance de l'échantillon après soustraction de la valeur du blanc,

V_T : Volume totale de la fiole jaugée (mL),

V_E : Volume de la prise d'essai (mL),

ℓ : Trajet optique,

ϵ : coefficient d'absorption molaire.

V.2.3. Autres matériels et méthodes

Les autres méthodes analytiques (HPLC, COT notamment) ont été précisées dans le chapitre II.

V.3. Résultats et discussion

Dans cette partie sont présentés et discutés les résultats obtenus sur la dégradation des trois composés modèles sélectionnés, par les procédés à base d'ozonation.

L'ozonation de solutions de chloro-4 phénol et de nitro-4 phénol, à trois concentrations initiales différentes, est tout d'abord présentée, ainsi qu'une étude de l'ozonation de l'acide succinique pour une seule concentration initiale. Les travaux sur la dégradation des deux phénols par le couplage de O_3/H_2O_2 sont ensuite exposés (pour une seule concentration initiale), suivis par quelques études de dégradation des deux phénols et de l'acide succinique par le procédé d'ozonation catalytique (pour une seule concentration initiale). Enfin, une estimation de l'énergie consommée par les différents procédés d'oxydation est présentée à la fin de cette partie.

V.3.1. Etude de la dégradation du chloro-4 phénol (4-CP) par ozonation à pH 6

L'étude de l'effet de la concentration initiale en 4-CP sur sa dégradation par ozonation à pH légèrement acide a été réalisée dans les conditions décrites ci-dessus, en réacteur semi-continu.

a) Résultats

Les résultats sur la diminution de la concentration en 4-CP, en fonction du temps d'introduction constante de gaz ozoné (à 1,2 gramme d'ozone par heure, soit 25 millimoles par heure), sont présentés dans la Figure V.12 :

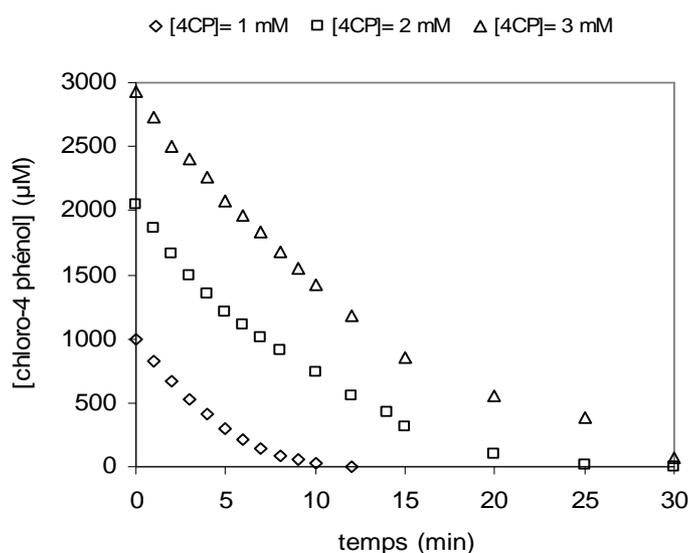


Figure V.12 : Ozonation du 4-CP en réacteur semi-continu : Dégradation du 4-CP
($V_{\text{Réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[4CP]_0 = 1 \text{ mM}$, 2 mM et 3 mM , $pH = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 1,2 \text{ g.h}^{-1}$)

Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration initiale en 4-CP entraîne (évidemment) une nette diminution de son abattement, pour un même temps d'ozonation. Par exemple, pour un temps de 5 minutes, l'abattement réalisé avec une solution de concentration initiale de 3 mM est de 29 % alors qu'il est de 70 % pour une solution de concentration initiale trois fois plus faible.

Les quantités d'ozone appliqué et d'ozone consommé ont également été déterminées en fonction du temps.

L'ozone appliqué correspond à la quantité cumulée d'ozone envoyé dans le réacteur et dont le tracé en fonction du temps est une droite (Figure V.13).

L'ozone consommé, tel que défini ci-dessous, est généralement une droite en début de réaction qui suit la droite de l'ozone appliqué, puis s'infléchit en fin de réaction pour devenir horizontale quand la consommation est nulle (exemple Figure V.13).

$$O_3 \text{ consommé} = O_3 \text{ appliqué} - (O_3 \text{ résiduel évents} + O_3 \text{ résiduel dissous})$$

Autrement dit, tout l'ozone appliqué est consommé en début de réaction (pour environ 50% d'avancement de la réaction).

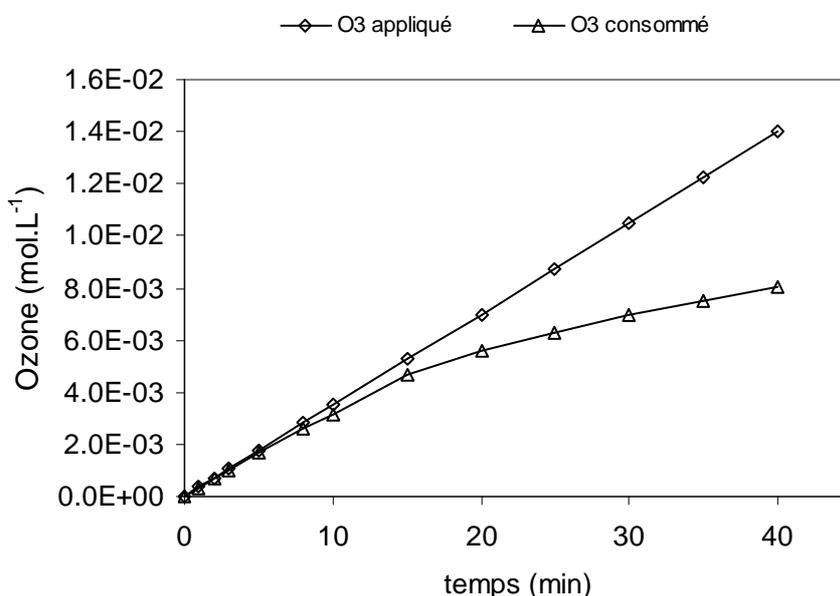


Figure V.13 : Ozonation du 4-CP en réacteur semi-continu : Ozone appliqué et ozone consommé
 ($V_{\text{Réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[4CP]_0 = 2 \text{ mM}$, $pH = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}$)

La conversion du 4-CP en CO_2 ne commence que lorsque le 4-CP est totalement disparu (à partir d'un temps d'environ 20 minutes). Cette conversion reste toutefois limitée.

C_L , concentration d'ozone dissous à chaque temps t (kg/m^3)

V volume du réacteur de transfert (m^3)

a , surface spécifique d'échange (m^2/m^3)

La loi de vitesse la plus communément reconnue pour la réaction chimique de l'ozone avec les composés organiques en milieu aqueux est du second ordre global, premier ordre partiel par rapport à l'ozone et premier ordre partiel par rapport au composé M. La stœchiométrie est dans ce cas toujours (ou presque toujours) considérée comme étant égale à 1 mole d'ozone par mole de composé M (cf. § V.1.1.).

Dans un système avec transfert d'ozone, comme celui utilisé dans cette étude, quand le composé M est très réactif, on peut faire l'hypothèse que le transfert de l'ozone est cinétiquement limitant. Dans le cas du 4-CP, la constante de vitesse de la première étape de la réaction d'ozonation proprement dite est extrêmement grande, $k_{\text{tot}} \sim 3,8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à pH 6 (lu sur la courbe de la Figure V.6 du § V.1.1.). Par suite, dès qu'une molécule d'ozone transfère dans la phase liquide, elle est immédiatement consommée par le 4-CP tant que la concentration en solution de ce dernier est suffisante. Le suivi de la concentration en 4-CP correspond donc au suivi de l'ozone transféré (même si la réaction chimique accélère le transfert comme c'est le cas ici). Une approche cinétique en premier ordre par rapport au composé M et d'ordre partiel zéro par rapport à l'ozone est donc théoriquement applicable ($\text{Ln [4-CP]} \text{ vs } t$). Toutefois la constante obtenue n'est qu'apparente et ce n'est ni la constante de vitesse absolue de la première étape de la réaction chimique, ni la constante de transfert.

C'est cette démarche cinétique de pseudo-premier ordre qui a été suivie dans nos travaux sur l'ozonation, puisque la constante de pseudo-premier ordre obtenue présente (comme dans le cas des autres procédés étudiés) la possibilité d'évaluer la consommation énergétique des réactions. La méthode présente toutefois l'inconvénient majeur de devoir travailler nécessairement à partir de « fortes » concentrations en 4-CP (pour éviter les temps trop courts de réaction). De plus, quand la concentration en composé M devient trop faible, le premier ordre peut ne plus s'appliquer correctement à cause, d'une part, du ralentissement de la réaction initiale, et d'autre part, des réactions secondaires (généralement plus lentes) entrant en compétition.

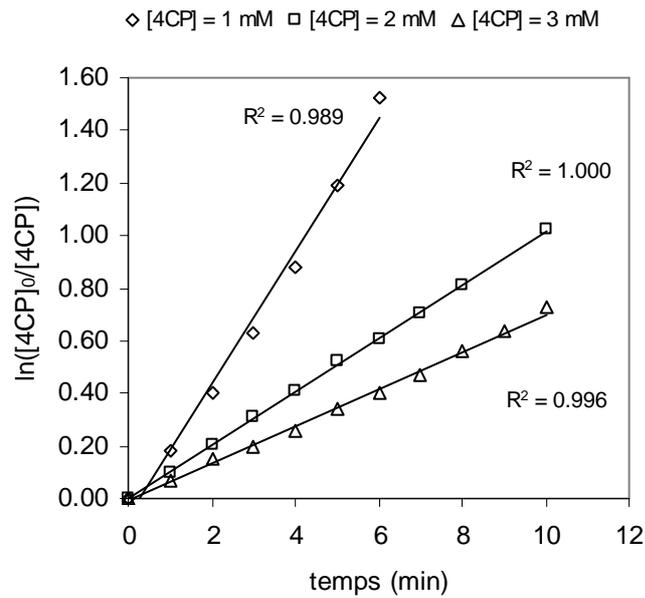


Figure V.15 : Exploitation cinétique de l’ozonation du 4-CP en réacteur semi-continu
 ($V_{\text{réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[4\text{CP}]_0 = 1 \text{ mM}$, 2 mM et 3 mM , $\text{pH} = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 1,2 \text{ g.h}^{-1}$)

La Figure V.15 montre une très bonne, voire excellente application du premier ordre jusqu’à environ 70 % de disparition du 4-CP. Pour des avancements supérieurs de réaction, la loi de pseudo-premier ordre ne s’applique plus. Les constantes cinétiques apparentes pour les trois concentrations de 4-CP étudiées sont reportées dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : Constantes cinétiques apparentes de dégradation du chloro-4 phénol par ozonation à pH 6

($V_{\text{réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[4\text{CP}]_0 = 1 \text{ mM}$, 2 mM et 3 mM , $\text{pH} = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 1,2 \text{ g.h}^{-1}$)

[chloro-4 phénol] ₀	k_{app} (min^{-1})	r^2
1 mM	$25,3 \cdot 10^{-2}$	0,989
2 mM	$10,2 \cdot 10^{-2}$	0,999
3 mM	$7,1 \cdot 10^{-2}$	0,996

Dans l’objectif de cette étude, la variable importante n’est pas le temps d’ozonation mais la quantité d’ozone appliqué ou la quantité d’ozone consommé, qui peut être ensuite transformée en énergie appliquée ou consommée. Comme la consommation d’ozone est proportionnelle au temps d’ozonation en début de réaction, il n’est donc pas étonnant de pouvoir vérifier que $\text{Ln}(C_0/C)$ est une fonction linéaire de l’ozone consommé, donc de l’énergie consommée (exemple Figure V.16).

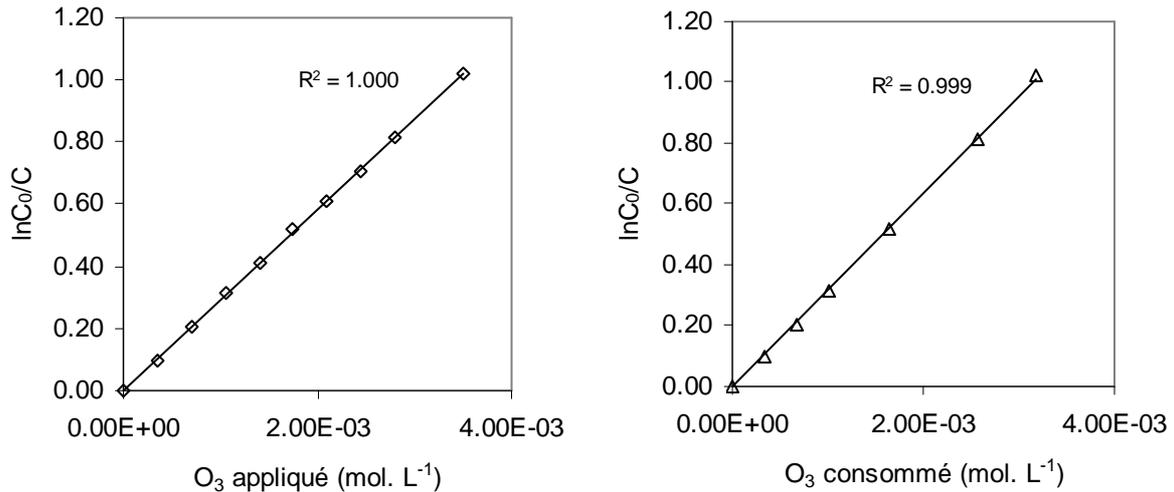


Figure V.16 : Exploitation cinétique de l'ozonation du 4-CP en réacteur semi-continu en fonction de l'ozone appliqué et l'ozone consommé
 ($V_{\text{Réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[4\text{CP}]_0 = 2 \text{ mM}$, $\text{pH} = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 1,2 \text{ g.h}^{-1}$)

V.3.2. Etude de la dégradation du nitro-4 phénol (4-NP) par ozonation à pH 6

La même étude a été réalisée à partir de plusieurs solutions de nitro-4 phénol, à pH légèrement acide dans les conditions décrites ci-dessus, en réacteur semi-continu.

a) Résultats

Les résultats sur l'influence de la concentration initiale du nitro-4 phénol sur sa dégradation sont présentés dans la Figure V.17.

Comme dans le cas du 4-CP, ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration initiale en 4-NP entraîne une nette diminution de son abattement. La réaction est légèrement, mais significativement, moins rapide que pour le 4-CP.

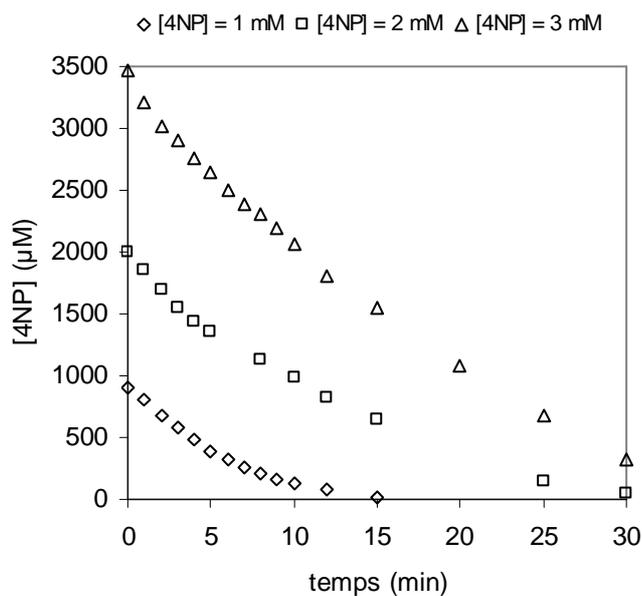


Figure V.17 : Ozonation du 4-NP en réacteur semi-continu : Dégradation du 4-NP
 ($V_{\text{Réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[4\text{-NP}]_0 = 1 \text{ mM}$, 2 mM et 3 mM , $\text{pH} = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 1,2 \text{ g.h}^{-1}$)

Les quantités d’ozone appliqué et d’ozone consommé ont également été déterminées en fonction du temps (exemple Figure V.18)

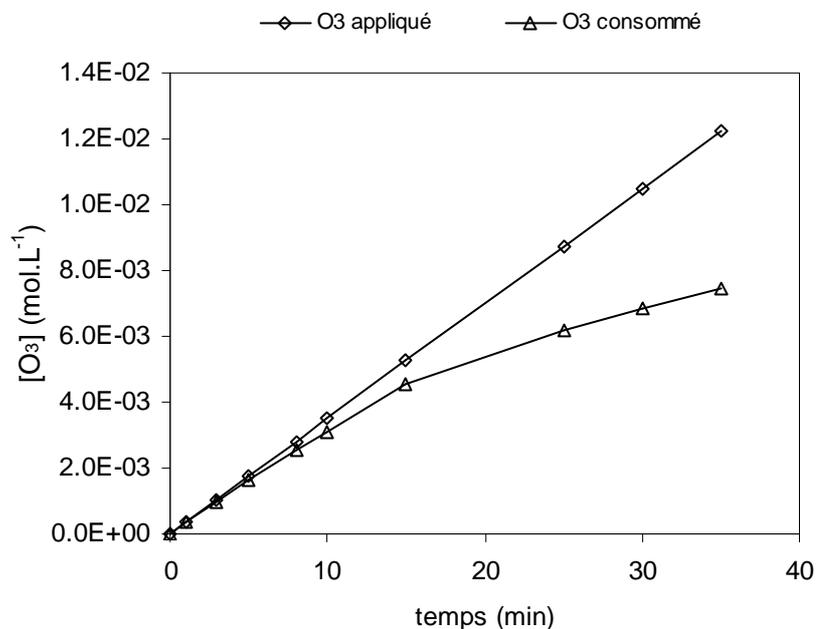


Figure V.18 : Ozonation du 4-NP en réacteur semi-continu : Ozone appliqué et ozone consommé
 ($V_{\text{Réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[4\text{-NP}]_0 = 2 \text{ mM}$, $\text{pH} = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 1,2 \text{ g.h}^{-1}$)

Comme dans le cas du 4-CP, la minéralisation du 4-NP par ozonation ne commence qu'à partir d'un temps d'environ 20 minutes et reste limitée à une trentaine de pourcents après 40 minutes d'ozonation.

b) Approche cinétique

La constante cinétique absolue de la première étape de la réaction de l'ozone avec le 4-NP à pH 6 ($k_{(O_3, 4NP)} \sim 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que celle du 4-CP (cf. § V.1.1). On peut donc considérer, en première approche, que l'ozonation en réacteur semi-continu du 4-NP est une réaction de pseudo-premier ordre global (par rapport à la concentration au 4-NP).

