

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

**Département de Génie de l'Environnement**

**LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT**

**Mémoire de Master**

**En vue de l'obtention du diplôme de master en Génie de l'environnement**

**Thème**

**La génération des radicaux hydroxyles**

**BIAA Walid**

**Sous la direction de : Mme J. ARRAR MCA, Mme F. KIES MCB**

**Présenté(e) et soutenue publiquement le 16/06/2016 :**

**Composition du Jury :**

**Président de jury : Mr R. KERBACHI**

**Examineur : Mr A. NAMANE**

**Promotrice : M<sup>lle</sup> J. ARRAR**

**Co-promotrice : M<sup>lle</sup> F. KIES**

**Professeur, ENP**

**Maitre de conférences A, ENP**

**Maitre de conférences A, ENP**

**Maitre de conférences B, ENP**

**ENP 2016**

## ملخص:

يناقش هذا المشروع عمليات الأكسدة المتقدمة لعلاج مياه الصرف الصحي والنفايات الصناعية السائلة بالإضافة إلى التربة الملوثة. وتشمل هذه الأساليب في معظمها الجمع بين اثنين أو ثلاثة متفاعلات (مؤكسد) لتوليد جذور الهيدروكسيل. الجذور الحرة هي أفراد كيميائية نشطة للغاية تتفاعل بسرعة وغير انتقائية بالنسبة لمعظم المركبات العضوية، والتي يصعب علاجها بالتقنيات البيولوجية أو التقنيات الكيميائية التقليدية. هذه العمليات تزدهر حاليا في مجال التكنولوجيا البيئية، من أجل تحسين نظم معالجة مياه الصرف الصحي المنزلية والصناعية، واستبدال التقنيات التقليدية الغير فعالة لإزالة الملوثات العضوية المقاومة للاكسدة، وغير العضوية الميكروبية. هذه الوثيقة تهدف إلى تلخيص وشرح مبدأ عمليات الأكسدة المتقدمة لاسيما عملية إنتاج أو تحرير جذور الهيدروكسيل و استعمالها في معالجة البينات المعرضة للتلوث بالمركبات العضوية الثابتة، السامة و المقاومة للعلاج.

**الكلمات المفتاحية:** عمليات الأكسدة المتقدمة، مؤكسد، جذور الهيدروكسيل، المركبات العضوية.

## Abstract:

This work discusses advanced oxidation processes (AOPs) for the treatment of sewage and industrial effluents but also soil. These methods involve mostly in combination two or three reagents (oxidants) to generate hydroxyl radicals. Free radicals are highly active species capable of reacting quickly and non-selectively on most organic compounds, deemed difficult to oxidize biologically or by conventional chemical treatments.

These processes are currently expanding in the field of environmental technologies, in order to improve existing treatment systems for municipal and industrial wastewater, or replace inefficient conventional technologies for the removal of refractory organic contaminants, inorganic and microbial.

This document aims to summarize the various POA, to explain their operating principle in particular the production or generation of hydroxyl radicals for their application in the treatment of subjects environments to pollution from persistent organic compounds POPs, which are very toxic and refractory.

**Keywords:** advanced oxidation processes, oxidants, hydroxyl radical, persistent organic compounds.

## Résumé

Ce travail traite des procédés d'oxydation avancée (POAs) pour le traitement des eaux et des effluents industriels mais également des sols. Ces procédés mettent pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels.

Ces procédés sont présentement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, ceci afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'enlèvement de contaminants organiques réfractaires et inorganiques.

Ce document a pour objectif de faire une synthèse des différents POAs, d'en expliquer leurs principes de fonctionnement en particulier la production ou la génération des radicaux hydroxyles pour leur application dans le traitement des milieux sujets à la pollution par les composés organiques persistants POPs, qui sont très toxiques et réfractaires.

**Mots clés:** procédés d'oxydation avancée, oxydants, radicaux hydroxyles, composés organiques persistants.

## *Dédicaces*

*Je remercie DIEU le tout puissant, auquel je m'accroche pour tout travail que J'accomplis*

*Aux deux êtres qui me sont les plus chers au monde, mes parents, ma mère qui m'a toujours soutenue, et mon père qui a tout fait pour que je ne manque de rien,*

*Que Dieu vous protège*

*Merci pour votre éducation*

*A mon frère: Aymen, et mes sœurs : Houria, Naima, Chahra et Fatima*

*A mes amis*

*A toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à ce travail.*

*Walid*

*Je remercie tout d'abord **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage de surmonter les moments les plus difficiles de ma vie et la volonté de mener à terme ce travail.*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.*

*Je tiens à remercier chaleureusement, notre promotrice Dr. J. ARRAR maître de conférences au département de Génie de l'environnement à l'E.N.P, pour son encadrement tout d'abord, sa patience, sa gentillesse, de ses conseils et de ses remarques avisés pour que ce travail puisse être mené à terme.*

*Toute ma gratitude s'adresse à Mlle. F .KIES maître de conférences au département de Génie chimique à l'E.N.P pour sa gentillesse, sa présence et son aide durant tout le long de mon étude.*

*Je remercie Monsieur R. Kerbachi, Professeur à l'E.N.P, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury, qui aura à juger le présent travail.*

*Mes remerciements les plus respectueux vont également à Mr A. NAMANE, docteur à l'ENP pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je ne saurais terminer, sans oublier de remercier mes parents, mes frères, mes sœurs, mes amis et tous ceux qui m'ont encouragé et supporté tout au long de ce travail.*

# Sommaire

Listes des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction.....	11
1. Procédés d'oxydation chimique.....	13
2. Procédés d'oxydation avancée.....	13
3. Radicaux hydroxyles.....	14
3.1. Caractéristique des OH <sup>•</sup> .....	14
3.2. Mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle.....	16
4. Procédés générant des radicaux OH <sup>•</sup> .....	17
5. Procédés d'oxydation avancée de nature physique.....	18
5.1. Sonochimie.....	18
5.2. Radiolyse.....	19
5.3. Plasma d'air humide.....	20
6. Procédés basés sur la photolyse.....	21
6.1. Irradiation UV.....	21
6.2. Photolyse UV-V de l'eau (UV / H <sub>2</sub> O).....	23
6.3. Photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	23
7. Procédés basés sur l'ozonation.....	25
7.1. Ozonation simple.....	25
7.2. Peroxonation (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	28
7.3. Photolyse de l'ozone (O <sub>3</sub> / UV).....	29
7.4. Photo-peroxonation (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV).....	30
8. Procédés basés sur le réactif de Fenton.....	30
8.1. Procédés Fenton.....	31
8.1.1. Historique.....	31
8.1.2. Mécanismes des réactions de Fenton.....	31
8.1.2.1. Le système Fenton en milieu acide (pH 2-3).....	33
8.1.2.2. Le système Fenton en milieu acide dilué (pH>3,5) ou neutre.....	35
8.2. Procédés Photo-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV).....	37
8.3. Procédé électro-Fenton.....	38
9. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs.....	39
9.1. La photocatalyse hétérogène TiO <sub>2</sub> .....	39
9.2. Formation des espèces réactives.....	40

9.3. Photocatalyse solaire et dans le visible.....	42
10. Procédé électrochimique (l'oxydation anodique) .....	43
Conclusion.....	46
Références bibliographiques.....	48

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1:</b> Constantes de vitesse de la réaction entre le radical OH <sup>•</sup> et des composés organiques en milieu aqueux.....	15
<b>Tableau 2:</b> Réactions des radicaux OH <sup>•</sup> affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.....	16
<b>Tableau 3:</b> Principales réactions se produisant dans le plasma d'air humide.....	20
<b>Tableau 4:</b> Les principales réactions intervenant dans les systèmes Fenton et les constantes de vitesse k en l'absence de substrat organique.....	32

## *Liste des figures*

<b>Figure 1:</b> Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles OH <sup>•</sup> .....	18
<b>Figure 2:</b> Schéma réactionnel de la photolyse des HAP dans une solution aqueuse en présence d'oxygène .....	23
<b>Figure 3:</b> Principales réactions intervenant dans le système UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	24
<b>Figure 4:</b> Voies d'oxydation d'un substrat S par ozonation .....	27
<b>Figure 5:</b> Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par ozonation en milieu pH ≤ 8. ....	27
<b>Figure 6:</b> Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	28
<b>Figure 7:</b> Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par O <sub>3</sub> /UV .....	30
<b>Figure 8:</b> Réactions se produisant dans le système photo Fenton .....	38
<b>Figure 9:</b> Principe de la photocatalyse hétérogène sur oxyde de titane .....	41
<b>Figure 10:</b> Réactions intervenant dans le système TiO <sub>2</sub> /UV .....	42



## *Liste des abréviations*

POA : Procèdes d'oxydation avancée.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

PCB:biphényles polychlorés.

UV : Ultraviolet.

US : Ultrason.

UV-V :l'ultraviolet du vide.

# *Introduction générale*

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement des polluants émergents réfractaires. Ces substances dites biorécalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants (USEPA, 1997). De plus, certains de ces composés sont reconnus pour leurs effets cancérigènes et mutagènes, ou leurs interférences avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens). Parmi eux, se trouvent des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des produits cosmétiques etc., lesquels sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine (Auriol et al., 2007).

Ces contaminants ; dits polluants émergents ; échappent pour la plupart aux traitements classiques. Leur présence dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation majeur pour la plupart des agences environnementales des pays industrialisés (Canada, États-Unis et Communauté européenne) (Servos et al., 2005).

Dans l'optique de leur élimination, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi elles, se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POAs. Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels.

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (109 fois plus élevée) (Parsons, 2004). Ce sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques, elles réagissent avec les doubles liaisons  $\text{-C=C-}$  et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires (Gogate et Pandit, 2004).

Ces POAs ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines (Parsons, 2004), pour l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles (Bhowmick et Semmens, 1994), la décoloration des eaux (Hsing et al., 2007), la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques (Ikehata et El-din, 2006), le traitement des eaux de piscine (Parsons, 2004), la désinfection des eaux (Goncharuk et al., 2003), la production d'eau ultra pure (Parsons, 2004), le traitement des eaux usées industrielles (Martinez-Huitle et Ferro, 2006), le traitement de lixiviat d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales (Flotron et al., 2003), etc.

Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels (Drogui et al., 2007).

L'objectif de ce travail est de faire une synthèse sur la production des radicaux hydroxyles par les procédés d'oxydation avancée (POAs) dans le traitement des sols, des eaux et des effluents, pour l'élimination des polluants réfractaires dans un contexte où les normes environnementales deviennent de plus en plus sévères. De manière plus spécifique, l'objectif est de comprendre les mécanismes réactionnels des POAs.