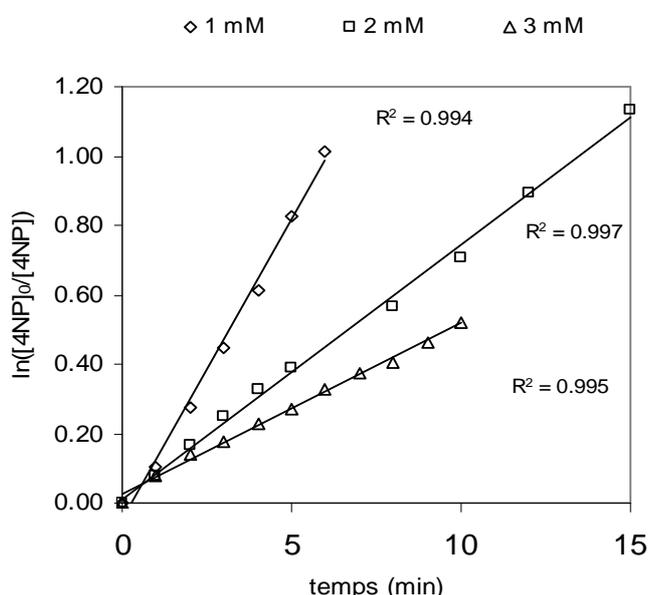


Figure V.19 : Exploitation cinétique de l'ozonation du 4-NP en réacteur semi-continu ($V_{\text{Réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[4NP]_0 = 1 \text{ mM}$, 2 mM et 3 mM , $\text{pH} = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 1,2 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$)

Cette hypothèse est très bien vérifiée, comme le montre le tableau V.6.

Tableau V.6 : Constantes cinétiques apparentes d'ozonation du 4-NP à pH 6

[Nitro-4 phénol]	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	R^2
1 mM	$17,2 \cdot 10^{-2}$	0,994
2 mM	$7,3 \cdot 10^{-2}$	0,997
3 mM	$4,9 \cdot 10^{-2}$	0,995

Comme dans le cas du 4-CP, le tracé de $\text{Ln} (C_0/C)$ est une fonction linéaire de l'ozone appliqué ou de l'ozone consommé (exemple Figure V.20).

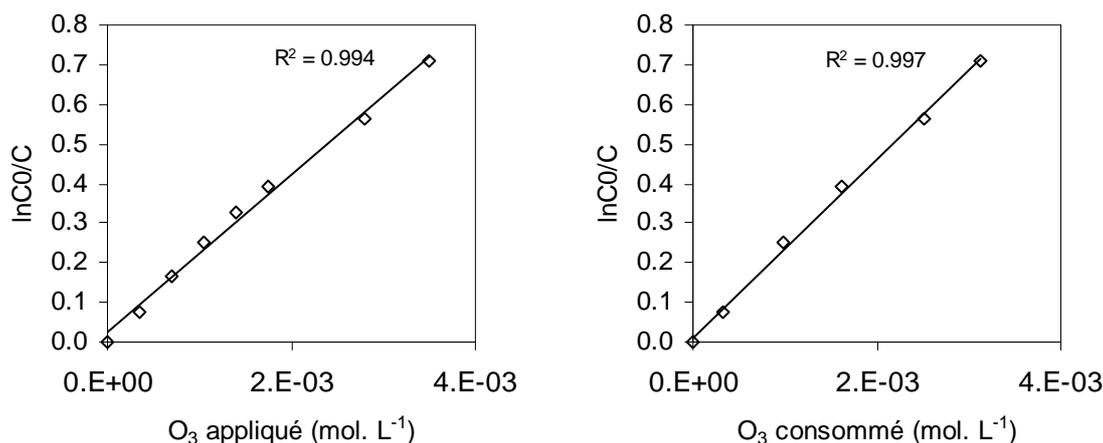


Figure V.20 : Exploitation cinétique de l'ozonation du 4-NP en réacteur semi-continu en fonction de l'ozone appliqué et l'ozone consommé
 ($V_{\text{réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[4\text{NP}]_0 = 2 \text{ mM}$, $\text{pH} = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 1,2 \text{ g.h}^{-1}$)

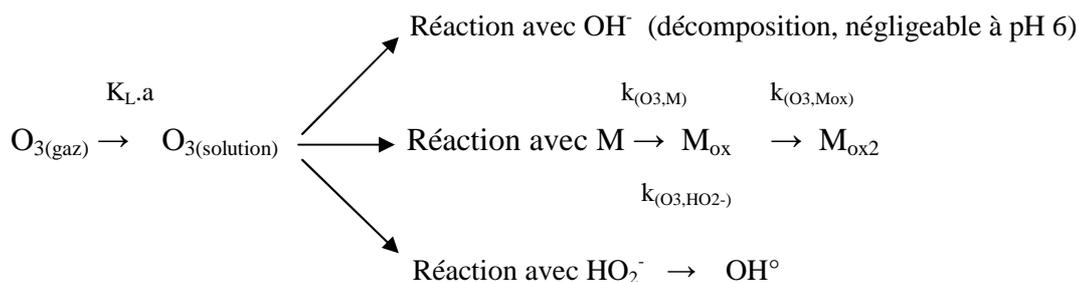
V.3.3. Etude de la dégradation de l'acide succinique (AS) par ozonation à pH 6

La même étude a été réalisée avec une solution d'acide succinique à 2 mM, à pH 6, dans les conditions décrites ci-dessus en réacteur semi-continu. Comme prévu par la bibliographie, l'acide succinique n'est que très peu dégradé par l'ozone dans ces conditions opératoires.

V.3.4. Etude de la dégradation des phénols (4-CP et 4-NP) par couplage O₃/H₂O₂ à pH 6

Seules deux expérimentations ont été effectuées sur l'oxydation du 4-CP et du 4-NP par ozonation en présence de peroxyde d'hydrogène dans le réacteur semi-continu de 1,2 L, dans les conditions décrites ci-dessus. Un dosage de 10 moles de peroxyde d'hydrogène par mole de phénol initial (non optimisé) a été utilisé. Ce dosage correspond environ à 2 moles de peroxyde d'hydrogène par mole d'ozone (en fin de réaction), donc à un large excès par rapport à la théorie (0,5 mole H₂O₂ /mole O₃).

Il a été expliqué ci-dessus (§ V.3.1) que l'ozonation de composés hautement réactifs avec l'ozone en réacteur semi-continu peut être considérée comme une réaction de pseudo-premier ordre global. En présence de peroxyde d'hydrogène, cette hypothèse est encore vérifiée dans la mesure où l'ozone est également consommé rapidement par HO₂⁻.



L'exploitation des résultats obtenus par une simple loi cinétique du premier ordre global est, en effet, excellente comme le montrent la Figure V.21 ainsi que le Tableau V.7.

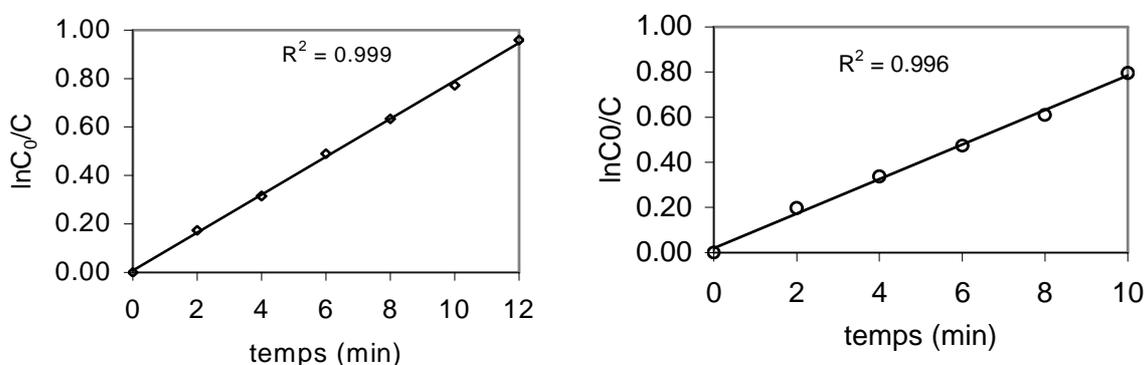


Figure V. 21 : Exploitation cinétique de l'oxydation du 4-CP (gauche) et du 4-NP (droite) par O₃/H₂O₂ en réacteur semi-continu

(V_{Réacteur} = 1,2 L, [4-CP ou 4-NP]₀ = 2 mM, H₂O₂ = 20 mM, pH = 6, O₃ entrée = 1,2 g.h⁻¹)

Tableau V.7 : Constantes cinétiques apparentes de dégradation du 4CP et 4NP par couplage O₃/H₂O₂ à pH 6

(V_{Réacteur} = 1,2 L, [4-CP ou 4-NP]₀ = 2 mM, H₂O₂ = 20 mM, pH = 6, O₃ entrée = 1,2 g.h⁻¹)

Composé	k _{app} (min ⁻¹)	R ²
4-CP	7,8.10 ⁻²	0,999
4-NP	7,6.10 ⁻²	0,996

Par comparaison des valeurs des constantes des tableaux V.5, V.6 et V.7, on constate que l'ajout de peroxyde d'hydrogène n'apporte aucun effet significatif sur la réaction de l'ozone avec les phénols. Ce n'est pas étonnant dans la mesure où ces deux phénols réagissent très rapidement avec l'ozone à pH 6 (k_{abs} ~ 10⁶ M⁻¹.s⁻¹) et que la valeur choisie du pH diminue significativement la vitesse de réaction de l'ozone sur le peroxyde d'hydrogène.

V.3.5. Etude de la dégradation des phénols (4-CP et 4-NP) par ozonation catalytique à pH 6

Les mêmes expérimentations ont été menées en ozonation catalytique avec une masse de catalyseur constante (0,8 g/L). La masse de catalyseur a été conseillée par son fabricant. Une étude de l'effet de la masse sur l'efficacité aurait été utile mais elle n'a pas pu être effectuée pour des raisons techniques de disponibilité du catalyseur.

Comme dans le cas du couplage O_3/H_2O_2 , l'apport positif du catalyseur n'est pas significatif lors de l'ozonation des deux phénols (Tableau V.8).

Tableau V.8 : Constantes cinétiques apparentes de dégradation du 4CP et 4NP par ozonation catalytique à pH 6

Composé	k_{app} (min^{-1})	R^2
4-CP	$10,5 \cdot 10^{-2}$	1,000
4-NP	$6,7 \cdot 10^{-2}$	0,982

V.3.6. Etude de la dégradation de l'acide succinique (AS) par ozonation catalytique

Les études de la dégradation de l'acide succinique par ozonation catalytique ont été réalisées dans le réacteur batch de 1,2 L. Les résultats sur l'évolution de l'abattement de l'acide succinique en fonction du temps sont montrés Figure V.21 et l'exploitation cinétique de ces résultats (sur les mêmes hypothèses que précédemment) Figure V.22.

Il est à noter, dans ce cas, que la simple adsorption (initiale) sur le catalyseur contribue à l'élimination de l'acide succinique, comme montré dans la partie bibliographique (Figure V.9). L'exploitation cinétique doit donc être menée à partir du temps de 5 minutes (Figure V.22).

Par ailleurs, le dosage du COT montre un abattement voisin de 50 % après 90 minutes de réaction, dans les mêmes conditions que celles de la Figure V.21.

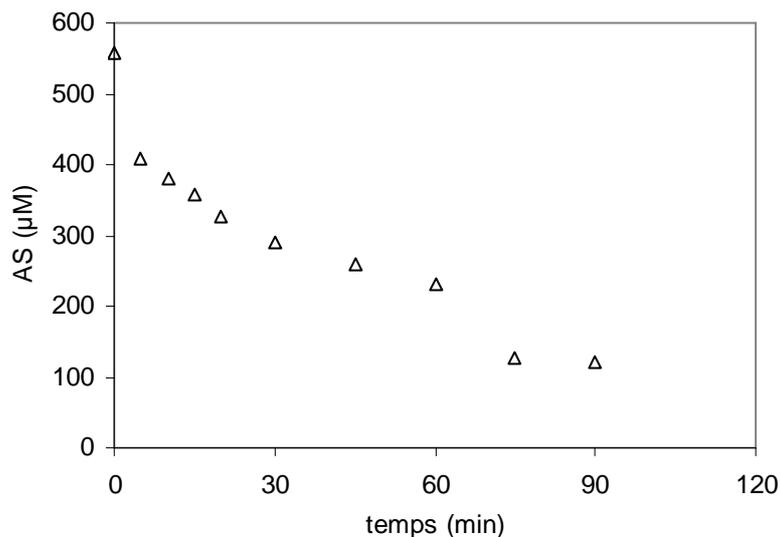


Figure V.22 : Ozonation catalytique de l'acide succinique à pH 6 : Evolution de l'acide succinique ($V_{\text{Réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[AS]_0 = 500 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 1,2 \text{ g.h}^{-1}$, $\text{Cat.} = 0.8 \text{ g.L}^{-1}$)

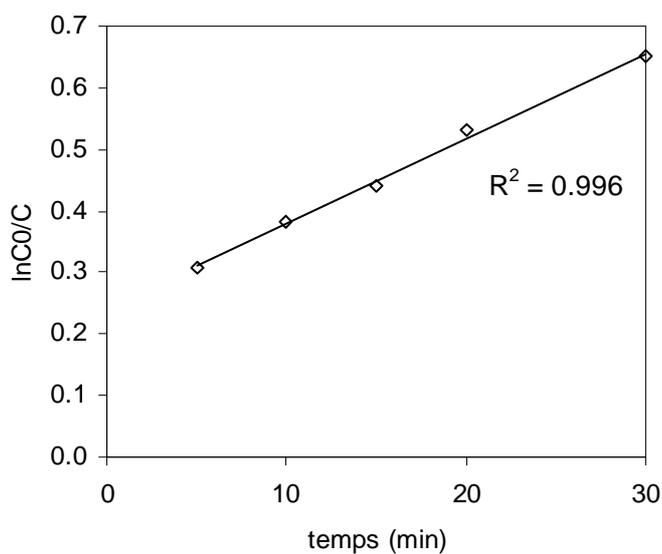


Figure V.23 : Exploitation cinétique de l'ozonation catalytique de AS en réacteur semi-continu ($V_{\text{Réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[AS]_0 = 2 \text{ mM}$, $\text{pH} = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 1,2 \text{ g.h}^{-1}$)

La comparaison des constantes apparentes obtenues avec celles des phénols (Tableau V.9) montre, en fait, que l'acide succinique (réfractaire à l'ozonation seule) est bien dégradé par oxydation catalytique, comme déjà montré par les inventeurs du procédé (LEGUBE et KARPEL VEL LEITNER, 1999 ; DELANOE *et al.*, 2001)

Tableau V.9 : Constantes cinétiques apparentes de dégradation des composés étudiés par ozonation catalytique à pH 6

Composé	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
4-CP	$10,5 \cdot 10^{-2}$	1,000
4-NP	$6,7 \cdot 10^{-2}$	0,982
AS	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,996

Egalement déjà montré par les inventeurs de ce procédé, la consommation d’ozone apparaît faible (Figure V.24). Il est donc évident que le catalyseur participe à l’oxydation du composé organique comme décrit dans la partie bibliographique.

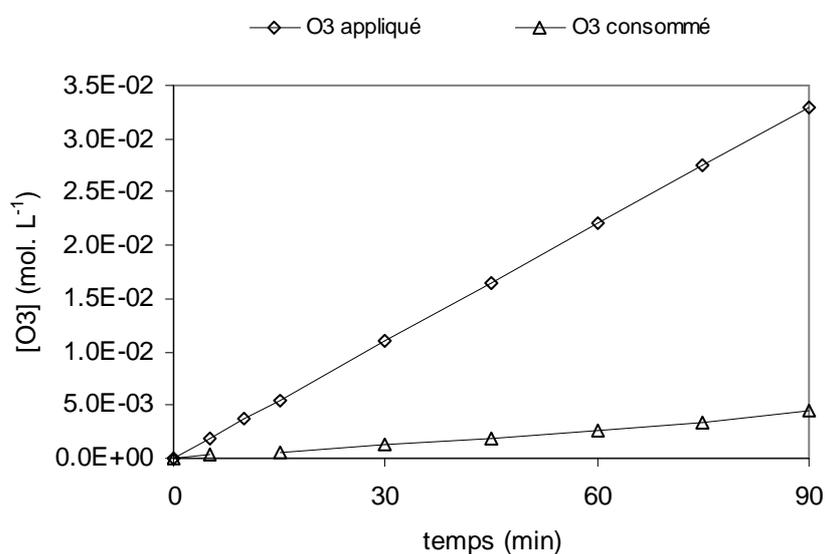


Figure V.24 : Ozonation catalytique de AS en réacteur semi-continu : Ozone appliqué et ozone consommé

($V_{Réacteur} = 1,2 \text{ L}$, $[AS]_0 = 500 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $O_3 \text{ entrée} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}$)

V.3.7. Estimation de l’énergie électrique appliquée

La bibliographie (USEPA, 1999 ; ROSENFELDT *et al.*, 2006) et les contacts avec les fabricants d’ozoneur nous conduisent à estimer l’énergie électrique nécessaire pour produire un kilogramme d’ozone (P_{O_3}), comme suit :

$$P_{O_3} = 18 \text{ à } 26 \text{ kWh. kg}^{-1} O_3$$

$$\text{ou } P_{O_3} = (18 \text{ à } 26) \times 3600 \times 10^{-3} = 64,8 \text{ à } 93,6 \text{ kJ. g}^{-1} O_3.$$

L'énergie appliquée dans notre système est donc directement proportionnelle à la masse d'ozone appliqué :

$$E_{\text{appliquée}} \text{ (en kJ)} = P_{\text{O}_3} \times O_{3\text{appliquée}} \text{ (en g)}$$

ou encore proportionnelle au temps d'ozonation (puisque l'application d'ozone en entrée du réacteur est constante dans le temps) :

$$E_{\text{appliquée}} \text{ (kJ)} = [O_{3\text{entrée}}] \text{ (g O}_3 \cdot \text{min}^{-1}) \times \text{temps (min)} \times P_{\text{O}_3} \text{ (kJ} \cdot \text{g}^{-1}\text{O}_3\text{)}.$$

Ainsi, à partir des valeurs de P_{O_3} des fabricants, l'énergie appliquée par unité de temps (pour une application d'ozone de $0,0201 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$) est :

$$E = 0,0201 \times (64,8 \text{ à } 93,6) = 1,30 \text{ à } 1,88 \text{ kJ} \cdot \text{min}^{-1}$$

On peut ainsi convertir les constantes apparentes (k_{app} en min^{-1}) déterminées ci-dessus en nouvelles constantes k' en kJ^{-1} .

$$\ln(C_0/C_t) = k' \cdot t \text{ avec } k' = k_{\text{app}} / (1,30 \text{ à } 1,88)$$

La Figure V.24, ci-dessous, présente l'excellente application de cette nouvelle approche cinétique pour $E = 1,30 \text{ kJ} \cdot \text{min}^{-1}$.

L'énergie appliquée spécifique (E_{as}), c'est à dire rapportée à une mole de composé initial devient égale à :

$$E_{\text{as}} = 1 / (k' \cdot C \cdot V) \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'ensemble des constantes apparentes obtenues, converties en valeurs de E_{as} est récapitulé dans le Tableau V.10.

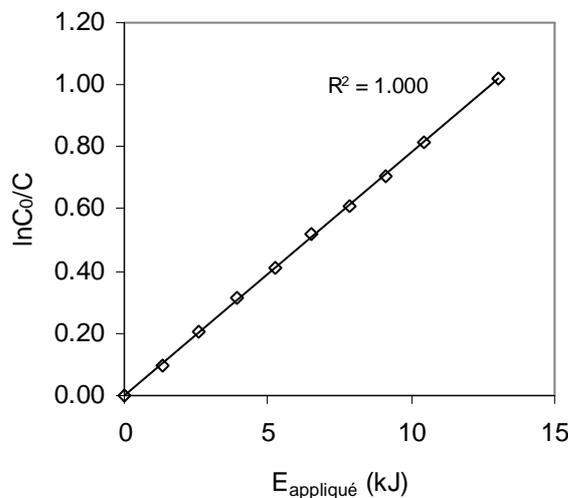


Figure V.25 : Exploitation cinétique par rapport à l'énergie appliquée lors de l'ozonation du 4-CP en réacteur semi-continu
 ($V_{\text{Réacteur}} = 1,2 \text{ L}$, $[4\text{CP}]_0 = 2 \text{ mM}$, $\text{pH} = 6$, $O_{3\text{entrée}} = 1,2 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$)

Tableau V. 10 : Constantes cinétiques apparentes et énergie appliquée spécifique pour la dégradation des trois composés modèles par ozonation à pH 6

composé	C ₀ (mM)	k _{app} (min ⁻¹)	k' (kJ ⁻¹)	r ²	E _{as} (kJ.mol ⁻¹)
Ozonation					
4-CP	1 mM	25,3.10 ⁻²	13,5.10 ⁻² à 19,5.10 ⁻²	0,989	4,3.10 ³ à 6,2.10 ³
	2 mM	10,2.10 ⁻²	5,4.10 ⁻² à 7,8.10 ⁻²	0,999	5,3.10 ³ à 7,7.10 ³
	3 mM	7,1.10 ⁻²	3,8.10 ⁻² à 5,5 x 10 ⁻²	0,996	5,1.10 ³ à 7,4.10 ³
4-NP	1 mM	17,2.10 ⁻²	9,1.10 ⁻² à 13,2.10 ⁻²	0,994	6,3.10 ³ à 9,1.10 ³
	2 mM	7,3.10 ⁻²	3,9.10 ⁻² à 5,6.10 ⁻²	0,997	7,4.10 ³ à 10,7.10 ³
	3 mM	4,9.10 ⁻²	2,6.10 ⁻² à 3,8.10 ⁻²	0,995	7,4.10 ³ à 10,7.10 ³
Couplage O ₃ /H ₂ O ₂					
4-CP	2 mM	7,8.10 ⁻²	4,1.10 ⁻² à 6,0.10 ⁻²	0,999	6,9.10 ³ à 10,0.10 ³
4-NP	2 mM	7,6.10 ⁻²	4,0.10 ⁻² à 5,8.10 ⁻²	0,996	7,1.10 ³ à 10,3.10 ³
Ozonation Catalytique					
4-CP	2 mM	10,5.10 ⁻²	5,6.10 ⁻² à 8,1.10 ⁻²	1,000	5,2.10 ³ à 7,5.10 ³
4-NP	2 mM	6,7.10 ⁻²	3,6.10 ⁻² à 5,2.10 ⁻²	0,982	8,1.10 ³ à 11,7.10 ³
AS	0,5 mM	1,4.10 ⁻²	0,7.10 ⁻² à 1,1.10 ⁻²	0,996	1,5.10 ⁵ à 2,2.10 ⁵

Les résultats du Tableau V.10 montrent globalement que l'énergie appliquée nécessaire pour dégrader une mole de phénol par ozonation (avec ou sans activateur) est de l'ordre de 5 10³ à 10⁴ kJ. Il faut noter que l'application de cette énergie ne conduit qu'à une minéralisation partielle des phénols (de l'ordre de 30 % à la disparition totale du composé initial). Pour les deux phénols étudiés, en début de réaction, l'énergie (ou l'ozone) appliquée est du même ordre de grandeur que l'énergie (ou l'ozone) consommée.

Pour l'acide succinique, la quantité d'énergie nécessaire est très importante (plus de 100 fois supérieure à celle nécessaire pour les phénols) quand la dégradation est menée par ozonation seule. En présence de catalyseur, l'énergie appliquée est de l'ordre de 10⁵kJ/mole, mais il y a dans ce cas une minéralisation plus importante du composé. De plus l'ozone consommé est environ 7 fois plus faible que l'ozone appliqué, ce qui revient à dire que l'énergie spécifique consommée est environ 7 fois inférieure à l'énergie spécifique appliquée.

V.4. Conclusion

L'ozonation (seule ou activée) menée en réacteur semi-continu, c'est-à-dire avec introduction continue et constante d'ozone dans le réacteur, conduit à des résultats qui peuvent être interprétés par une simple loi cinétique de pseudo premier ordre (par rapport au composé organique à oxyder).

Les deux phénols étudiés sont parfaitement dégradés par ozonation (ce qui n'est évidemment pas un résultat nouveau). Par ailleurs, l'apport de peroxyde d'hydrogène ou de catalyseur n'est pas significatif, ce qui n'est pas étonnant compte tenu des constantes de vitesse absolue de la réaction de l'ozone sur ces deux phénols (10^5 à $10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

L'énergie appliquée (et consommée) spécifique pour ces deux phénols est de l'ordre de $5 \cdot 10^3$ à 10^4 kJ pour une mole de phénols dégradés.

Dans le cas de l'acide succinique, composé organique réfractaire à l'ozone seul, la présence de catalyseur conduit à une dégradation et une minéralisation de ce composé (comme déjà montré par d'autres auteurs). L'énergie spécifique appliquée dans ce cas est de l'ordre de 10^5 kJ/mole , mais est beaucoup plus faible si on considère l'énergie (ou l'ozone) consommé.

VI. PHOTOCATALYSE

Parmi les procédés d'oxydation avancés, la photocatalyse hétérogène sur le dioxyde de titane (TiO₂) se révèle comme une solution potentielle pour l'élimination de composés organiques (MOZZANE *et al.*, 1977 ; PICHAT *et al.*, 1979 ; HERRMANN, 1999). L'aspect très avantageux de cette méthode et l'utilisation possible d'énergie solaire (par exemple dans des pays autour de l'équateur) pour le traitement d'eaux (HERRMANN, 1999 ; GAYA et ABDULLAH, 2008).

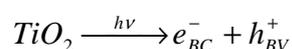
Dans ce chapitre, après une brève description de la bibliographie de la photocatalyse, nous décrivons le réacteur et le catalyseur utilisés dans nos travaux, puis nous présentons les résultats obtenus de la dégradation des composés modèles (l'acide succinique, le chloro-4 phénol et le nitro-4 phénol) avec pour objectif principal d'extraire des résultats l'énergie appliquée pour comparaison avec les autres procédés étudiés précédemment.

VI.1. Bibliographie

Les premières recherches sur la photocatalyse ont commencé au début des années 1970 (MOZZANE *et al.*, 1977 ; PICHAT *et al.*, 1979 ; HERRMANN et PICHAT, 1980). Les applications dans le domaine de la dépollution par photocatalyse sont aujourd'hui nombreuses, la première application ayant été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont montré l'efficacité du procédé sur des familles de composés organiques très différentes telles que les phénols (SUN *et al.*, 2009 ; WANG *et al.*, 2007 et 2009), les colorants (GUILLARD *et al.*, 2003 ; SAQUIB et MUNEER, 2003), les pesticides (HERRMANN et GUILLARD, 2000 ; QAMAR *et al.*, 2006) et les hydrocarbures saturés ou insaturés (HERRMANN *et al.*, 2007).

VI.1.1. Principe de la photocatalyse

Le principe repose sur la production de radicaux lorsque le photocatalyseur (semi-conducteur) est irradié par des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Dans le cas de dioxyde de titane (TiO₂), l'excitation par un rayonnement lumineux caractérisé par une longueur d'onde inférieure ou égale à 384 nm (Bande Gap = 3,23 eV) conduit à la formation de radicaux très oxydants (comme les radicaux hydroxyle). En effet, le dioxyde de titane est un oxyde de la famille de métaux de transition. Lors de l'irradiation de ce semi-conducteur par une source d'énergie lumineuse suffisante ($h\nu \geq E_{Gap}$) pour l'adsorption d'un photon, un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créé un site d'oxydation, une vacance cationique notée h⁺ (un trou h⁺), en même temps qu'un site de réduction et un électron noté e⁻ (voie (a) de la Figure VI.1). En d'autres termes, la photocatalyse peut être présentée par l'équation globale suivante :



Le trou h⁺ formé peut réagir avec un donneur d'électron (D) tel qu'un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des espèces très oxydantes comme les radicaux hydroxyle °OH qui réagissent avec les polluants dans la solution autour des particules TiO₂ (voie (d) de la Figure VI.1). L'électron e⁻ réagit avec un accepteur d'électron (A) comme le dioxygène O₂ pour former des radicaux superoxydes O₂^{o-} (voie (c) de la Figure VI.1). Cette réaction limite la recombinaison des charges. En absence

d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron qui est une réaction de recombinaison très rapide ayant lieu à la surface (voie (b) de la Figure VI.1) ou à l'intérieur de la particule de TiO₂ (voie (a) dans la Figure VI.1).

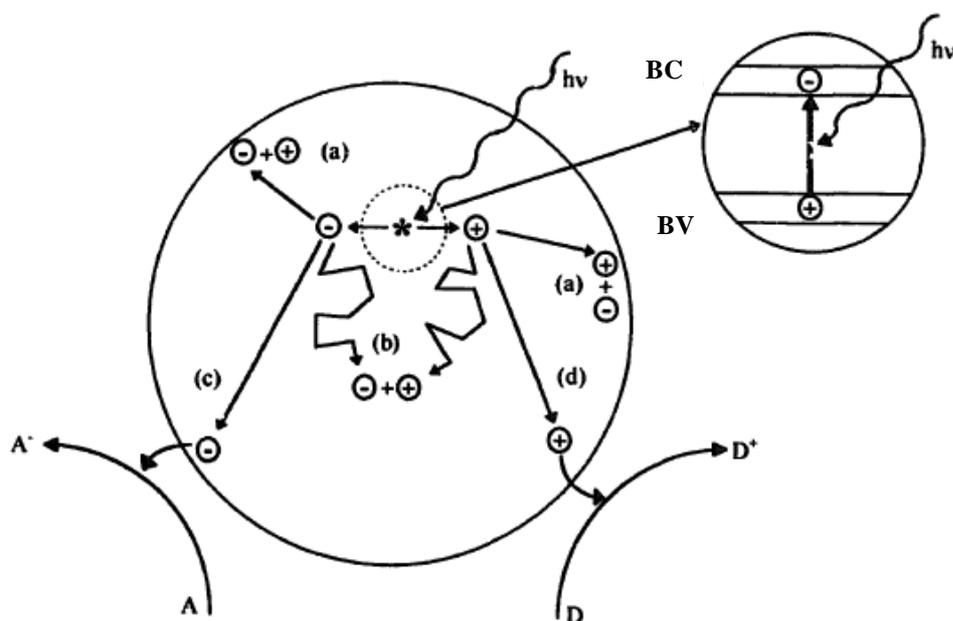
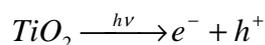


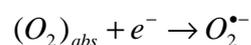
Figure VI.1 : Représentation des différents mécanismes impliqués dans la photocatalyse (selon HOFFMANN et al., 1995).

Les paires électron-trou (e-/h⁺) produites par photo-excitation du TiO₂ entraînent la formation de radicaux hydroxyle, superoxyde, ainsi que de peroxyde d'hydrogène et d'eau liquide selon les équations suivantes :

- Photo-excitation :



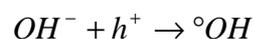
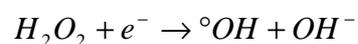
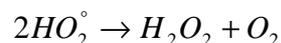
- Adsorption d'oxygène :



- Dissociation molécule d'eau :



- Protonation du peroxyde d'hydrogène :



VI.1.2. Modèle cinétique usuel

La photocatalyse en milieu aqueux est un procédé de catalyse hétérogène classique qui fait intervenir cinq étapes nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes à la surface du solide TiO_2 :

- Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface de catalyseur ;
- Adsorption sur le catalyseur (au moins le composé cible) ;
- Réaction en phase adsorbée ;
- Désorption du (ou des) produit(s) de réaction ;
- Diffusion du (ou des) produit(s) dans la phase liquide.

La vitesse de la réaction de photocatalyse dépend ainsi de ces cinq étapes. Comme le radical hydroxyle réagit très rapidement et peu sélectivement (cf. V.1.1) et que le système est parfaitement agité, on peut faire l'hypothèse que le phénomène d'adsorption-désorption joue un rôle très important dans la cinétique de la photocatalyse.

Pour les réactions d'adsorption-désorption, de nombreuses équations peuvent être utilisées pour modéliser l'équilibre (équations « mono-soluté » de type Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Langmuir généralisé, Redlich-Peterson, Sips, Toth, ... ou « multi-soluté » de type Langmuir étendu, IAST, ...) ou pour modéliser la cinétique d'adsorption (équations dite de Largegren, Vermeulen, Weber-Morris, Langmuir, HSDM, ...). En catalyse hétérogène, une simplification consiste à utiliser un modèle qui couple la cinétique de réaction et l'équilibre d'adsorption. Ce modèle dit de « Langmuir-Hinshelwood » suppose une réaction se produisant entre les espèces adsorbées sur la surface du catalyseur, avec une vitesse de réaction proportionnelle à la production d'espèces adsorbées. Son expression s'applique généralement bien à la photocatalyse (POSNER et BOWDEN, 1980) et est de la forme suivante :

$$v_0 = - \frac{dC}{dt} = k\theta = k \left\{ \frac{KC}{1 + KC} \right\}$$

v_0 , vitesse initiale apparente (donc mesurée) de la réaction de photocatalyse (en M.s^{-1})

$$\theta = N_{\text{ads}}/N_{\text{max}} \text{ (provenant de l'isotherme de Langmuir } \theta = N_{\text{ads}}/N_{\text{max}} = \left\{ \frac{KC}{1 + KC} \right\} \text{)}$$

K , constante d'équilibre d'adsorption de « Langmuir »,

k , constante de la vitesse de réaction de second ordre global,

C, concentration en composé (supposée à l'équilibre à chaque temps t de photocatalyse).

En milieu dilué ($KC \ll 1$), on peut considérer que la cinétique apparente est une réaction d'ordre 1, soit en forme intégrée :

$$\text{Ln} \frac{[C]_0}{[C]_t} = k.K.t = k_{\text{app.}}.t$$

VI.1.3. Effet des paramètres opérationnels

a) Influence de la masse de catalyseur

Dans tous les cas d'études (catalyseur en suspension ou catalyseur fixé), la vitesse de dégradation des composés organiques dépend fortement de la masse de catalyseur (exemples : HERRMANN, 1999 ; KRYSA *et al.*, 2004), comme montré dans la Figure VI.2.A. Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur, la vitesse devient indépendante de cette masse de catalyseur. Cette valeur a été trouvée égale à 2,5 g TiO₂ par litre, dans le cas du TiO₂ en suspension (HERRMANN, 1999). En effet, au dessus d'une certaine valeur, la masse de catalyseur inhibe la transmission des photons (exemple : SAQUIB et MUNEEER, 2003).

Par ailleurs et comme précisé ci-dessous, les réactions sont plus efficaces avec des composés adsorbables sur le catalyseur. Par suite, la surface et la taille de catalyseur joueront un rôle très important dans le système photocatalytique (exemples : MAIRA *et al.*, 2001 ; KRYSA *et al.*, 2004).

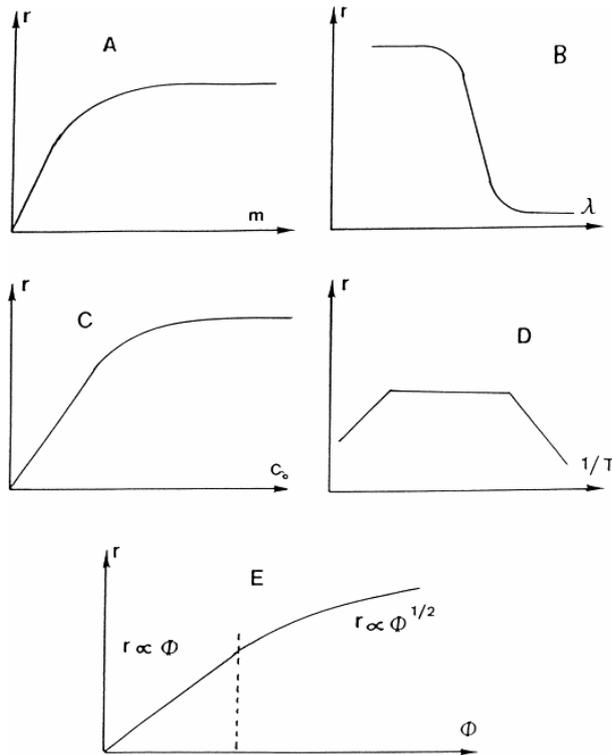


Figure VI.2 : Influence des différents paramètres physiques sur la vitesse photocatalyse (selon HERRMANN, 1999)

(A) la masse de catalyseur, B) longueur d'onde, C) concentration initiale, D) la température et E) densité de la source lumineuse)

Il faut noter qu'une expression modifiée de Langmuir-Hinshelwood est utilisée pour évaluer l'influence de la masse de TiO₂ (DANESHVAR *et al.*, 2004) :

$$v_0 = - \frac{dC}{dt} = \left\{ \frac{k \cdot K \cdot m_{TiO_2}}{1 + K \cdot m_{TiO_2}} \right\} \text{ avec } m_{TiO_2} : \text{ masse du TiO}_2$$

b) Influence de longueur d'onde

La longueur d'onde de la source lumineuse joue évidemment un rôle important dans la photocatalyse. La Figure VI.2.B montre que la vitesse dépend fortement de la longueur d'onde pour des valeurs comprises entre 340 nm et 400 nm. En effet, l'activation de la réaction photocatalytique avec la bande Gap (de 3,02 eV) de TiO₂, nécessite un rayonnement de longueur d'onde égale ou inférieure à 400 nm.

c) Influence de la nature du composé à oxyder

Les molécules organiques qui peuvent adhérer à la surface du catalyseur de photocatalyse seront plus susceptibles d'être oxydées. En général, l'adsorption des composés

possédant des groupes attracteurs d'électrons est plus importante que celle des composés possédant des groupes donneurs d'électrons. Par exemple, la dégradation photocatalytique des composés aromatiques dépend du groupe substituant. BHATKHANDÉ *et al.* (2004) montre que le nitrobenzène est adsorbé plus fortement que le phénol, donc plus facilement dégradé par photocatalyse. PALMISANO *et al.*, (2007) précisent que le phénol et le mono-chlorophénol sont dégradés plus rapidement que les di et tri-chlorophénols.