# *Etude bibliographique*

## **1. Procédés d'oxydation chimique**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées lorsque les procédés biologiques sont plus au moins inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des polluants non biodégradables et/ou toxiques et à de fortes concentrations (hydrocarbures lourds, HAPs, PCBs). Ils sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans le milieu à traiter.

A cet effet, des réactifs chimiques fortement oxydants sont utilisés pour dégrader jusqu'au stade de la minéralisation les composés organiques toxiques. Les agents oxydants généralement utilisés sont le chlore, l'ozone, le permanganate, l'hypochlorite de sodium et l'eau oxygénée (Gogate et Pandit, 2004; Robinson, 2001).

D'autres oxydants tels le fluorure de xenon XeF et le difluorure d'oxygène  $OF_2$  ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous formes réduites. Aussi, les oxydants à base d'halogène ne sont pas acceptables en tant qu'oxydant, parce qu'ils peuvent former des organo-halogénés tels les trihalométhanes, composés très nocifs (Rook, 1974).

Les réactifs à haut pouvoir d'oxydation à base d'oxygène, sans halogène et sans métal sont très attractifs s'ils répondent à certains critères d'exigence. Ils doivent être :

- faciles à manipuler ;
- non corrosifs ;
- non toxique et n'induisent pas de pollution secondaire (Guivrach, 2004).

On peut citer parmi ces oxydants, le radical hydroxyle ( $OH^\bullet$ ), l'oxygène atomique (O), ozone ( $O_3$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) (Hoeben, 2000; Guivarch, 2004).

## **2. Procédés d'oxydation avancée**

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles d'oxydation sont insuffisantes, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale.

Les POAs ont été définis pour la première fois comme étant des procédés de traitement opérant à température et pression ambiantes conduisant à la formation, en quantité suffisante, d'oxydants très puissants : les radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ) (Glaze et al., 1987; Andreozzi et al., 1999; Lopez et al., 2000; Oppenlander, 2003).

Le développement des POAs pour le traitement des eaux contaminées par des matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions radicalaires. Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (in situ) des intermédiaires radicalaires appelées radicaux libres très réactifs. Ces entités sont (Zhou et Smith, 2001) :

- Le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  le plus réactif ;
- L'ion radical superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet -}$  assez réactif ;
- L'ion ozonide  $\text{O}_3^{\bullet -}$  peu réactif ;
- Le radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2^\bullet$  peu réactif ;
- Le radical  $\text{HO}_3^\bullet$  peu réactif.

On peut distinguer différents procédés d'oxydation avancée, de nature physique ou basés : sur la photolyse, sur l'ozonation, sur la réaction de Fenton, sur l'utilisation de semi-conducteurs et sur les procédés électrochimiques.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, et de la composition du milieu. En effet, la présence de matières réductrices de nature organique et/ou inorganique affecte et retarde l'efficacité de ces procédés. Par ailleurs, la demande en oxydant augmente. Par exemple ; Staehelin et Hoigné (1982) déterminent des constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle de  $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement.

Ces procédés offrent de nombreux avantages dans la mesure où ils sont simples à mettre en œuvre, permettent une élimination rapide des polluants et sont efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables (Crini et al., 2007).

### 3. Radicaux hydroxyles

#### 3.1. Caractéristique des $\text{OH}^\bullet$

Le radical hydroxyle est parmi les espèces radicalaires hautement réactives caractérisé par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec (Oppenlander, 2003 ; Cheng Shao-An et al., 2003). Son potentiel d'oxydoréduction est de 2,81V en milieu acide à 25°C.

Le radical hydroxyle est un acide faible, son pKa est égal à 11,9 dans le couple  $\text{OH}^\bullet/\text{O}^{\bullet -}$ , il se trouve sous forme de  $\text{OH}^\bullet$  à pH acide et neutre. Son absorption est maximale à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de  $540 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 188nm (Imamura et Hirao, 1979).

Le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) est composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome (Millet, 1992a,b). Cette caractéristique lui confère un caractère électrophile (Henze et al., 2002 ; Oppenlander, 2003).

Le radical hydroxyle est capable de détruire la majorité des composés organiques et organométalliques jusqu'à leur minéralisation totale, c'est-à-dire leur transformation en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et ions métalliques. De part son caractère électrophile, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (constantes de vitesse de l'ordre de  $10^6$  à  $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  (Ross et Farhatziz, 1977)). Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de  $10^9$ - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  (Buxton et al., 1988 ; Haag et Yao, 1992).

La non sélectivité des OH<sup>•</sup> (Oppenlander, 2003) doit être prise avec précaution. En effet, le radical OH<sup>•</sup> est plus réactif envers les composés aromatiques et aliphatiques insaturés qu'envers les composés aliphatiques saturés (Tableau 1).

Pour la même raison, la réactivité du radical OH<sup>•</sup> augmente en présence de groupements donateurs d'électrons sur le substrat organique (-OH, -OR, amide,...) et diminue en présence de groupements accepteurs d'électrons (-C=O et -COOH) (Walling, 1975; Metelitsa, 1971).