Par ailleurs, les molécules possédant des groupes fonctionnels attracteurs d'électrons, comme le nitrobenzène et l'acide benzoïque par exemple, sont moins réactifs avec le radical hydroxyle que les molécules possédant des groupes donneurs d'électrons (DORE, 1989 ; PALMISANO *et al.*, 2007).

d) Influence de la concentration initiale

L'oxydation des composés organiques par photocatalyse dépend également de la concentration initiale des composés (comme montré dans la Figure VI.2.C). Si la concentration initiale est trop importante, le catalyseur peut être saturé, ce qui est un facteur d'inhibition de formation des radicaux hydroxyle (exemples : HERRMANN, 1999 ; ARANA *et al.*, 2004).

A partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood, le tracé de $(1/v_0)$ vs $(1/C_0)$ permet théoriquement de déterminer les valeurs des constantes k et K .

e) Influence du flux lumineux

La vitesse des réactions de dégradation des composés organiques par photocatalyse dépend nécessairement de l'intensité de la source lumineuse (exemples : HERRMANN, 1999 ; GIMENEZ *et al.*, 2002; QAMAR *et al.*, 2006). La littérature mentionne que l'augmentation de l'intensité d'irradiation conduit globalement à une amélioration de la dégradation des composés polluants.

Pour ce qui concerne l'énergie solaire, il y a environ 5 % de cette énergie qui peut exciter le catalyseur pour des réactions de photocatalyse (WILKE et BREUER, 1999), le reste de l'énergie solaire contribue seulement à augmenter la température de la solution.

f) Influence du pH

Le pH est un paramètre important dans les réactions photocatalytiques, parce qu'il influe, d'une part, sur la charge de catalyseur et, d'autre part, sur les espèces présentes des

composés à oxyder (forme dissociée ou forme moléculaire). A titre d'information, le point de charge zéro du catalyseur de type Degussa - P25 est 6,9 (KOSMULSKI *et al.*, 2006).

Les données de la littérature à ce sujet sont très nombreuses. Il a été noté, par exemple, que le dioxyde de titane est plus actif en milieu basique pour dégrader le colorant « Orange G » (GUILLARD *et al.*, 2003), alors qu'un pH optimal de 3 a été rapporté par MANSILLA *et al.*, (2006) pour la dégradation de l'EDTA.

V.1.4. Mise en œuvre du TiO₂

Selon HERRMANN (1999), les catalyseurs utilisés dans le domaine de photocatalyse sont souvent des oxydes et sulfures métalliques (de type semi-conducteur comme TiO₂, ZnO, CeO₂, CdS, ZnS...). Parmi eux, le dioxyde de titane (TiO₂) est le plus efficace. Parmi les formes cristallisées de dioxyde titane (rutile, anatase et brookite), c'est l'anatase qui est rapporté comme la forme la plus active, mais elle est moins stable que le rutile. Le catalyseur TiO₂ de type « Degussa P-25 » est un produit commercial qui contient une majorité d'anatase (80 %) et une fraction de rutile (20 %). Sa surface spécifique est environ de 50 m²/g.

Le dioxyde de titane est utilisé dans les réactions en milieu aqueux, soit directement ajouté dans la solution sous forme suspension, soit fixé sur un support.

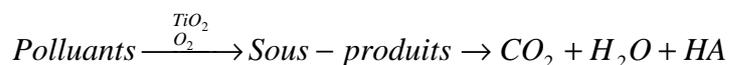
De nombreux travaux ont été réalisés à partir de suspension de dioxyde de titane et d'autres, moins nombreux, avec du dioxyde de titane supporté. L'ensemble de ces travaux est considérable (trop nombreux pour être cités). Les travaux récents de NGUYEN (2007) montrent que le diclofénac et le sulcotrione sont bien dégradés dans un système photocatalytique avec un catalyseur de type PC 500 fixé sur du papier (Ahlström Papier Group) avec une concentration de 18 g/m².

Egalement récemment, WANG *et al.* (2009) obtiennent une dégradation du chloro-4 phénol par photocatalyse avec un catalyseur de type nano-tube de dioxyde de titane. Leurs résultats montrent que 100 % de chloro-4 phénol sont dégradés (avec 50 % de diminution du COD) après 3h d'irradiation par une lampe de 200 W à une longueur d'onde de 365 nm. Les principales caractéristiques des nano-tubes de TiO₂ sont un diamètre de tube de 60 à 100 nm et une surface spécifique de 285 m².g⁻¹.

V.1.5. Application de la photocatalyse pour le traitement des eaux

La photocatalyse est utilisée dans les vitres auto-nettoyantes, dans les climatiseurs pour traitement de l'air, dans le béton pour les autoroutes et les bâtiments, etc. (FUJISHIMA

et al., 2000). Toutefois, la majorité des travaux de recherche sur ce procédé ont eu pour application la dépollution des eaux, notamment pour dégrader des colorants ou des micropolluants :



De très nombreux composés organiques peuvent être dégradés par ce procédé en milieu aqueux, comme les composés aromatiques (HERRMANN, 1999), divers composés aliphatiques (INEL et OKTE, 1996 a et b ; HERRMANN *et al.*, 2007) et des colorants organiques (GUILLARD *et al.*, 2003).

V.1.6. Dégradation des composés étudiés par photocatalyse

L'acide succinique n'est pas un composé fréquemment étudié dans les réactions d'oxydation. Pour ce qui concerne la photocatalyse, on peut citer les travaux de INEL et OKTE (1996 b) qui montrent que ce composé peut être dégradé à des vitesses qui dépendent des paramètres opératoires (masse de TiO₂, concentration initiale, température, flux lumineux).

a) Chloro-4 phénol (4-CP)

Le 4-CP est un composé modèle fréquemment choisi dans les travaux de recherche sur les réactions photocatalytiques. Par exemple, WANG *et al.* (2009) montrent que le 4-CP est facilement dégradé par le système photocatalytique. Les sous-produits et le mécanisme de la réaction sont présentés Figure V.3.

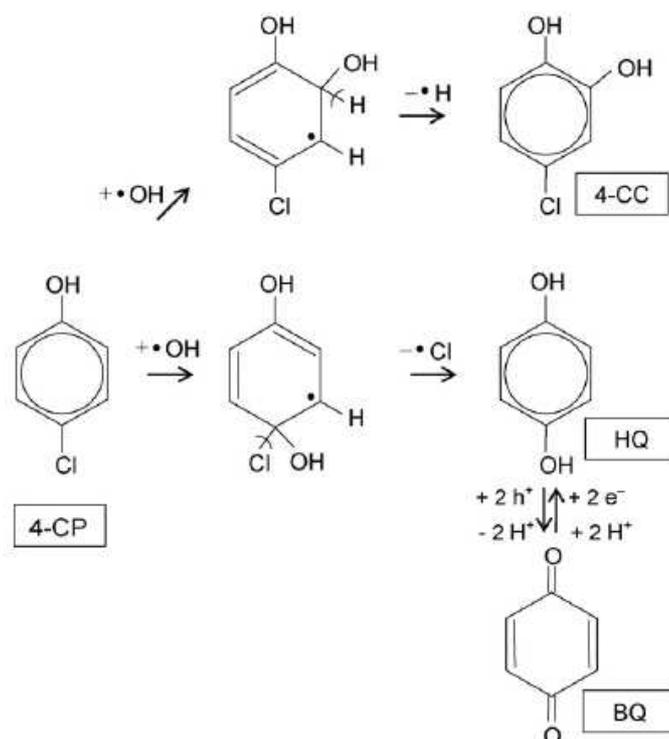


Figure VI.3 : Mécanisme de dégradation du chloro-4 phénol par photocatalyse (selon MILLS et WANG, 1998)

La Figure VI.3 propose que les radicaux OH formés par photocatalyse attaquent la molécule mère pour former des sous-produits d'oxydation comme l'hydroquinone, la para-benzoquinone.

MILLS et WANG (1998) montrent que la dégradation et la minéralisation du 4-CP peut être obtenue par photocatalyse avec un catalyseur de type de film de TiO_2 (P25 - Degussa),

SUN *et al.*, (2009) montrent que le dopage du TiO_2 par l'azote (NH_4OH , 0,45 % en masse), lors de sa synthèse par hydrolyse du TiCl_4 , améliore la dégradation du 4-CP (82 % de dégradation avec un TiO_2 dopé à l'azote contre 66,2 % de 4-CP pour un catalyseur non dopé, après 6 h d'irradiation).

b) Nitro-4 phénol (4-NP)

Le nitro-4 phénol est facilement dégradé par photocatalyse (ex. : DIECKMANN et GRAY, 1995 ; CHEN *et* RAY, 1998 ; SAN *et al.*, 2002). DIECKMANN et GRAY (1995) en étudiant la photocatalyse de ce phénol (500 μM) en présence d'oxygène et de 2 g de TiO_2 (Degussa P25) et une puissance de lampe de 450 W (avec un filtre éliminant les radiations < 340 nm) montrent que 99,9 % de dégradation sont atteints après 3 h d'irradiation. Plusieurs

sous-produits organiques et inorganiques sont identifiés (nitro-4 catéchol, hydroquinone, NO_2 , NO_3^- , NH_4^+) et une minéralisation de 83 % est obtenue après 9h de photocatalyse. En présence d'oxygène, l'efficacité de la photocatalyse est moins importante.

La Figure VI.4 présente les voies de dégradation du 4-NP, proposé par DIECKMANN et GRAY (1995) :

- La voie 1 montre le schéma de photocatalyse du 4-NP en présence d'oxygène, où les ions nitrophenolates (4-NP^-) dans la solution réagissent avec les radicaux OH pour former l'hydroquinone.
- La voie 2 montre les réactions entre les ions nitrophenolates adsorbés et les radicaux OH.
- La voie 3 montre les réactions entre les ions nitrophenolates adsorbés et les électrons (e^-) pour former l'hydroquinone et le nitroso-4 phenol.

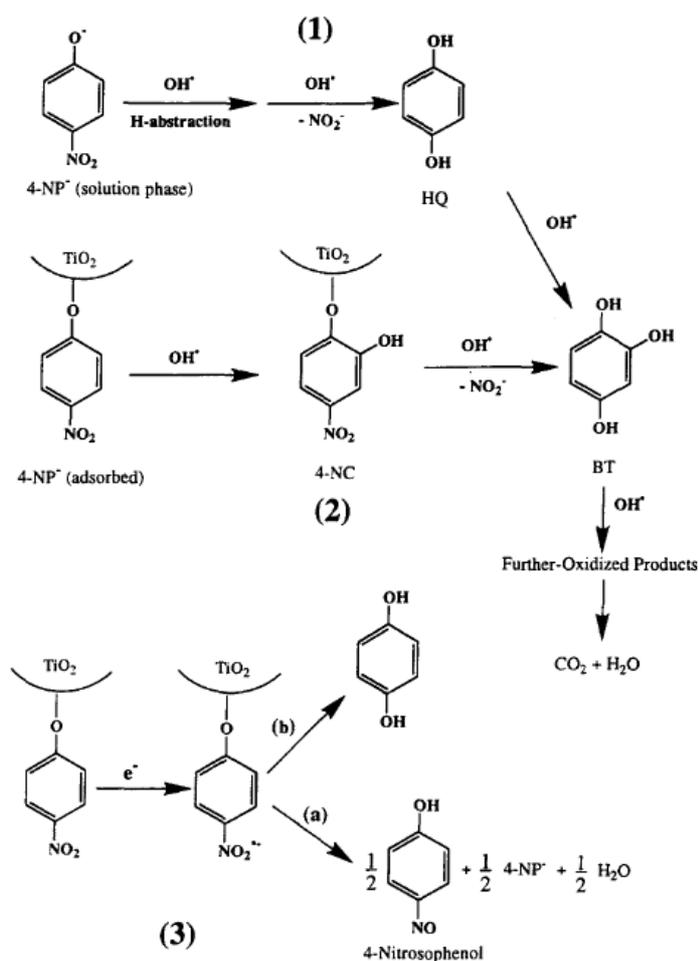


Figure VI.4 : Mécanisme de dégradation du nitro-4 phénol par photocatalyse (selon DIECKMANN et GRAY., 1995)

Les travaux de CHEN *et* RAY (1998) et SAN *et al.*, (2002) comparent la photocatalyse du nitro-4 phénol avec deux types de catalyseur (Degussa P25 : 80% anatase et 20 % rutil et Hombikat UV 100 : 100 % anatase). Les résultats montrent que le modèle d'équation cinétique de Langmuir-Hinshelwood est applicable avec une cinétique de dégradation du 4-NP de 1^{er} ordre apparent. L'efficacité du catalyseur Degussa a été trouvée plus efficace que le catalyseur de type Hombikat (100% anatase). L'effet de quelques paramètres expérimentaux (comme la masse de catalyseur, la concentration initiale de composé, la puissance de lumière, la température, le pH et l'oxygène dissous) est étudié.

VI.2. Matériels et méthodes

VI.2.1. Le système de photocatalyse

Les expériences de photocatalyse sont effectuées dans un réacteur cylindrique de 3 L (Figure VI.5) en verre borosilicaté, entouré d'un film plastique noir. La lampe est placée dans une gaine en quartz transparent au rayonnement et est immergée en position axiale dans le réacteur. Le réacteur est équipé d'une double enveloppe permettant la circulation d'eau thermostatée à 25 °C afin de maintenir constante la température de la solution. La solution est sous agitation permanente pour assurer son homogénéité dans le réacteur.

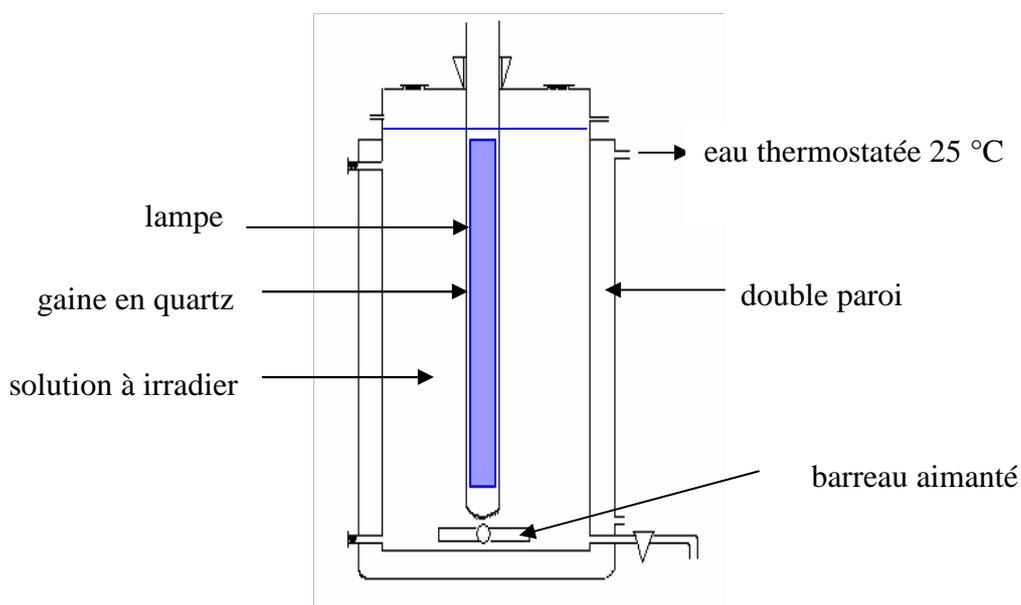


Figure VI.5 : Schéma du réacteur cylindrique (Réacteur de 3 L)

Les réactions photocatalytiques sont réalisées avec une lampe UV ($\lambda = 365$ nm, SYLVANIA – 6W Black Light), d'une puissance électrique de 6 W, dont le spectre d'émission est présenté Figure VI.6. La lampe est allumée 30 min avant son introduction dans le réacteur.

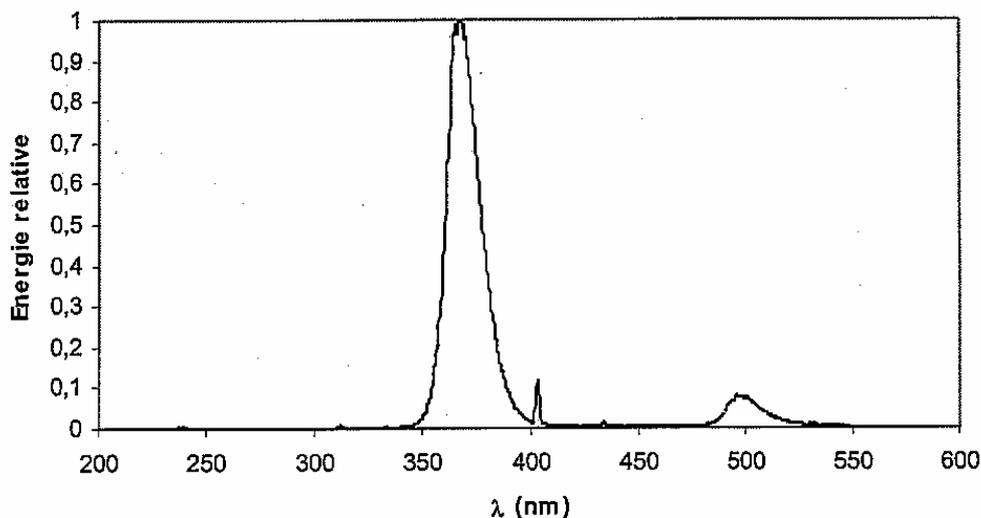


Figure VI.6 : Spectre d'émission de la lampe Sylvania BLB

Le catalyseur est le dioxyde de titane (TiO₂) DEGUSSA P-25 (80 % anatase et 20 % rutile) avec comme caractéristiques principales une surface spécifique de 50 m²/g et une taille de particule de 30 nm.

VI.2.2. Protocole expérimental

Toutes les expériences de photocatalyse sont effectuées à partir de solutions préparées dans l'eau ultra pure (Milli Q, résistivité de 18 MΩ/cm, COD < 0,1 mg C/L), tamponnée à pH 6 (avec un mélange NaH₂PO₄ / Na₂HPO₄, I = 2,5 10⁻³ M). Les concentrations initiales en composés organiques (4-CP, 4-NP et AS) varient de 50 μM à 300 μM.

La photocatalyse est réalisée dans un réacteur de type « batch » de 3 L. La solution tamponnée de composé modèle (4-CP, 4-NP et AS) est introduite dans le réacteur ainsi que le catalyseur à différentes doses (100, 500 et 1000 mg/L). Les prélèvements sont réalisés en fonction du temps pour les mesures de concentration en composé et de COT.

VI.2.3. Autres matériels et méthodes

Les autres méthodes analytiques (HPLC, COT notamment) ont été précisées dans le chapitre II.

VI.3. Résultats et discussion

Sont présentés ici les résultats de dégradation par photocatalyse des trois composés modèles avec le plan suivant :

- L'étude de la dégradation de l'acide succinique avec l'effet de la masse de TiO_2 (trois masses) et l'effet de la concentration initiale (trois concentrations pour chaque masse de catalyseur) ;
- L'étude de la dégradation du chloro-4 phénol (4-CP) avec deux masses de TiO_2 pour une concentration initiale ;
- L'étude de la dégradation du nitro-4 phénol avec deux masses de TiO_2 pour une concentration initiale.

Les résultats sont commentés principalement en termes de constante cinétique de pseudo-premier ordre et d'énergie appliquée.

VI.3.1. Etude de la dégradation de l'acide succinique par photocatalyse à pH 6

Les études de dégradation de l'acide succinique (pH 6, 50 μM , 100 μM et 200 μM) par photocatalyse ont été réalisées avec trois doses de catalyseur (100 mg.L^{-1} , 500 mg.L^{-1} et 1000 mg.L^{-1}) de TiO_2 en suspension dans un réacteur de 3 L, sous irradiation d'une lampe Black Light de 6 Watts.

a) Exemple de résultats (avec $m = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$)

Les résultats des expériences de dégradation de l'acide succinique, à partir de trois concentrations initiales de 50 μM , 100 μM et 200 μM et une quantité de catalyseur de 1000 mg.L^{-1} sont présentés Figure VI.7.

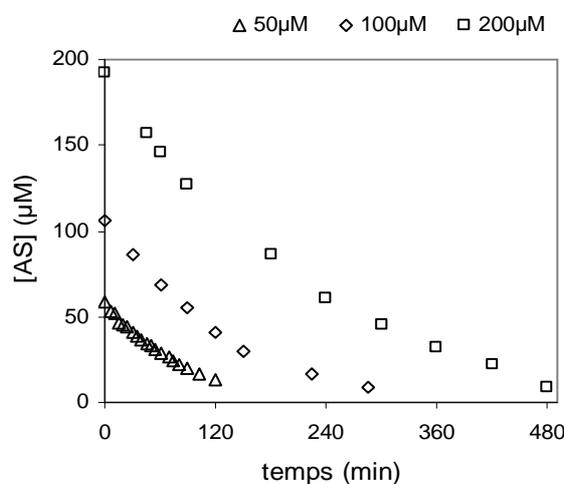


Figure VI.7 : Evolution de l'acide succinique en fonction du temps de photocatalyse (Réacteur de 3 L ; $[\text{TiO}_2] = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{AS}]_0 = 50 \mu\text{M}$, 100 μM et 200 μM)

Les courbes de la Figure VI.7 montrent que le vitesse initiale de dégradation de l'acide succinique augmente quand la concentration initiale diminue. Après 120 minutes de photocatalyse, la dégradation est environ 78 % avec concentration initiale d'acide succinique de 50 μM alors que (environ) 45 % de dégradation sont obtenus dans le même temps pour une concentration initiale de 200 μM .

Afin de vérifier que la photocatalyse conduit à une dégradation totale de l'acide succinique, l'évolution du carbone organique total (COT) a été suivie en fonction du temps pour les trois concentrations initiales. La Figure VI.8 présente les meilleurs résultats obtenus pour la concentration de 50 μM . On observe que la minéralisation de l'acide succinique n'est pas totalement réalisée même après 8 h d'irradiation.

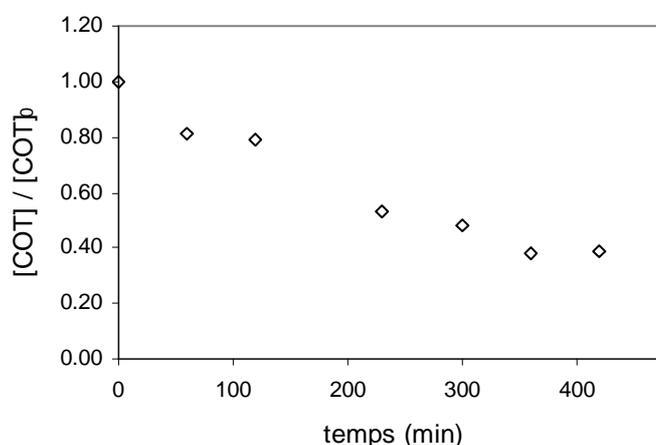


Figure VI.8 : Evolution du carbone organique total lors de la photocatalyse de l'acide succinique (Réacteur de 3 L ; $[\text{TiO}_2] = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{AS}]_0 = 50 \mu\text{M}$)

b) Approche cinétique de type Langmuir-Hinshelwood

L'interprétation de l'expression de base de L-H consiste à déterminer les vitesses de réaction à l'origine, puis de tracer l'inverse de leurs valeurs (en $\text{M}^{-1}.\text{s}$) en fonction de l'inverse de la concentration initiale (en M^{-1}) en acide succinique. La pente et l'ordonnée à l'origine des droites obtenues permettent de déterminer les constantes de l'expression L-H (k en $\text{M}.\text{s}^{-1}$ et K en M^{-1}).

Seuls trois points sont disponibles dans ce travail. Par suite, les valeurs annoncées pour ces constantes ne sont qu'approximatives (Tableau VI.1).

Tableau VI.1 : Constantes de l'expression de L-H pour la photocatalyse de l'acide succinique
(Réacteur de 3 L ; [TiO₂] = 100, 500 et 1000 mg.L⁻¹ ; [AS]₀ = 50, 100 et 200 μM)

C ₀ (en M)	v ₀ (en M.s ⁻¹)	k _{AS} (en M.s ⁻¹)	K _{AS} (en M ⁻¹)
[TiO ₂] = 100 mg.L ⁻¹			
44.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁻⁸	8,5.10 ⁴
110.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁸		
193.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁸		
[TiO ₂] = 500 mg.L ⁻¹			
60.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁸	2,2.10 ⁻⁸	2,3.10 ⁴
96.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁸		
243.10 ⁻⁶	2,0.10 ⁻⁸		
[TiO ₂] = 1000 mg.L ⁻¹			
58.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁸	1,5.10 ⁻⁸	10,4.10 ⁴
106.10 ⁻⁶	1,4.10 ⁻⁸		
192.10 ⁻⁶	1,4.10 ⁻⁸		

c) Approche cinétique de pseudo - premier ordre

En vue de comparer cinétiquement ce procédé de photocatalyse avec les autres POA étudiés, la dégradation de l'acide succinique peut être interprétée selon une loi cinétique de pseudo 1^{er} ordre.

En effet, la loi de vitesse générale de la photocatalyse de l'acide succinique (AS), comme de n'importe quel composé organique, peut s'exprimer de la façon suivante :

$$v_0 = - \frac{d[AS]}{dt} = k \cdot \theta = k_{AS} \left\{ \frac{K_{AS}[AS]}{1 + K_{AS}[AS]} \right\}$$

ou K_{AS} est le coefficient d'équilibre d'adsorption, k_{AS} est la constante de la vitesse de réaction, [AS] est la concentration à l'équilibre.

Dans un milieu dilué (K_{AS} [AS] << 1) la cinétique suit une réaction d'ordre 1, soit en forme intégrée :

$$\text{Ln} \frac{[AS]_0}{[AS]_t} = k_{AS} \cdot K_{AS} \cdot t = k_{app} \cdot t$$

La Figure VI.9 illustre la parfaite application de cette simple loi et montre clairement l'effet de la concentration initiale sur la vitesse d'élimination du composé.

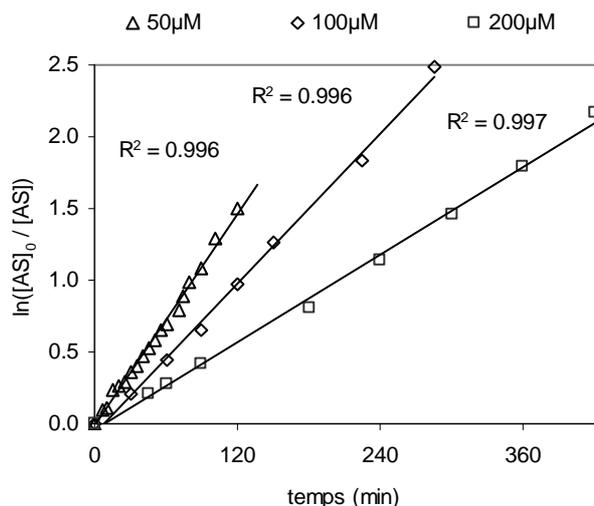


Figure VI.8 : Cinétique de dégradation de l'acide succinique en fonction du temps de la photocatalyse (3 L Réacteur, $[TiO_2] = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$; $[AS]_0 = 50 \text{ }\mu\text{M}$, $100 \text{ }\mu\text{M}$ et $200 \text{ }\mu\text{M}$)

Les constantes de vitesse obtenues pour l'ensemble des expérimentations (C_0 de $50 \text{ }\mu\text{M}$ à $200 \text{ }\mu\text{M}$ et m de 100 à 1000 mg/L) sont données dans le Tableau VI.2. Comme pour les autres POA, la constante obtenue diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en acide succinique (pour une masse donnée de catalyseur), mais augmente légèrement avec la masse de catalyseur (pour une concentration initiale donnée). Une exception toutefois, pour les faibles concentrations initiales où la masse de catalyseur présente un effet inverse.

Tableau VI.2 : Constantes de vitesse apparentes de dégradation de l'acide succinique par photocatalyse

(3 L Réacteur, $[TiO_2] = 100, 500$ et 1000 mg.L^{-1} ; $[AS]_0 = 50 \text{ }\mu\text{M}$, $100 \text{ }\mu\text{M}$ et $200 \text{ }\mu\text{M}$)

Concentration (μM)	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	r^2
$[TiO_2] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$		
44	$20,9 \cdot 10^{-3}$	0,982
110	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,989
193	$3,1 \cdot 10^{-3}$	0,986
$[TiO_2] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$		
60	$13,8 \cdot 10^{-3}$	0,992
96	$7,6 \cdot 10^{-3}$	0,994
243	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,995
$[TiO_2] = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$		
58	$12,3 \cdot 10^{-3}$	0,996
106	$8,7 \cdot 10^{-3}$	0,996
192	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,997

VI.3.2. Etude de dégradation du chloro-4 phénol par photocatalyse à pH 6

Les études de dégradation d'une solution tamponnée (pH 6) de 200 μM de 4-CP, par photocatalyse, ont été menées dans le réacteur batch de 3 L avec deux doses de catalyseur (100 et 1000 mg.L^{-1}). Les résultats obtenus sont montrés Figure VI.9.

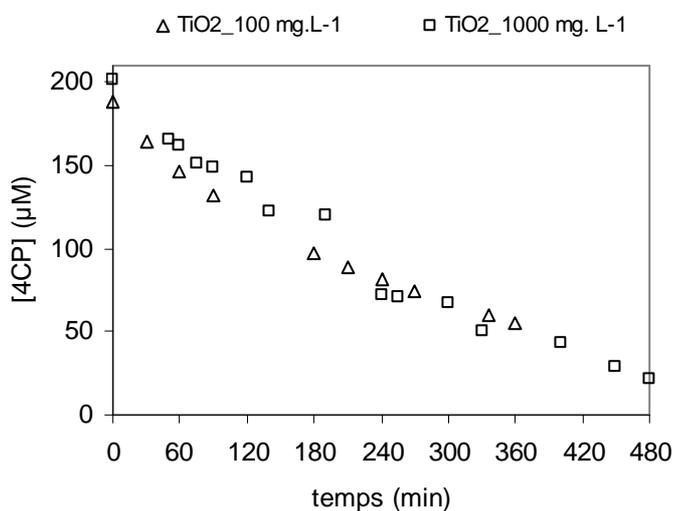


Figure VI.9 : Evolution du 4-CP en fonction du temps de photocatalyse (3 L Réacteur, $[\text{TiO}_2] = 100$ et 1000 mg.L^{-1} ; $[\text{4-CP}]_0 = 200 \mu\text{M}$)

Les courbes de la Figure VI.7 montrent que la dose de catalyseur n'a pas d'effet significatif sur la dégradation du 4-CP par photocatalyse, probablement parce que la dose de 100 mg/L est suffisante dans ce cas. La présentation semi-logarithmique de l'évolution de la concentration normalisée en 4-CP est donnée Figure VI.10 et les valeurs des constantes Tableau VI.3. La droite obtenue montre que la relation précédente est encore vérifiée et que la vitesse de photocatalyse du 4-CP, dans nos conditions, obéit donc à une loi cinétique de premier ordre apparent, en accord avec la littérature (SATUF *et al.*, 2008).

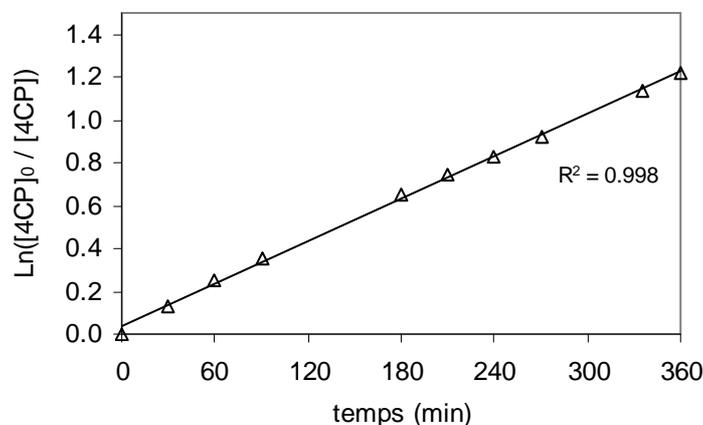


Figure VI.10 : Cinétique de dégradation du 4-CP en fonction du temps de photocatalyse (3 L Réacteur, $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{4-CP}]_0 = 200 \mu\text{M}$)

Tableau VI.3 : Constante de vitesse de dégradation du chloro-4 phénol par photocatalyse
(3 L Réacteur, masse $TiO_2 = 100$ et 1000 mg.L^{-1} ; $[4-CP]_0 = 200 \text{ }\mu\text{M}$)

$[TiO_2]$ (mg.L^{-1})	k_{app} (min^{-1})	r^2
100	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,998
1000	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,977

Notons que les sous-produits de dégradation du 4CP par photocatalyse ont été rapportés dans la littérature. THEURICH *et al.* (1996), MILLS *et* WANG (1998) et SATUF *et al.* (2008) montrent que ces produits sont principalement le chloro-4 catéchol, l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans notre étude, l'hydroquinone a été identifiée au cours de l'irradiation, sans que sa concentration ait été précisée (Figure VI.11).

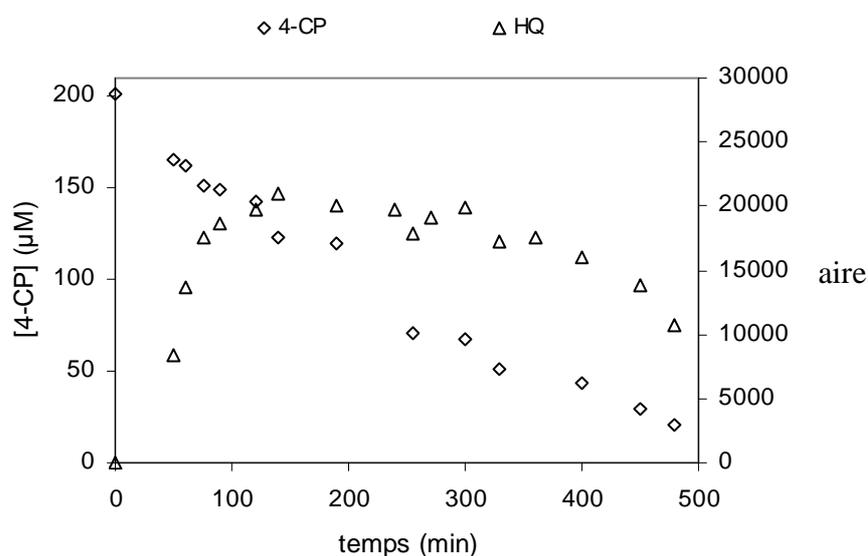


Figure VI.11 : Evolution de l'hydroquinone de dégradation du 4-CP par photocatalyse
(3 L Réacteur, $[TiO_2] = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$; $[4-CP]_0 = 200 \text{ }\mu\text{M}$)

La formation d'hydroquinone est rapide (à partir de 50 minutes soit 18 % de disparition du 4-CP), puis reste constante pendant 6 heures (soit 75 % de disparition du 4-CP), avant de décroître à une vitesse similaire à celle du 4-CP. Il n'est donc pas étonnant que la minéralisation du 4-CP soit très faible comme le montre la Figure VI.12.