**Tableau 1** : Constantes de vitesse de la réaction entre le radical OH<sup>•</sup> et des composés organiques en milieu aqueux (Buxton et al., 1988)

Composés organiques	K [OH <sup>•</sup> ] (mol <sup>-1</sup> .L.s <sup>-1</sup> )
Méthane	11×10 <sup>7</sup>
Méthanol	97×10 <sup>7</sup>
Méthylamine	420×10 <sup>7</sup>
Butanol	4,6×10 <sup>9</sup>
Benzène	7,8×10 <sup>9</sup>
Chlorobenzène	5,5×10 <sup>9</sup>
Nitrobenzène	3,9×10 <sup>9</sup>
Toluène	7,8×10 <sup>9</sup>
Phénol	14×10 <sup>9</sup>
Acide benzoïque	4,3×10 <sup>9</sup>

De nombreux paramètres influencent la réactivité, tels que la force des liaisons C-H, la stabilité du radical naissant, les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possibles) ainsi que les effets stériques (Haddou, 2010).

Dans le cas des alcanes, la réactivité est directement liée à la stabilité du radical formé: tertiaire > secondaire > primaire.

Dans le cas des composés aromatiques, il est plus difficile de prévoir la réactivité. En effet, le radical OH<sup>•</sup> peut réagir préférentiellement avec les substituants et les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possibles) sont aussi très importants (Haddou, 2010).

En pratique, les radicaux OH<sup>•</sup> peuvent être consommés par des ions présents dans le milieu (eaux, sols) à traiter ou par les réactifs utilisés pour leur génération tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Tableau 2). Ces réactions agissent négativement sur la production des radicaux selon Staehelin et Hoigne (1982).

**Tableau 2:** Réactions des radicaux OH<sup>•</sup> affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.

N°	Réactions	k <sub>[OH<sup>•</sup>]</sub> (mol <sup>-1</sup> .L.s <sup>-1</sup> )	Références
A1	OH <sup>•</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + H <sub>2</sub> O	2,7×10 <sup>7</sup>	Crini et al., 2007
A2	OH <sup>•</sup> + Fe <sup>2+</sup> → OH <sup>-</sup> + Fe <sup>3+</sup>	3,5×10 <sup>8</sup>	Wang et Jin Xu, 2012
A3	OH <sup>•</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	6,0×10 <sup>9</sup>	Crini et al., 2007
A4	OH <sup>•</sup> + O <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + O <sub>2</sub>	2,0×10 <sup>9</sup>	Crini et al., 2007
A5	OH <sup>•</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → HO <sup>-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>•</sup>	8,5×10 <sup>6</sup>	Crini et al., 2007
A6	OH <sup>•</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → HO <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>•-</sup>	3,9×10 <sup>8</sup>	Crini et al., 2007
A7	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	9,7×10 <sup>7</sup>	Crittenden et al., 1999
A8	OH <sup>•</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → HPO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> + OH <sup>-</sup>	1,5×10 <sup>5</sup>	Crittenden et al., 1999
A9	OH <sup>•</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → HPO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> + H <sub>2</sub> O	10 <sup>7</sup>	Crittenden et al., 1999
A10	OH <sup>•</sup> + Cl <sup>-</sup> → HOCl <sup>•-</sup>	4,3×10 <sup>9</sup>	Wang et Jin Xu, 2012
A11	H <sup>+</sup> + HOCl <sup>-</sup> → Cl <sup>•</sup> + H <sub>2</sub> O	2,1×10 <sup>10</sup>	Wang et Jin Xu, 2012
A12	OH <sup>•</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → NO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + OH <sup>-</sup>	1,0×10 <sup>10</sup>	Wang et Jin Xu, 2012
A12	OH <sup>•</sup> + Br <sup>-</sup> → Br <sup>•</sup> + OH <sup>-</sup>	1,1×10 <sup>9</sup>	Wang et Jin Xu, 2012
A14	OH <sup>•</sup> + I <sub>2</sub> → I <sup>•</sup> + HOI	1,1×10 <sup>10</sup>	Wang et Jin Xu, 2012

### 3.2. Mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle

En raison de son caractère oxydant fort, les radicaux OH<sup>•</sup> sont responsables de l'oxydation de composés organiques principalement par :

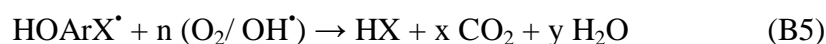
- Abstraction d'atome hydrogène des radicaux organiques R (déshydrogénation) : Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H (Sarria, 2003).



Le radical libre R<sup>•</sup> réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO<sup>•</sup>, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH (Buxton et al., 1988).



- Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation) : les radicaux hydroxyle attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes



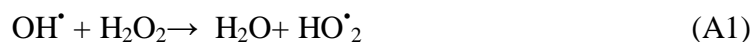
- Transfert d'électron (réaction d'oxydoréduction) : ce phénomène conduit à



l'ionisation de la molécule. Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque les réactions de déshydrogénation et d'hydroxylation sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxy, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ (Boossmann et al., 1998) ;



Il faut toutefois noter la recombinaison radical-radical et une production des radicaux hydroperoxydes qui sont beaucoup moins réactifs et ne semblent pas contribuer à la dégradation oxydative des substrats organiques en présence d'un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ;



Dans ces mécanismes, des radicaux organiques se forment et peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation).

La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{O}^{\bullet}$ , etc.) qui participent également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles.