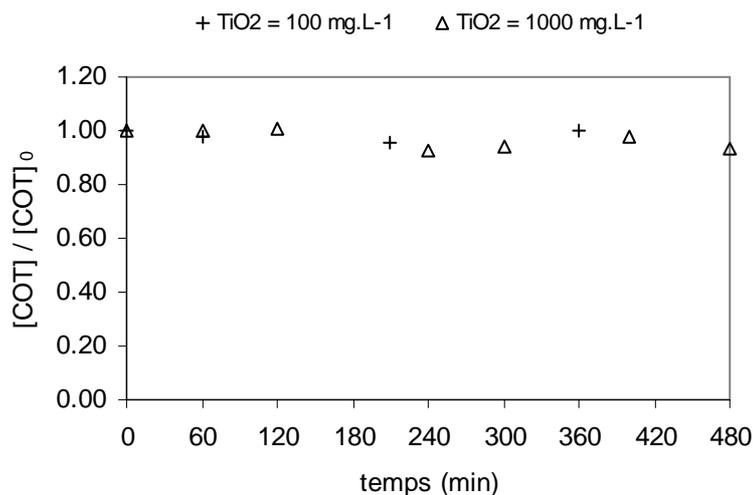


Figure VI.12 : Evolution de carbone organique total lors de la photocatalyse du 4-CP (3 L Réacteur, $[TiO_2] = 100$ et 1000 mg.L^{-1} ; $[4-CP]_0 = 200 \text{ }\mu\text{M}$)

VI.3.3. Etude de dégradation du nitro-4 phénol par la photocatalyse à pH 6

Les études de dégradation du 4-NP par photocatalyse ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que pour le 4-CP (pH 6, réacteur de 3 L, 100 et 1000 mg.L^{-1} de TiO_2 catalyseur de type Degussa - P25, $[4-NP]_0 = 200 \text{ }\mu\text{M}$). Les résultats obtenus sont présentés Figure VI.13.

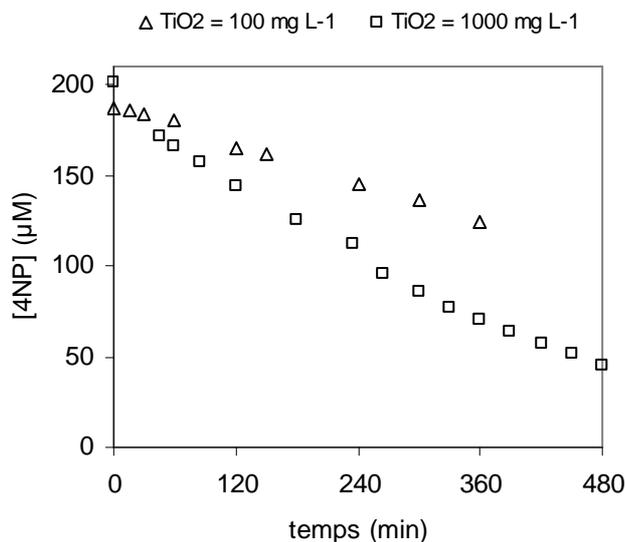


Figure VI.13 : Evolution du 4-NP en fonction du temps de photocatalyse (3 L Réacteur, $[TiO_2] = 100$ et 1000 mg.L^{-1} ; $[4-NP]_0 = 200 \text{ }\mu\text{M}$)

Contrairement au cas du 4-CP, l'augmentation de la masse de TiO_2 de 100 mg.L^{-1} à 1000 mg.L^{-1} améliore la vitesse de dégradation du 4-NP.

L'exploitation cinétique de ces résultats conduit aux données de la Figure VI.14 et du Tableau VI.4.

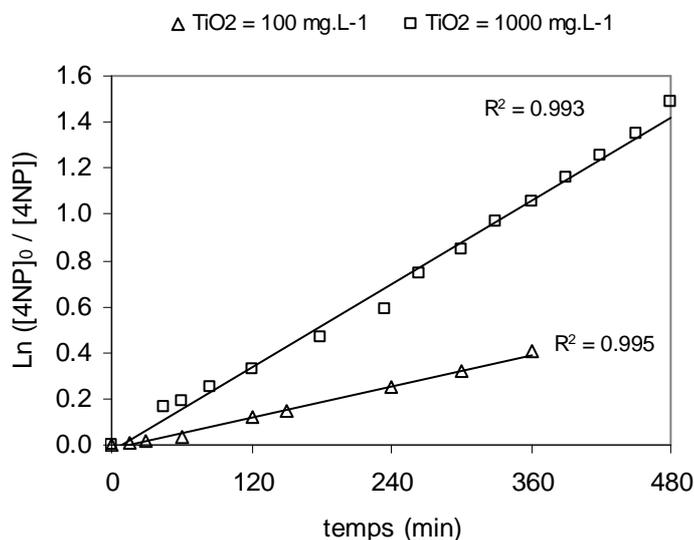


Figure VI.14 : Cinétique de dégradation du 4-NP en fonction du temps de photocatalyse (3 L Réacteur, masse $\text{TiO}_2 = 100$ et 1000 mg.L^{-1} ; $[4\text{-NP}]_0 = 200 \mu\text{M}$)

Tableau VI.4 : Constante de vitesse de dégradation du 4-NP (3L réacteur, $[4\text{NP}]_0 = 200 \mu\text{M}$, $[\text{TiO}_2] = 100$ et 1000 mg.L^{-1} , $\text{pH}=6$)

$[\text{TiO}_2]$ (mg.L^{-1})	k_{app} (min^{-1})	r^2
100	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,995
1000	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,993

Cet effet de la masse de catalyseur a été également démontré par CHEN *et* RAY (1998) avec une limite à 2000 mg.L^{-1} pour laquelle deux facteurs inhibiteurs peuvent jouer un rôle, comme l'agrégation des particules de TiO_2 et l'augmentation de la dispersion de la lumière par les particules de catalyseur. D'autres auteurs (MILLS *et* MORRIS, 1993 ; CHEN *et* RAY, 1998) ont également montré que la constante de vitesse devient constante pour des doses de TiO_2 de 500 mg.L^{-1} à 2000 mg.L^{-1} .

Il faut noter que la minéralisation du nitro-4 phénol à une concentration initiale de $200 \mu\text{M}$ n'est pas effective même après 6 heures d'irradiation (Figure VI.15).

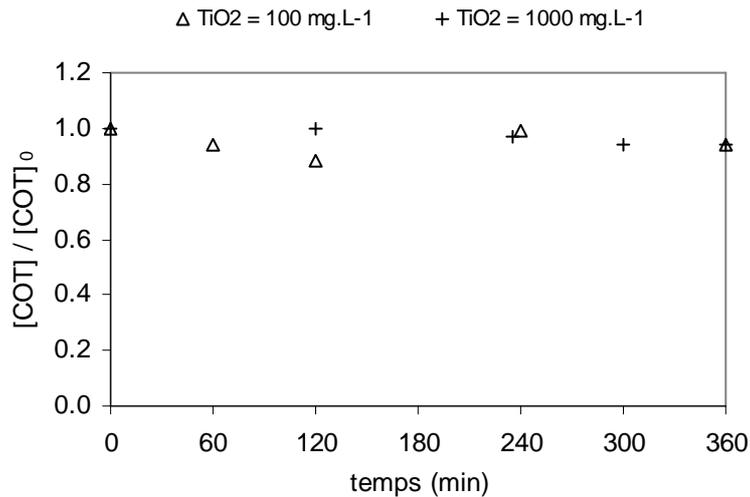


Figure VI.15 : Evolution du carbone organique total lors de la photocatalyse du 4-NP (3 L Réacteur, $[TiO_2] = 100$ et 1000 mg.L^{-1} ; $[4-NP]_0 = 200 \mu\text{M}$)

VI.3.4. Estimation de l'énergie appliquée

La puissance de la lampe UV_{365 nm} donnée par les fabricants (6 W) nous conduit à estimer l'énergie électrique nécessaire pour l'irradiation le système UV_{365 nm} comme suit :

$$E_{\text{appliquée}} \text{ (en kJ)} = P_{\text{lampe}} \text{ (en kJ.min}^{-1}\text{)} \times \text{temps (en min)}$$

Ainsi, à partir des valeurs de P_{lampe} de constructeur, l'énergie appliquée par unité de temps est :

$$E = 0,36 \text{ kJ. min}^{-1}$$

On peut ainsi convertir les constantes apparentes (k_{app} en min^{-1}) déterminées ci-dessus en nouvelles constantes k' en kJ^{-1} .

$$\ln(C_0/C_t) = k' \cdot t \text{ avec } k' = k_{\text{app}} / (0,36)$$

La Figure VI.16 ci-dessous, présente la bonne application de cette nouvelle approche cinétique pour $E = 0,36 \text{ kJ.min}^{-1}$.

L'énergie appliquée spécifique (E_{as}), c'est à dire rapportée à une mole de composé initial devient égale à :

$$E_{\text{as}} = 1 / (k' \cdot C \cdot V) \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

L'ensemble des constantes apparentes obtenues, converties en valeurs de E_{as} est récapitulé dans le tableau VI.5, pour le suivi du composé initial, et le Tableau VI.6 pour le suivi du COT.

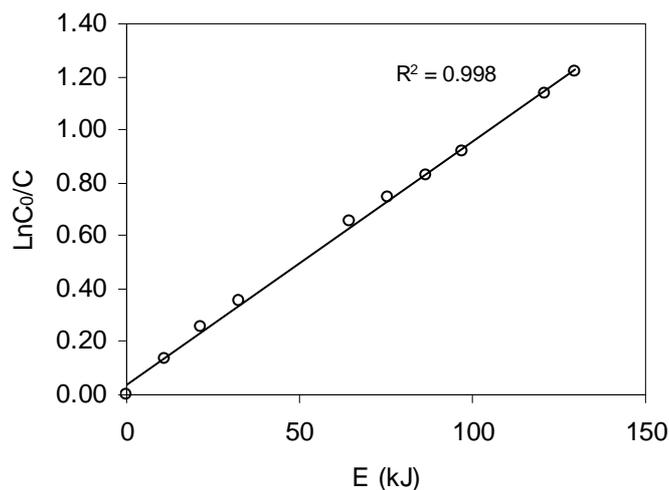


Figure VI.16 : Exploitation cinétique par rapport à l'énergie appliquée lors de photocatalyse du 4-CP
(3L réacteur, 50 μM de 4CP, $P_{\text{lampe}} = 6 \text{ W}$, pH6)

Tableau VI.5 : Constantes cinétiques apparentes et énergie appliquée spécifique pour la dégradation des trois composés modèles par photocatalyse à pH 6
(3L réacteur, 50 μM de 4CP, $P_{\text{lampe}} = 6 \text{ W}$, pH6)

composé	Masse TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	k _{app} (min ⁻¹)	k _{app} (kJ ⁻¹)	r ²	E _{as} (kJ.mole ⁻¹)
Les deux phénols de 200 μM					
4-CP	100	3,3.10 ⁻³	9,2.10 ⁻³	0,998	1,9.10 ⁵
	1000	4,2.10 ⁻³	11,7.10 ⁻³	0,977	1,4.10 ⁵
4-NP	100	1,1.10 ⁻³	3,1.10 ⁻³	0,995	5,5.10 ⁵
	1000	3,0.10 ⁻³	8,3.10 ⁻³	0,993	2,0.10 ⁵
Acide succinique					
AS (50 μM)	100	20,9.10 ⁻³	5,8.10 ⁻²	0,982	1,1.10 ⁵
	500	13,8.10 ⁻³	3,8.10 ⁻²	0,992	1,7.10 ⁵
	1000	12,3.10 ⁻³	3,4.10 ⁻²	0,996	2,0.10 ⁵
AS (100 μM)	100	7,5.10 ⁻³	2,1.10 ⁻²	0,989	1,6.10 ⁵
	500	7,6.10 ⁻³	2,1.10 ⁻²	0,994	1,6.10 ⁵
	1000	8,7.10 ⁻³	2,4.10 ⁻²	0,996	1,4.10 ⁵
AS (200 μM)	100	3,1.10 ⁻³	8,6.10 ⁻³	0,986	1,9.10 ⁵
	500	3,5.10 ⁻³	9,7.10 ⁻³	0,995	1,7.10 ⁵
	1000	5,1.10 ⁻³	1,4.10 ⁻²	0,997	1,2.10 ⁵

VI.4. Conclusion

La photocatalyse de l'acide succinique à pH 6 (composé réfractaire à l'oxydation traditionnelle par ozonation ou photolyse) permet une dégradation totale du composé organique, mais pour des temps de réaction extrêmement très élevés dans nos conditions opératoires. De plus, cette dégradation s'accompagne d'une minéralisation totale pour des durées d'irradiation encore plus longues (observée seulement après 480 minutes d'irradiation d'une solution de 50 μ M). L'effet de la concentration initiale est respecté dans ce cas, tel que prévu par l'expression de Langmuir-Hinshelwood. L'effet observé de la concentration en catalyseur est également en accord avec les données de la littérature.

L'application d'une loi simplifiée de pseudo-premier ordre est généralement parfaite et conduit à des valeurs de constantes apparentes permettant d'évaluer les quantités d'énergie appliquée par mole de composé organique. Dans le cas de l'acide succinique cette valeur de l'énergie est apparemment indépendante de la concentration initiale en composé organique (comme pour les autres procédés) et de la masse de catalyseur. Il est vrai que l'ordre de grandeur est tellement élevé (10^5 kJ/mole) et que des faibles différences sur la constante de vitesse (même d'un facteur 2) sont peu significatives au niveau de l'énergie appliquée.

Bien que moins étudiée, la photocatalyse des deux phénols semble suivre les mêmes conclusions que pour l'acide succinique. Il est surprenant de constater dans ces cas, que les valeurs des constantes apparentes et des énergies appliquées sont du même ordre de grandeur que pour l'acide succinique, contrairement à ce qui a été observé avec les autres procédés.

**VII. CONCLUSION (et discussion)
GENERALE (s)**

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. L'objectif de ce travail, orienté initialement sur le rendement énergétique de dégradation des chlorophénols par décharge électrohydraulique, a été étendu à l'évaluation de ce rendement pour d'autres procédés d'oxydation traditionnels (photolyse UV, ozonation) et avancés (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂, ozonation catalytique, photocatalyse), vis-à-vis de trois composés modèles (chloro-4 phénol, nitro-4 phénol et acide succinique).

Ce dernier chapitre constitue à la fois une discussion générale sur la comparaison des différents procédés étudiés, notamment en terme d'énergie consommée, et une conclusion du mémoire.

Il faut tout d'abord rappeler que chaque composé a été étudié dans les mêmes conditions opératoires :

- pH 6 (en milieu tamponné) ;
- concentrations comprises entre 50 et 300 µM, sauf pour l'ozonation (500 à 3000 µM) ;
- température ambiante ;
- introduction continue d'oxydant ou de photons (système semi-batch).

Bien que non précisément optimisé pour chaque composé, le procédé par décharge d'arc électrique (DAEP) ne présente qu'une très faible (voire nulle) efficacité avec les composés pas ou peu photolysables par UV (dans notre cas, le nitro-4 phénol et l'acide succinique). Seul le chloro-4 phénol a pu être complètement dégradé dans nos conditions

opératoires, cette dégradation suivant une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre sur toute la durée de la réaction.

Les quelques travaux réalisés, à Grenoble, avec le procédé à décharge électrique streamer pulsée (DESP) ont montré que ce procédé permet de dégrader partiellement le nitro-4 phénol et l'acide succinique, ce qui est probablement révélateur d'une production de radicaux oxydants dans le milieu.

La photolyse UV à 253,7 nm ne permet de dégrader que le chloro-4 phénol, comme prévu par la littérature, alors que le couplage UV/H₂O₂ permet d'oxyder (faire disparaître et minéraliser) les trois composés étudiés, avec un rapport optimal des concentrations initiales [H₂O₂]/[composé organique] supérieur ou égal 50 moles/mole. Comme pour le procédé DAEP, une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur toute la durée des réactions, même pour des concentrations initiales importantes (50 à 300 µM). Dans le cas du couplage UV/H₂O₂, la vitesse de minéralisation des trois composés est environ dix fois plus faible que la vitesse de disparition.

L'ozonation (seule ou activée) menée en réacteur semi-continu, c'est-à-dire avec introduction continue et constante d'ozone dans le réacteur, conduit à des résultats qui peuvent être interprétés par une simple loi cinétique de pseudo premier ordre, ce qui est logique dans ces conditions opératoires. L'apport de peroxyde d'hydrogène ou de catalyseur n'a aucun effet significatif sur la dégradation des deux phénols, pour lesquels une ozonation simple suffit. Dans le cas de l'acide succinique, composé organique réfractaire à l'ozone seul, la présence de catalyseur conduit à une minéralisation de ce composé.

C'est principalement pour le cas de l'acide succinique, composé réfractaire à l'ozonation et à la photolyse, que la photocatalyse en présence de TiO₂ (Degussa P25) a été testée. La dégradation (disparition et minéralisation) peut être effectivement totale, mais pour des temps de réaction très élevés dans nos conditions opératoires. L'application d'une loi simplifiée de pseudo-premier ordre est généralement parfaite. Dans le cas des deux phénols, il est surprenant de constater que les valeurs des constantes apparentes sont du même ordre de grandeur que pour l'acide succinique, contrairement à ce qui a été observé avec les autres procédés. Une explication possible est que l'adsorption des composés à dégrader (et/ou la désorption des produits d'oxydation) sur le catalyseur est dans ce cas l'étape cinétiquement limitante.

L'évaluation de l'énergie appliquée par mole de composé dégradé, que nous avons appelée « énergie appliquée spécifique ou E_{as} », constitue l'apport innovant de ce travail. Il est très intéressant de constater que pour un procédé et un composé donnés, la valeur de E_{as} est toujours (ou très souvent) indépendante de la concentration initiale en composé cible, ce qui nous permet de comparer les expérimentations effectuées à des concentrations différentes (comme en ozonation). La diminution de la constante apparente de vitesse avec l'augmentation de la concentration initiale (systématiquement constatée) est donc ainsi compensée dans l'expression de E_{as} par cette augmentation de la concentration. Les tableaux VII.1 à VII.3 ci-dessous récapitulent les valeurs obtenues de k_{app} et E_{as} .

Pour le chloro-4 phénol (4-CP), composé facilement oxydable, les valeurs de E_{as} sont très significativement plus faibles pour les procédés mettant en œuvre l'ozone (seul ou activé) et le couplage UV/H₂O₂ que pour les procédés UV₂₅₄, DAEP (ou DESP) et photocatalyse (tableau VII.1).