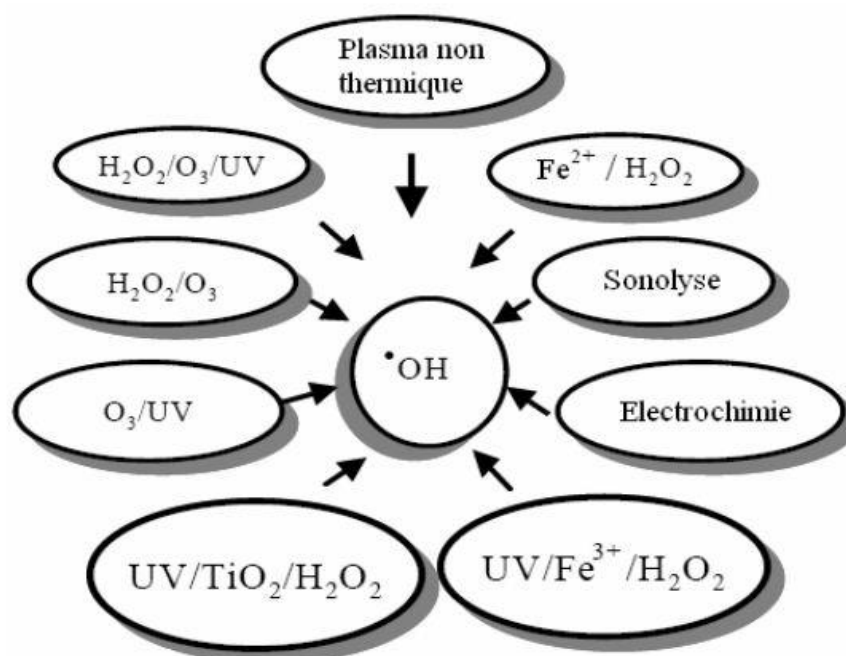
En outre, le radical  $\text{OH}^{\bullet}$  est une espèce transitoire omniprésente dans la nature.

Le transfert de ces processus naturels à des dimensions techniques industrielles nécessite des méthodes pour la production efficace des radicaux hydroxyles « libres »  $\text{OH}^{\bullet}$  en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés. Le radical  $\text{OH}^{\bullet}$  est l'oxydant le plus réactif après le fluor, (Legrini et al., 1993), les radicaux  $\text{HO}_2^{\bullet}$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , sont généralement moins réactifs que les  $\text{OH}^{\bullet}$ , (Djebbar et al., 2009). Les radicaux  $\text{HO}_2^{\bullet}$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$  peuvent réagir avec les composés organiques mais, à l'inverse du radical hydroxyle, ils présentent une moindre réactivité et une grande sélectivité vis-à-vis de leur oxydation (Bielski et al., 1985).

#### **4. Procédés générant des radicaux $\text{OH}^{\bullet}$**

Les radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$  peuvent être générés par de nombreuses technologies ou par plusieurs combinaisons, de l'ozone, du peroxyde d'oxygène, des irradiations UV, (Legrini et al., 1993; Bolton & Cater, 1994, Beltran et al., 1997; Beltran-Heredia et al., 2001), par un semi-conducteur comme  $\text{TiO}_2$ , (Ollis et al., 1989; Pichat, 1994; Fox & Dulay, 1993, Serpone, 1993), et aussi par les procédés combinant l'ion ferreux et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  connus sous le nom de réactif de Fenton, (Ramirez et al., 2007).

La combinaison du réactif de Fenton et de l'UV est connue sous le nom photo-Fenton,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , (Kajitvichyanukul & Suntronvipart, 2006; Ballesteros Martin et al., 2008). Lorsque le peroxyde d'hydrogène et/ou les ions ferreux sont produits électrochimiquement, on parlera de procédé électro-Fenton, (Oppenlander, 2003; Guivarch, 2004; Songhu Yuan et al., 2006). Dans le cas de procédés photo-électrochimiques, une source lumineuse induit des réactions photo électrochimiques.



**Figure 1:** Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ , Sarria (2003)

## 5. Procédés d'oxydation avancée de nature physique

### 5.1. Sonochimie

L'application des radiations ultrasons (US) dans le traitement des eaux usées a émergé comme une nouvelle technologie d'oxydation avancée pour la dégradation d'une grande variété de substances organiques, comme les composés aromatiques, les colorants et les composés phénoliques (Benatti et al., 2006; Molina et al., 2006).

L'utilisation des ultrasons pour activer les réactions chimiques est de plus en plus étudiée. Lorsque les ondes acoustiques se propagent dans le milieu aqueux, elles vont transmettre aux molécules d'eau des mouvements vibratoires. Ces molécules vont osciller de part et d'autre de leurs positions d'équilibre. La propagation des ultrasons dans un liquide est accompagnée de la formation de bulles de cavitation. Ces bulles peuvent s'élargir soudainement puis disparaître violemment en relâchant une grande quantité d'énergie qui peut être exploitée pour favoriser une réaction chimique en fournissant la chaleur énorme (pyrolyse) ou en produisant les radicaux réactifs libres, et en augmentant la vitesse de transfert de masse dans un soluté (Iboukhoulef, 2014).

A l'intérieur de la bulle de cavitation, les molécules d'eau sont pyrolysées formant des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  dans la phase gazeuse de la réaction. Le substrat réagit avec  $\text{OH}^\bullet$  ou subit la pyrolyse.

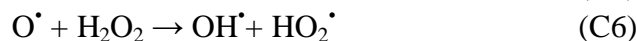


Dans la région interfaciale, une réaction semblable se produit mais dans une phase aqueuse, et la recombinaison des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  pour former  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



En solution, un petit nombre de radicaux libres produits dans les cavités ou à l'interface peut se déplacer dans la phase liquide, et les réactions sont fondamentalement entre le substrat et  $\text{OH}^\bullet$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La sonolyse de l'eau peut être réalisée en présence de tout gaz (Wang et Jin Xu, 2012). À l'air libre, des activités sonochimiques sont améliorées parce que la dissociation thermique de la molécule d'oxygène peut se produire, menant à la génération de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  selon les réactions :



L'oxygène peut également agir en tant qu'extracteur d'atome d'hydrogène supprimant la recombinaison de  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$ , et un autre agent oxydant  $\text{HO}_2^\bullet$  est en plus formé. D'ailleurs, un rendement plus grand de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$  a lieu comme illustré dans ces réactions.

## 5.2. Radiolyse

L'utilisation des radiations gamma pour éliminer la charge organique des eaux polluées est parmi les technologies innovantes des procédés d'oxydation avancée. L'utilisation des radiations gamma avec  $\text{O}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ , séparément ou en combinaison double ou triple, améliore la dégradation. Pour le cas du système  $\text{O}_3/\gamma$ , les réactions produisant les radicaux hydroxyles par un rayonnement de forte énergie (rayon  $\gamma$ ) exposé aux solutions à traiter. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ou du phénomène d'ionisation. Les composés organiques sont oxydés selon les réactions suivantes (Perkowski et Kos, 2003) :



### 5.3. Plasma d'air humide

Le terme plasma a été utilisé pour la première fois en 1928 par le physicien américain Langmuir pour décrire la région centrale d'une décharge électrique (Gaffour, 2011).

Le plasma est défini comme un gaz neutre ionisé, il est constitué de particules en permanente interaction. Ces particules peuvent être des photons, des électrons, des anions, des cations, des atomes, des radicaux libres et des molécules excitées ou non (Clements et al., 1985; Joshi et al., 1995). Les électrons et les photons sont généralement appelés des espèces « légères » au contraire des autres espèces appelées « lourdes ». Un plasma est donc un milieu qui résulte d'un apport d'énergie (bombardement électrique, rayonnement, décharge électrique, onde de choc, champ électromagnétique, énergie thermique ou ultrasonique...) à un gaz.

Les plasmas sont des milieux complexes. Une analyse spectroscopique complète s'avère nécessaire pour identifier les espèces constituant le plasma. La spectrométrie d'émission est l'une des méthodes expérimentales utilisée pour déterminer ces espèces, leur nature et leur niveau énergétique. Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>O.

Des travaux de recherche (Joshi et al., 1995 ; Burlica et al., 2006 ) ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et des radicaux NO<sup>•</sup>, OH<sup>•</sup>, et HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Nous présentons ci-dessous quelques réactions chimiques envisageables dans le plasma d'air humide :

**Tableau 3** : Principales réactions se produisant dans le plasma d'air humide

N°	Réaction	Références
C1	$H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^{\bullet}$	Du et al., 2008
E1	$O_2 + e^{-} \rightarrow O^{\bullet} + O^{\bullet} + e^{-}$	Peyrous et al., 1989 ; Samaranayake et al., 2000
E2	$O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3$	Peyrous et al., 1989 ; Samaranayake et al., 2000
E3	$H^{\bullet} + O_3 \rightarrow OH^{\bullet} + O_2$	Du et al., 2008
C7	$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet}$	Du et al., 2008
A4	$OH^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$	Du et al., 2008
E4	$H_2O + HO_2^{\bullet} \rightarrow OH^{\bullet} + H_2O_2$	Joshi et al., 1995
B8	$2OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	Du et al., 2008
E5	$N_2 + e^{-} \rightarrow N^{\bullet} + N^{\bullet} + e^{-}$	Lowke et al., 1995; Khelifa et al.. 2006
E6	$N + OH^{\bullet} \rightarrow NO + H^{\bullet}$	Lowke et al., 1995; Khelifa et al.. 2006
E8	$NO + OH^{\bullet} \rightarrow HNO_2 \rightarrow H^{\bullet} + NO_2^{-}$	Lowke et al., 1995; Khelifa et al.. 2006
E9	$HNO_2 + OH^{\bullet} \rightarrow NO_2 + H_2O$	Lowke et al., 1995; Khelifa et al.. 2006
E10	$NO_2 + OH^{\bullet} \rightarrow HNO_3 \rightarrow H^{\bullet} + NO_3^{-}$	Lowke et al., 1995; Khelifa et al.. 2006

Au sein des plasmas on assiste à la formation d'espèces avec un fort potentiel d'oxydation qui leurs confère la possibilité d'oxyder et par conséquent de dégrader les composés organiques. Des études ont pu montrer que les radicaux OH<sup>•</sup> sont présents dans le plasma d'air humide avec une densité plus importante que NO<sup>•</sup> (Benstaali et al., 2002). Les radicaux hydroxyles ayant le plus haut potentiel d'oxydation sont responsable des propriétés oxydantes du plasma tandis que NO<sup>•</sup> sont responsable du caractère acidifiant (Doubla et al., 2008). Cependant divers autres espèces chimiques à potentiel d'oxydation élevé, formées au sein du plasma (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>...) lui confèrent aussi un caractère fortement oxydant.

L'ensemble des espèces actives formées vont diffuser du plasma vers la solution à traiter exposée au jet du plasma au niveau de l'interface plasma/solution et ainsi ils peuvent oxyder les polluants organiques présents dans cette solution.

## **6. Procédés basés sur la photolyse**

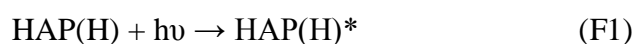
Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des polluants, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone.