Tableau VII.1 : Récapitulatif des valeurs de k_{app} et E_{as} , dans le cas du suivi du 4-CP

Concentration initiale (en μM)	k_{app} (en min^{-1})	E_{as} (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Concentration initiale (en μM)	k_{app} (en min^{-1})	E_{as} (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
DAEP			Ozonation seule		
50	$27\cdot 10^{-3}$	$3,2\cdot 10^5$	1 000	$253\cdot 10^{-3}$	$6,2\cdot 10^3$ *
100	$12\cdot 10^{-3}$	$3,4\cdot 10^5$	2 000	$102\cdot 10^{-3}$	$7,7\cdot 10^3$ *
200	$7,6\cdot 10^{-3}$	$2,9\cdot 10^5$	3 000	$71\cdot 10^{-3}$	$7,4\cdot 10^3$ *
300	$5\cdot 10^{-3}$	$2,9\cdot 10^5$			
Photolyse UV ₂₅₄			Couplage O ₃ /H ₂ O ₂		
50	$124\cdot 10^{-3}$	$7,7\cdot 10^4$	2 000	$78\cdot 10^{-3}$	$10,0\cdot 10^3$ *
100	$65\cdot 10^{-3}$	$7,4\cdot 10^4$			
200	$37\cdot 10^{-3}$	$6,5\cdot 10^4$			
Couplage UV/H ₂ O ₂			Ozonation catalytique		
100	$505\cdot 10^{-3}$	$9,5\cdot 10^3$	2 000	$105\cdot 10^{-3}$	$7,5\cdot 10^3$ *
200	$288\cdot 10^{-3}$	$8,3\cdot 10^3$			
300	$210\cdot 10^{-3}$	$7,6\cdot 10^3$	Photocatalyse (TiO ₂ 1g/L)		
			200	$4,2\cdot 10^{-3}$	$1,4\cdot 10^5$

* E_{as} calculée à partir de 26 kWh/kg d'ozone

Les rendements énergétiques suivants peuvent être annoncés pour le 4-CP :

- Ozonation : $1,4\cdot 10^{-4}$ mol.kJ⁻¹
- Ozonation catalytique : $\sim 1,3\cdot 10^{-4}$ mol.kJ⁻¹
- UV/H₂O₂ : $1,2\cdot 10^{-4}$ mol.kJ⁻¹

- O_3/H_2O_2 : $\sim 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kJ}^{-1}$
- Photolyse UV_{254} : $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.kJ}^{-1}$
- Photocatalyse TiO_2 : $\sim 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.kJ}^{-1}$
- DAEP : $0,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.kJ}^{-1}$ (DESP : $\sim 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.kJ}^{-1}$).

Dans le cas de la photolyse UV et de la dégradation par DAEP (qui est essentiellement une photolyse dans nos conditions opératoires), la bibliographie et quelques uns de nos résultats montrent que la première étape principale de dégradation du 4-CP est probablement la déchloration, pour conduire à l'hydroquinone. L'intervention des radicaux hydroxyle est probablement minoritaire dans ce cas.

Dans le cas de l'ozonation seule, il a été complètement démontré par les nombreux travaux sur les phénols que la première étape est une substitution électrophile d'un atome d'hydrogène du cycle aromatique (probablement en position 2, atome de carbone fortement orienté dans le cas du 4-CP) pour conduire au catéchol correspondant. On ne peut toutefois pas négliger la formation d'hydroquinone par substitution électrophile de l'atome de chlore pour conduire à l'hydroquinone. Dans le cas de l'ozonation activée par le peroxyde d'hydrogène ou par le catalyseur, la réaction de la molécule d'ozone sur le 4-CP est tellement rapide ($3,8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à pH 6) que la réaction de HO_2^- avec O_3 à ce pH, ou le rôle du catalyseur, deviennent négligeables.

Quant au radical hydroxyle (entité oxydante majoritaire dans le couplage UV_{254}/H_2O_2), il peut attaquer le 4-CP dans de nombreuses positions, mais son caractère légèrement électrophile et sa forte capacité à « arracher » des atomes d'hydrogène conduisent à penser que son action initiale prioritaire est comparable à celle de l'ozone.

La liaison C-Cl étant énergétiquement plus forte que la liaison C-H sur ce type de molécule, il n'est donc pas étonnant que les procédés à base de photolyse soit plus énergétiquement consommateurs que les procédés à base d'ozone ou produisant significativement des radicaux hydroxyle.

Pourquoi la photocatalyse est-elle aussi consommatrice d'énergie pour obtenir le même résultat ? Plusieurs hypothèses peuvent être émises. La première qui vient à l'esprit est que l'étape d'adsorption (et/ou de désorption) est lente (par comparaison aux étapes d'oxydation), ce qui accroît le temps de réaction, donc d'irradiation. Une autre explication est que la production de radicaux hydroxyle (si c'est le mécanisme principal d'oxydation du 4-

CP, comme mentionné dans la littérature) est trop faible. Enfin, il faut également envisager une première étape prioritaire conduisant à une déchloration par un autre mécanisme qu'une attaque par le radical hydroxyle.

Il faut mentionner que par rapport à la minéralisation du 4-CP, seul le procédé UV₂₅₄/H₂O₂ conduit à une diminution suffisamment rapide du COT pour estimer le rendement énergétique ($\sim 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.kJ}^{-1}$).

Pour le nitro-4 phénol (4-NP), composé facilement oxydable mais non (ou peu) photolysable, les valeurs de E_{as} sont très significativement plus faibles pour les procédés mettant en œuvre l'ozone (seul ou activé) et le couplage UV/H₂O₂ que pour la photocatalyse (tableau VII.2).

Tableau VII.2 : Récapitulatif des valeurs de k_{app} et E_{as} , dans le cas du suivi du 4-NP

Concentration initiale (en μM)	k_{app} (en min^{-1})	E_{as} (en kJ.mol^{-1})	Concentration initiale (en μM)	k_{app} (en min^{-1})	E_{as} (en kJ.mol^{-1})
Couplage UV/H ₂ O ₂			Couplage O ₃ /H ₂ O ₂		
100	$357 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^4$	2 000	$76 \cdot 10^{-3}$	$10,3 \cdot 10^3*$
200	$155 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^4$	Ozonation catalytique		
300	$123 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^4$	2 000	$67 \cdot 10^{-3}$	$11,7 \cdot 10^3*$
Ozonation seule			Photocatalyse (TiO ₂ 1g/L)		
1 000	$172 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^3*$	200	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^5$
2 000	$73 \cdot 10^{-3}$	$10,7 \cdot 10^3*$			
3 000	$49 \cdot 10^{-3}$	$10,7 \cdot 10^3*$			

* E_{as} calculée à partir de 26 kWh/kg d'ozone

Les rendements énergétiques suivants peuvent être annoncés :

- Ozonation : $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kJ}^{-1}$
- O₃/H₂O₂ : $\sim 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kJ}^{-1}$
- Ozonation catalytique : $\sim 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kJ}^{-1}$
- UV/H₂O₂ : $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kJ}^{-1}$
- Photocatalyse TiO₂ : $\sim 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.kJ}^{-1}$

La valeur nettement plus faible du rendement énergétique en photocatalyse peut être expliquée par les mêmes hypothèses que dans le cas du 4-CP.

Comme précédemment, il faut mentionner que par rapport à la minéralisation du 4-NP, seul le procédé UV₂₅₄/H₂O₂ conduit à une diminution suffisamment rapide du COT pour estimer le rendement énergétique ($\sim 0,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.kJ}^{-1}$).

Pour l'acide succinique (AS), composé difficilement oxydable, il faut distinguer les expérimentations réalisées par suivi du composé initial (en ozonation catalytique et photocatalyse) de celles par suivi du COT (en UV/H₂O₂, ozonation catalytique et photocatalyse). Les valeurs de E_{as} sont récapitulées dans le tableau VII.3.

Tableau VII.3 : Récapitulatif des valeurs de k_{app} et E_{as}, dans le cas de l'acide succinique (suivi de AS ou de COT)

Concentration initiale (en μM)	k _{app} (en min ⁻¹)	E _{as} (en kJ.mol ⁻¹)	Concentration initiale (en μM)	k _{app} (en min ⁻¹)	E _{as} (en kJ.mol ⁻¹)
Couplage UV/H ₂ O ₂ (suivi du COT)			Ozonation catalytique (suivi de AS)		
100	17,9.10 ⁻³	2,7.10 ⁵	500	14.10 ⁻³	2,2.10 ^{5*}
200	14,4.10 ⁻³	1,7.10 ⁵	Photocatalyse (TiO ₂ 1g/L) (suivi de AS)		
300	15,1.10 ⁻³	1,1.10 ⁵			
Photocatalyse (TiO ₂ 1g/L) (suivi du COT)			50	12,3.10 ⁻³	2,0.10 ⁵
50	2,4.10 ⁻³	10.10 ⁵	100	8,7.10 ⁻³	1,4.10 ⁵
Ozonation catalytique			200	5,1.10 ⁻³	1,2.10 ⁵
500	~ 4.10 ⁻³	~ 7.10 ⁵			

* E_{as} calculée à partir de 26 kWh/kg d'ozone

Les rendements énergétiques par rapport à la dégradation de l'acide succinique sont les suivants :

- Ozonation catalytique : ~ 0,5 10⁻⁵ mol.kJ⁻¹
- Photocatalyse TiO₂ : 0,5 à 0,8 10⁻⁵ mol.kJ⁻¹

Les rendements énergétiques par rapport à la dégradation du COT sont les suivants :

- UV/H₂O₂ : 0,4 à 0,9 10⁻⁵ mol.kJ⁻¹
- Ozonation catalytique : ~ 1,4 10⁻⁶ mol.kJ⁻¹
- Photocatalyse TiO₂ : 10⁻⁶ mol.kJ⁻¹

Les valeurs obtenues pour les rendements énergétiques de dégradation de l'acide succinique (simple dégradation ou minéralisation) en ozonation catalytique et photocatalyse sont similaires.

Pour le couplage UV/H₂O₂ on constate que le rendement énergétique de minéralisation de l'acide succinique est plus élevé que pour les deux autres procédés d'oxydation catalytique. Au sujet de ce couplage, il est intéressant de noter que les rendements énergétiques de minéralisation sont toujours les mêmes quel que soit le composé étudié (environ 0,5 10⁻⁵ mol.kJ⁻¹).

Les conclusions générales qui peuvent être extraites de ce travail sont les suivantes :

1. Si l'objectif est la minéralisation du polluant à oxyder, le couplage UV₂₅₄/H₂O₂ semble être le procédé le moins consommateur d'énergie, quel que soit le composé organique. Il faut noter toutefois que le coût (équivalent énergie) du peroxyde d'hydrogène n'a pas été pris en compte dans cette approche.

2. Si l'objectif recherché est la simple dégradation de phénols (par exemple pour une biodégradation ultérieure ou une détoxification), l'ozonation seule est le procédé le plus efficace en terme d'énergie appliquée.

3. Si l'objectif recherché est la dégradation d'acides saturés (comme l'acide succinique), les performances de l'ozonation catalytique et de la photocatalyse sont similaires. Pour minéraliser, le couplage UV₂₅₄/H₂O₂ est toutefois plus performant dans ce cas.

4. Pour ce qui concerne les décharges électrohydrauliques, leur application nous semble limitée compte tenu des fortes énergies électriques à utiliser.

5. Contrairement à l'idée généralement retenue, la photocatalyse par utilisation de TiO₂ et d'une lampe (UV-A) est très consommatrice d'énergie. L'utilisation de l'énergie solaire peut compenser évidemment cette dépense énergétique, mais aux dépens d'une augmentation très importante du temps d'irradiation.

Pour ce qui concerne les perspectives, ce travail pourrait être poursuivi par l'étude comparative d'autres composés organiques et éventuellement d'autres POA (ultrasons, bombardement d'électrons, Fenton et photo-Fenton, ...), notamment au plan pratique sur des effluent réels. Au plan théorique, il serait nécessaire d'analyser les différences observées sur l'énergie appliquée sur la base des mécanismes réactionnels connues ou restant à déterminer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABDO M.S.E, SHABAN H., BADER M.S.H. (1988) – Decolorization by ozone of direct dyes in presence of some catalyts – *J. Environ.Sci. Health A* 23, 697.

AL HAYEK N., LEGUBE B., DORE M. (1989) – Ozonation catalytique (FeIII/Al₂O₃) du phénol et de ses produits d'ozonation – *Environ. Technol. Letters*, 10, 415.

ANBAR M., MEYERSTEIN D., NETA P. (1966) – Reactivity of aliphatic compounds towards hydroxyl radicals – *J. Chem. Soc.*, 8, 742-747.

ANDREOZZI R., INSOLA A., CAPRIO V., D'AMORE M.G. (1992) – The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution – *Wat. Res.* 26, 917.

ANDREOZZI R., INSOLA A., CAPRIO V., MAROTTA R., TUFANO V. (1996) – The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic ozonation in aqueous solution – *App. Catal. A: General*, 138, 75.

ARANA J., MARTINEZ NIETO J.L., HERRERA MELIAN J.A., DONA RODRIGUEZ J.M., GONZALEZ DIAZ O., PEREZ PENA J., BERGASA O., ALVAREZ C., MENDEZ J. (2004) – Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories – *Chemosphere*, 55, 893-904.

BADER H., HOIGNE J. (1982) – Determination of Ozone – Mechanisms in aqueous media – *In Ozone in Water and Wastewater Treatment*, EVANS F.L., Ann Arbor Science Publishers Inc., Chap. III, 29-59.

BAILEY P.S. (1972) – Organic grouping reactive toward ozone – mechanisms in aqueous Media – *In Ozone in Water and Wastewater treatment*, EVANS F.L., Ann Arbor Science Publishers Inc., Chap III, 29–59.

BEHNAJADY M.A., MODIRSHAHLA N., FATHI H. (2006) – Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes – *Journal of Hazardous Materials*, B136, 816-821.

BELTRAN F. J., RIVAS F.J., ESPINOSA R.M. (2002) – Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor – *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 221-231.

BHAT N., GUROL M.D. (1995) – Oxidation of chlorobenzene by ozone and heterogeneous catalytic ozonation – *27th Industrial Waste Mid-Atlantic Conference, Bethlehem, PA, USA*, 371.

BHATKHANDE D.S., KAMBLE S.P., SAWANT S.B., PANGARKAR V.G. (2004) – Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light – *Chemical Engineering Journal*, 102, 283-290.

BOULE P., GUYON C., LEMAIRE J. (1982) – Photochemistry and environment IV - photochemical behavior of monochlorophenols in dilute aqueous solution – *Chemosphere*, 11, 1179–1188

BRAUN A, MAURETTE M et OLIVEROS T. (1986) – Technologie photochimique – *édité par Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, Suisse.*

BUHLER R.E., STAEHELIN J., HOIGNE J. (1984) – Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO_2° and $\text{HO}_3^\circ/\text{O}_3^\circ$ as intermediates – *The Journal of Physical Chemistry*, 88, 2560–2564.

BURLICA R., KIRPATRIC M.J., FINNEY W.C., CLARK R.J., LOCKE B.R. (2004) – Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges – *Journal of Electrostatics*, 64, 35-43.

BURLICA R., KIRPATRIC M.J., LOCKE B.R. (2006) – Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water – *Journal of Electrostatics*, 64, 35-43.

BUXTON G.V., BYDDER M. and SALMON G.A. (1998) – Reactivity of chlorine atoms in aqueous solution. Part I: the equilibrium $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^{\bullet-}$ – *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 5, 653-657.

BUXTON G.V., GREENSTOCK C.L., HELMAN W.P., ROSS A.B. (1988) – Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($^\circ\text{OH}/\text{O}^\circ$) in aqueous solution – *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 513-886.

CABELLI D.E., BIELSKI B.H.J. (1985) – *Z. Naturforsch., B, Anorg. Chem., Org. Chem.* 40B, 1731-1737

CERCEK B., EBERT M. (1968) – *Adv. Chem. Ser.* 81, 210-221.

CHANG J.S., LOY P.C., URASHIMA K., BRYDEN A.D. (2000) – Pulsed arc discharge in water: mechanism of current conduction and pressure wave formations – *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Annual Report Conference on.* 1, 105-108.

CHANG J-S., LOOY P.C., URASHIMA K. (1998) – Electrohydraulic discharge treatments of contaminated water – *Proceedings of the asia-pacific workshop on water and air treatment by advanced oxidation technologies: innovation and commercial applications, December*, 17-19.

CHEN D., RAY K. A. (1998) – Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO_2 suspension – *Water Research*, 32, 3223-3234

CLEMENTS J. S., SATO M., DAVIS R. H. (1987) – Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water – *IEEE Trans. Ind. Appl.*, IA-23, 224.

CZAPLICKA M. (2006) – Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution – *Journal of Hazardous Materials*, B134, 49-59.

DANESHVAR N., BEHNAJADY M. A., ASGHAR Y.Z. (2007) – Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/ H_2O_2 process: Influence of operational parameters and reaction mechanism – *Journal of Hazardous Materials*, 139, 2, 275-279.

DANESHVAR N., RABBANI M., MODIRSHAHLA N., BEHNAJADY M. A. (2004) – Kinetic modelling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/ TiO_2 process – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168, 39-45.

DANG T.H., DENAT A., LESAIN O., TEISSE DRE G. (2008) – Degradation of organic molecules by streamer discharges in water: coupled electrical and chemical measurements – *Plasma Sources Sci.Technol.* 17.

DE A. K., CHAUDHURI B., BHATTACHARJEE S., DUTTA B. (1999) – Estimation of °OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation – *Journal of Hazardous Materials*, B 64, 91-104

DE LAAT J., GALLARD H., ANCELIN S., LEGUBE B. (1999) – Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂ – *Chemosphere*, 39, 15, 2693-2706.

DE LAAT J., LE TRUONG G., LEGUBE B. (2004) – A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ – *Chemosphere*, 55, 715–723.

DECORET C., ROYER J., LEGUBE B., DORE M. (1984) – Experimental and theoretical studies of the mechanism of the initial attack of ozone on some aromatics in aqueous medium – *Environ. Tech. Letters*, 5, 207-218.

DELANOE F., ACEDO B., KARPEL VEL LEITNER N., LEGUBE B. (2001) – Relationship between the structure of Ru/CeO₂ catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid solutions – *Applied Catalysis : B*, 29, 315-325.

DEMEUSY A. (2003) – Dégradation de chlorophénols par décharges à arc électriques pulsées – Mémoire de DEA, LCEE, ESIP, Université de Poitiers.

DIECKMANN M., GRAY K.A. (1995) – A comparison of the degradation of 4-nitrophenol via direct and sensitized photocatalysis in TiO₂ slurries – *Wat. Res.*, 30, 1169-1183.

DORE M. (1989) – Chimie des oxydants et traitement des eaux – *Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris*

DORE M., LEGUBE B. (1983) – Mécanisme d'action de l'ozone sur les composés aromatiques simples – *J. F. Hydr.*, 14, n° 40, 11-30.

DUDUYER J.F. (2004) – Dégradation du 4-chlorophénol par décharges à arc électriques pulsées – Mémoire de Master de Recherche, LCEE, ESIP, Université de Poitiers.

DURAND A.P., BROWN R., WORRALL D., WILKINSON F. (1996) – A nanosecond laser flash photolysis study of aqueous 4-chlorophenol – *J. Photochem. Photobiol.*, 96, 35–43

EISENBERG G. (1943) – Colorimetric determination of hydrogen peroxide – *Indus. Eng. Chem.*, 15, 327-328.