### **6. 1. Irradiation UV**

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, une lampe UV à vapeur de mercure à basse pression avec l'émission maximale de 254nm, qui est typiquement employée pour produire le rayonnement UV 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, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons.

Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour le traitement de certains HAPs. En effet, de part leur caractère aromatique, les HAPs absorbent la lumière du soleil dans le visible et dans la région UV. Par la suite, ils peuvent être rapidement dégradés par photolyse.

Le mécanisme réactionnel suit trois voies initiales de dégradation des HAPs : la première passe par un cation radicalaire, alors que les deux autres font intervenir l'oxygène, soit via l'oxygène singulet <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, soit via un radical hydroxyle généré dans le milieu. Pour chacune de ces voies, la première étape consiste en l'absorption d'un photon par la molécule de HAP pour donner :

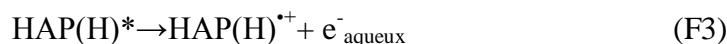


La molécule de HAP à l'état excité peut ensuite retourner à son état initial, en dissipant l'énergie de différentes manières, en particulier en transférant une partie de cette

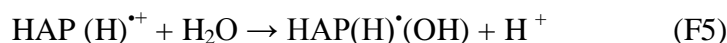
énergie à d'autres molécules, par exemple l'oxygène moléculaire pour donner un oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  :



Elle peut également, par un mécanisme de transfert d'électrons, générer un radical cation, l'électron libéré dans la solution pouvant alors être capté par un accepteur d'électrons, tel l'oxygène, donnant ainsi l'anion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  :



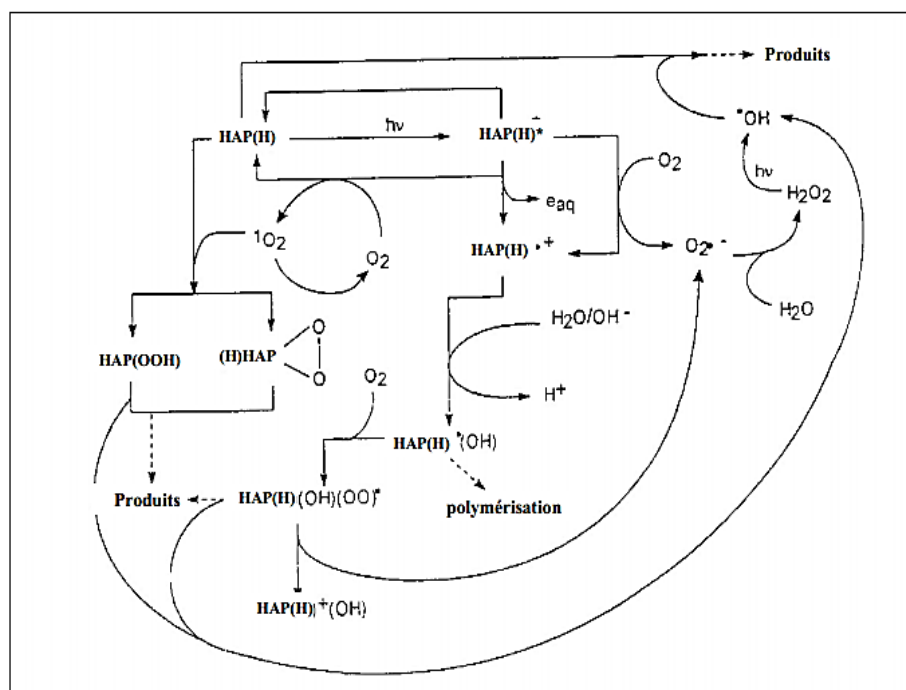
Le radical cation formé peut réagir avec l'eau ou l'ion  $\text{OH}^-$  pour donner un radical alcool qui par la suite peut, soit réagir avec une molécule d'oxygène pour générer une quinone comme produit majoritairement stable, soit se polymériser en l'absence d'oxygène.



La molécule de HAP dans son état initial peut aussi être attaquée par une molécule d'oxygène à l'état singulet pour former des peroxydes (et plus particulièrement des endoperoxydes) et des hydroxyperoxydes organiques :



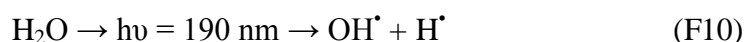
Ces produits peuvent ensuite se décomposer pour initier des réactions radicalaires, notamment grâce à la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles. Ces radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$  peuvent également être générés grâce aux anions superoxydes  $\text{O}_2^{\bullet-}$  précédemment formés, via la formation d'une molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui se décompose en deux  $\text{OH}^{\bullet}$  sous l'effet des photons. La figure 2 suivante résume les mécanismes de réaction dans le cas d'un HAP.



**Figure 2** : Schéma réactionnel de la photolyse des HAP dans une solution aqueuse en présence d'oxygène (Miller et Olejnik, 2001)

## 6.2. Photolyse UV-V de l'eau (UV /H<sub>2</sub>O)

L'eau absorbe la lumière à  $\lambda = 190 \text{ nm}$ . L'air absorbant les photons en dessous de 200nm et le vide étant nécessaire dans les spectrophotomètres de recherche pour travailler dans cette région du spectre optique, « l'ultraviolet du vide (UV-V) » est le nom que l'on donne à la plage de longueurs d'ondes utilisée pour la photolyse de l'eau (Boyce, 1941; Samson, 1967);



## 6.3. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Pour améliorer l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse, du peroxyde d'hydrogène ( $E^\circ = 1.76 \text{ V/ESH}$  à pH = 0) est ajouté au milieu (appelé souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles.