EISENHAEUER H.R. (1971) – Dephenolization by ozonolysis – *Water research*, 5, 467-472.

FUJISHIMA A., RAO T.N., TRYK D.A. (2000) – Titanium dioxide photocatalysis – *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.

GALLARD H. (1998) – Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III) – *thèse poitiers, 16 septembre.*

GARCIA-EINSCHLAG F., CARLOS L., CAPPARELLI A.L. (2003) – Competition kinetics using the UV/H₂O₂ process: A structure reactivity correlation for the rate constants of hydroxyl radicals toward nitroaromatic compounds – *Chemosphere*, 53, 1–7.

GAYA U.I., ABDULLAH A. H. (2008) – Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems – *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry review*, 9, 1-12.

GHALY M. Y., HARTEL G., MAYER R., HASENER R. (2001) – Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study – *Waste Management*, 21, 41-47.

GIMENEZ D. C., ADDARDAK A., CERVERA-MARCH S., ESPLUGAS S. (2002) – Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants – *Catalysis Today*, 76, 177-188.

GIMENO O., CARBAJO M., BELTRAN F.J., RIVAS F.J. (2005) – Phenol and substituted phenols AOPs remediation – *Journal of Hazardous Materials*, B119, 99-108.

GONZALEZ M.G., OLIVEROS E., WORNER M., BRAUN A.M. (2004) – Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems – *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews*, 5, 225-246.

GRABNER G., RICHARD C., KOHLER G., (1994) – Formation and reactivity of 4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene in the photolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution at ambient temperature – *J. Am. Chem. Soc.* 116, 11470-11478.

GRACIA R., ARAGUES J.L., OVELLERIO J.L. (1996) – Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation by-products – *Ozone Sci. Engng.* 18, 195.

GRACIA R., ARAGUES J.L., OVELLERIO J.L. (1998) – Mn(II)-catalysed ozonation of raw Ebro river water and its ozonation by-products – *Wat. Res.* 32, 57.

GUILLARD C., LACHHEB H., HOUAS A., KSIBI M., ELALOUI E., HERRMANN J. M. (2003) – Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂ – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158, 27-36.

GUITTONNEAU S., DE LAAT J., DORE M., DUGUET J.P., BONNEL C. (1988a) – Etude de la dégradation de quelques composés organochlorés volatils par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux – *Revue des Sciences de l'Eau*, 1, 35-54.

GUITTONNEAU S., DE LAAT J., DORE M., DUGUET J.P., BONNEL C. (1988b) – Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse U.V. et par photolyse du peroxyde d'hydrogène – *Environ. Technol. Letters*, 9, 1115-1128.

GUITTONNEAU S., MOMEGE S., SCHAFMEIER A., VIAC P.O., MEALLIER P. (1994) – Etude comparative de la dégradation du bromoxylil et du bromoxynil heptanoate par photolyse U.V. et par oxydation chimique ($H_2O_2/U.V.$, O_3 , Cl_2) – *GRUTTEE, Poitiers, septembre*, 1, 34.

HAAG W. R., HOIGNE J. (1985) – Photo-sensitized oxidation in natural water via $^{\circ}OH$ radicals – *Chemosphere*, 14, 11-12, 1659-1671.

HACHENSPILL L., BESSON J., HEROLD A. (1958) – *Chimie minérale, Tome 2*, 1506-1525 Ed. P.U.F

HERRMANN J.M. (1999) – Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants – *Catalysis Today*, 53, 115-129.

HERRMANN J.M., DUCHAMP C., KARKMAZ M., BUI T.H., LACHHEB H., PUZENAT E., GUILLARD C. (2007) – Environmental green chemistry as defined by photocatalysis – *Journal of Hazardous Materials*, 14, 624-629.

HERRMANN J.M., GUILLARD C (2000) – Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters – *C.R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chimie/Chemistry*, 3, 23, 417-422.

HERRMANN J.M., PICHAT P. (1980) – Heterogeneous photocatalysis. Oxidation of halide ions by oxygen in ultraviolet irradiated aqueous suspension of titanium dioxide – *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 76, 1138–1146.

HEWES C.G., DAVINSON R.R. (1972) – Removation of waste water by ozonation – *Water AIChE Symposium Series*, 69, 71.

HOFFMANN M.R., MARTIN S.T., CHOI W., BAHNEMANN D.W. (1995) – Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis – *Chem. Rev.*, 69-96

HOIGNE J., BADER H. (1983a) – Rate constants for reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I Non dissociating organic compounds – *Water Research*, 17, 173-183.

HOIGNE J., BADER H. (1983b) – Rate constants for reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II Dissociating organic compounds – *Water Research*, 17, 185-194.

HOIGNE J., BADER H., Haag W.R., STAEHELIN J. (1985) – Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III – *Water Research*, 19, 993-1004.

HUGUL M., APAK R., DEMIRCI S. (2000) – Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols – *Journal of Hazardous Materials B* 7, 193-208

INEL Y., OKTE A. N. (1996 a) – Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO_2 photogeneration – *Toxicological and environmental chemistry*, 55, 1-4, 115-126.

INEL Y., OKTE A. N. (1996 b) – Photocatalytic degradation of succinic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration – *Toxicological and environmental chemistry*, 55, 1-4, 115-126.

IOA - International Ozone Association (1987) – Iodometric method for the determination of ozone in a process Gas - IOA Standardisation Committee Europe-001/87(F).

JAYSON G. G., PARSON B. and SWALLOW A. J. (1973) – Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution – *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1597-1607.

KARPEL VEL LEINER N., DORE M. (1997) – Mécanisme d'action des radicaux °OH sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse : Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les système H₂O₂/UV et O₃/H₂O₂ – *Water Research*, 31, 6, 1383-1397

KARPEL VEL LEINER N., SYOEN G., ROMAT H., URASHIMA K., CHANG J.-S. (2005) – Generation of active entities by the pulsed arc electrohydraulic discharge system and application to removal of atrazine – *Water Research*, 39, 19, 4705-4714.

KARPEL VEL LEITNER N., DELANOE F., ACEDO B., LEGUBE B. (2000) – Reactivity of various Ru/CeO₂ catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions – *New J. Chem.*, 2000, 24, 229-233.

KARPEL VEL LEITNER N., DELOUANE B., LEGUBE B., LUCK F., (1999) – Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution – *Ozone Sci.Engin.* 21, 264.

KAVITHA V., PALANIVELU K. (2005) – Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes – *Journal of Photochemistry A: Chemistry*, 170, 83-95.

KOSMULSKI M. (2006) – pH-dependent surface charging and points of zero charge III. Update – *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 730-741.

KRYSA J., KEPPERT M., JIRKOVSKY J., STENGL V., SUBRT J. (2004) – The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst – *Materials Chemistry and Physics*, 86, 333-339.

KUO C.H., HUANG C.H. (1995) – Aqueous phase ozonation of chlorophenols – *Journal of Hazardous Materials*, 41, 31-45.

KURAHASHI M., KATSURA S., MIZUNO A. (1997) – Radical formation due to discharge inside bubble in liquid – *Journal of Electrostatics*, 42, 93-105.

LANG P. S., CHING W. K., WILLBERG D.M. and HOFFMANN M. R. (1998) – Oxidative degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene by ozone in an electrohydraulic discharge reactor – *Environment Science and Technology*, 32, 3142-3148.

LE TRUONG G., DE LAAT J., LEGUBE B. (2004) – Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂ – *Water Research*, 38, 2384–2394.

LEGRINI O., OLIVEROS E., BRAUN A.M. (1993) – Photochemical processes for water treatment – *Chem. Rev.* 93, 671–698.

LEGUBE B. (1983) – Contribution à l'étude de l'ozonation de composés aromatiques en solution aqueuse – *Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Poitiers, France, n° 361*.

LEGUBE B., GUYON S., SUGIMITSU H., DORE M. (1983) – Ozonation of some aromatic compounds in aqueous solution : styrene, benzaldehyde, naphtalene, diethylphthalate, ethyl and chlorobenzenes – *Ozone : Sc. & Eng.*, 5, 151-170.

LEGUBE B., KARPEL VEL LEINER N. (1999) – Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment – *Catalysis Today*, 53, 61-72.

LEI L., ZHANG Y., ZHANG X., SHEN Y. (2008) – Using a novel pulsed high-voltage gas-liquid hybrid discharge continuous reactor for removal of organic pollutant in oxygen atmosphere – *Journal of Electrostatics*, 66, 16-24.

LIPCZYNSKA-KOCHANY E., BOLTON J.R. (1991) – Flash photolysis/HPLC method for studying the sequence of photochemical reactions: applications to 4-chlorophenol in aerated aqueous solution – *J. Photochem. Photobiol. A* 58, 315–322

LOCKE B. R., SATO M., SUNKA P., HOFFMANN M. R., CHANG J.S. (2006) – Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment – *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 882-905.

MA J., GRAHAM N.J.D. (1997) – Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine – *Ozone Sci. Engin.*, 19, 227.

MAIRA A.J., YEUNG K.L., SORIA J., CORONADO J.M. BELVER C., LEE C.Y., AUGUGLIARO V. (2001) – Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts – *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 327-336.

MANSILLA H.D., BRAVOA C., FERRYRA R., LITTER M.I., JARDIM W.F., LIZAMA C., FREER J., FERNANDEZ J. (2006) – Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂ – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 188–194.

MARCI G., GARCIA-LOPEZ E., PALMISANO L. (2008) – Mechanistic aspects of oxalic acid oxidation by photocatalysis and ozonation – *J Appl Electrochem*, 38, 1029-1033.

MAS D., PICHAT P., GUILLARD C., LUCK F. (2005) – Removal of monochloroacetic Acid in Water by Advanced Oxidation Based on Ozonation in the Presence of TiO₂ Irradiated at $\lambda > 340$ nm – *Ozone: Science and Engineering*, 27, 311-316.

MILLS A., MORRIS S. (1993) – Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: A study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration – *Photochem. Photobiol, A Chem.*, 71, 75-83.

MILLS A., WANG J. (1998) – Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by TiO₂ thin films – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 118, 53-63.

MOZZANEGA M.N., HERRMANN J.M., PICHAT P. (1977) – Oxydation d'alkyltoluenes en alkylbenzaldehydes au contact de TiO₂ irradié sous UV – *Tetrahedron Letters*, 18, 34, 2965–2966.

NADTOCHENKO V., KIWI J. (1998) – Photolysis of FeOH⁺ and FeCl²⁺ in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields – *Inorg Chem.*, 37, 20, 5233-5238.

NAGARAJAN V., FESSENDEN R. W. (1985) – Flash photolysis of transient radicals. X₂- with X=Cl,Br,I and SCN. – *J. Phys. Chem.*, 89, 11, 2330-2335.

NAYDENOV A., MEHANDJIEV D. (1992) – Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone – *App. Catal. A: General*, 97, 17.

NGUYEN Q.T. (2007) – Dégradation photocatalytique du dichlorofénac et du sulcotrion en solution aqueuse – *Thèse de doctorat*, Université de Poitiers.

NIANG-GAYE., KARPEL VEL LEITNER N. (2005) – Participation des radicaux carbonate à l'oxydation de l'atrazine lors de l'ozonation de solutions aqueuses contenant des ions hydrogénocarbonate – *Revue des Sciences de l'Eau*, 18, 65-86.

NOWELL L.H., HOIGNE J. (1987) – Interaction of iron (II) and other transition metals with aqueous ozone – *8th Ozone World Congress, Zurich, September*, E80.

PALMISANO G., ADDAMO M., AUGUGLIARO V., CARONNA T., PAOLA A. D., LOPEZ E. G., LODDO V., MARCI G., PALMISANO L., SCHIAVELLO M. (2007) – Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis – *Catalysis Today*, 122, 118-127.

PERA-TITUS M., MOLINA V.G., BANOS M.A., GIMENEZ J., ESPLUGAS S. (2004) – Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review – *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.

PICHAT P., HERRMANN J.M., DISDIER J., MOZZANEGA M.N. (1979) – Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320 K. Selectivity – *Journal of Physical Chemistry*, 83, 24, 3122–3126.

PINES D., HUMAYAN R., RECKHOW D.A., SPANGENBERG C. (1994) – A catalytic oxidation process for removal of ozone by-products – *Water Quality Technology Conference, San Francisco, CA, USA, 6–10 November 1994, part II – session 4A*, 1493.

POSNER A., BOWDEN J. (1980) – Adsorption isotherms: should they be split – *Journal of Soil Science*, 31, 1-10.

QAMAR M., MUNEER M., BAHNEMANN D. (2006) – Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide – *Journal of Environmental Management*, 80, 99-106.

QU X., ZHENG J., ZHANG Y. (2007) – Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor – *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 429-434.

ROSENFELDT E.J., LINDEN K.G., CANONICA S., GUNTEN U.V. (2006) – Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂ – *Water Research*, 40, 3695 – 3704.

SAHNI M., LOCKE B.R. (2006) – Quantification of hydroxyl radicals produced in aqueous phase pulsed electrical discharge reactors – *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 17, 5819–5825.

SAN N., HATIPOGLU A., KOCTURK G., CINAR Z. (2002) – Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146, 189–197

SAQUIB M., MUNEEER M. (2003) – TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions – *Dyes and Pigments*, 56, 37–49.

SATO M., OHGIYAMA T., CLEMENTS J. S. (1996) – Formation of Chemical Species and Their Effects on Microorganisms Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water – *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 32, 106.

SATUF M.L., BRANDI R.J., CASSANO A.E., ALFANO O.M. (2008) – Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study – *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 37–49.

SCHECK C.K., FRIMMEL F.H. (1995) – Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen – *Wat. Res.*, 29, 10, 2346-2352.

STAEHELIN J., BUHLER R.E., HOIGNE J. (1984) – Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis: 2 °OH and °HO₄ as chain intermediates – *The Journal of Physical Chemistry*, 24, 5999-6004.

STAEHELIN J., HOIGNE J. (1982) – Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide – *Environ. Sci. Technol.* 16, 10, 676-681.

STAEHELIN J., HOIGNE J. (1985) – Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions – *Environ. Sci. Technol.*, 19, 12, 1206-1213.

STAFFORD U., GRAY K.A., KAMAT P.V. (1994) *J. Phys. Chem.* 98, 6343-6351.

STUMM W., BEHRA P., SIGG L. (2000) – Chimie des milieux aquatiques - Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement – *Editeur : Dunod.*

SUGIARTO A. T., ITO S., OHSHIMA T., SATO M. SKALNY J. D. (2003) – Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water – *J. Electrostat.*, 58, 135 – 45.

SUGIARTO A.T., SATO M. (2001) – Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution – *Thin Solid Films*, 386, 295-299.

SUN B., SATO M., and CLEMENTS J.S. (2000) – Oxidative processes occurring when pulsed high voltage degrade phenol in aqueous solution – *Environmental Science and Technology*, 34, 509-513.

SUN B., SATO M., HARANO A., CLEMENTS J.S. (1998) – Non-uniform pulse discharge-induced radical production in distilled water – *Journal of Electrostatics*, 43, 115-126.

SUN H., BAI Y., LIU H., JIN W., XU N. (2009) – Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol over an efficient N-doped TiO₂ under sunlight irradiation – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201, 15-22.

SUNKA P., BABICKY V., CLUPEK M., LUKES P., SIMEK M., SCHMIDT J., CERNAK M. (1999) – Generation of Chemically Active Species by Electrical Discharges in Water – *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8, 258.

SVETLICHNYI V.A., CHAIKOVSKAYA O.N., BAZYL O.K., KUZNETSOVA R.T., SOKOLOVA I.V., KOPYLOVA T.N., MESHALKIN Y.P. (2001) – Photolysis of phenol and para-chlorophenol by UV laser excitation – *High Energy Chem.* 35, 288-294.

TACE E.M., DE LAAT J., DORE M. (1992) – Photodécomposition de l'atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène – *J. Français d'Hydrologie*, 23, 233-249.

THEURICH J., LINDNER M., BAHNEMANN D. W. (1996) – Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study – *Langmuir*, 12, 6368-6376.

THOMPSON P.E., SHARAATT P.N., HUTCHISON J. (1995) – Heterogeneous catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solutions – *The 1995 ICHIME Research Event, 1st European Conference*, 297.

THORNTON A.T., LAURENCE G.S. (1973) – Kinetics of oxidation of transition-metal ions by halogen radical anions. Part I. The Oxidation of iron (II) by dibromide and dichloride ions generated by flash photolysis – *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, 8, 804-813.

USEPA (1999) – EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants – Table 3-3, 3-10.

VENKATADRI R., PETERS R.W. (1993) – Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis – *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10, 107-149.

VOLK C., ROCHE P., JORET J.C., PAILLARD H. (1997) – Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution – *Wat. Res.* 31, 650.

WAN H.B., WONG M.K., MOK C.Y. (1994) – Comparative Study on the Quantum Yields of Direct Photolysis of Organophosphorus Pesticides in Aqueous Solution – *J. Agric. Food Chem.*, 42, 2625-2630

WANG C., LI J., MELE G., YANG G.M., ZHANG F.X., PALMISANO L., VASAPOLLO G. (2007) – Efficient degradation of 4-nitrophenol by using functionalized porphyrin-TiO₂ photocatalysts under visible irradiation – *Applied Catalysis B: Environmental*, 76, 218-226.

WANG N., LI X., MELE G., WANG Y., QUAN X., CHEN G. (2009) – Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method – *Chemical Engineering Journal*, 146, 30-35.

WEAST R.C. (1980-1981) – In Handbook of Chemistry and Physics – 61st Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.

WEEKS J.L. RABANI J. (1966) – The pulse radiolysis of deaerated aqueous carbonate solution:-I. Transient optical spectrum and mechanism, II pK for °OH radicals – *J.Phys. Chem.* 70, 2100-2106.

WEN Y., JIANG X., LIU W. (2002) – Degradation of 4-chlorophenol by High-Voltage Pulse Corona Discharges Combined with Ozone – *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 22, 173-185.

WILKE K., BREUER H.D. (1999) – The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 121, 49-53.

WILLBERG D.M., LANG P.S., HÖCHEMER R.H., KRATEL A. HOFFMAN M.R. (1996) – Degradation of 4-chlorophenol, 3,4-dichloroaniline and 2,4,6 trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge reactor – *Environmental Science and Technology*, 30, 2526-2534.

YAN J.H., LIU Y.N., BO Zh., LI X.D., CEN K.F. (2008) – Degradation of gas-liquid gliding arc discharge on Acid Orange II – *Journal of Hazardous Materials*, 157, 441-447.

YONAR T., KESTIOGLU K., AZBAR N. (2006) – Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process – *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 223-228.