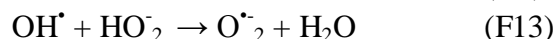
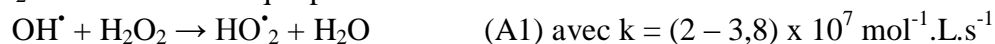
Des longueurs d'onde UV de 200 à 280nm provoquent la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce qui génère des radicaux hydroxyles par la rupture homolytique de la liaison O-O de la molécule, avec un rendement quantique de deux OH<sup>•</sup> formés par photon absorbé (Legrini et al., 1993; Venkatadri et Peters, 1993) :



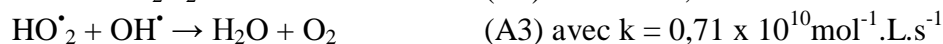
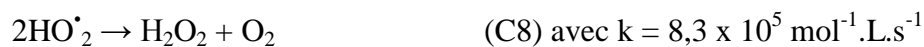
Ce processus peut se produire naturellement (Catalkaya et Kargi,2007). Cette production efficace et rapide de radicaux OH<sup>•</sup> permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



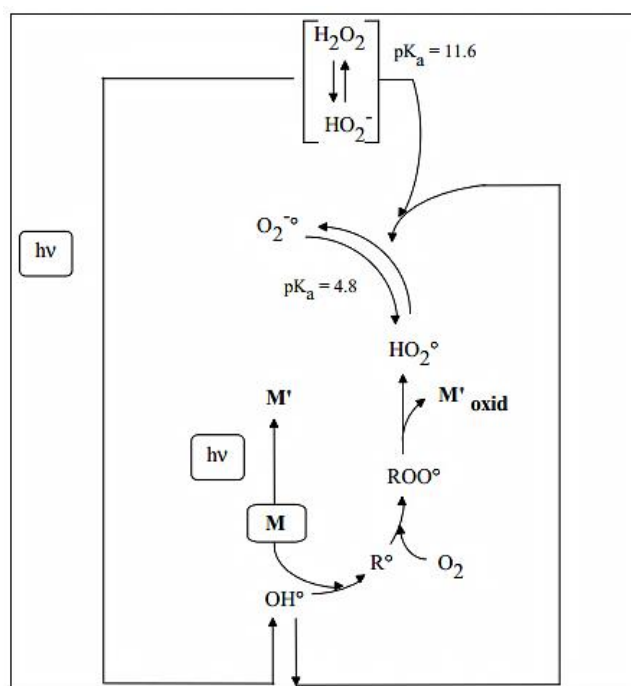
Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est lui-même attaqué par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  :



Le radical hydroperoxyde ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) est un oxydant beaucoup moins fort que le radical hydroxyle.



L'ensemble de ces réactions est illustré sur la figure 3.



**Figure 3:** Principales réactions intervenant dans le système UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (Flotron, 2004)

Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques (en particulier des HAP) est l'oxydation par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Ainsi, la vitesse de l'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène.

Une augmentation de la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'intensité de la lumière UV conduisent à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en  $\text{OH}^\bullet$  est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès. De plus, le pH de l'eau à traiter doit être contrôlé pour éviter



la formation de précipités, susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV (Crissot, 1996).

L'inconvénient majeur du procédé est dû au faible coefficient d'extinction molaire de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui est seulement de  $18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 254 nm, seule une faible fraction par rapport à la lumière incidente est donc exploitée, en particulier dans les cas où les substrats organiques agissent comme des filtres internes. La vitesse de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aqueuse est fonction du pH, elle augmente lorsque des conditions plus alcalines sont utilisées, (Legrini et al, 1993).

Cela peut être dû principalement au plus fort coefficient d'absorption molaire de l'anion peroxyde  $\text{HO}_2^-$ , qui, à 254nm est de  $240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Comme il n'existe que peu de sources lumineuses suffisamment puissantes pour une application industrielle, la recherche dans le domaine UV est moins développée. Grâce au développement de lampes à excimère dans l'UV telles que les lampes au Xénon qui émettent principalement à 172nm (Benoit Marquié et al., 1999) ainsi que d'autres types de lampes UV, des radicaux hydroxyles peuvent être produits lorsqu'ils sont appliqués en photolyse (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

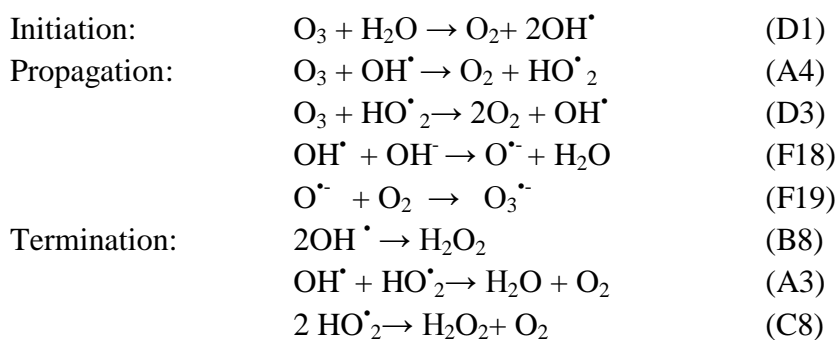
## 7. Procédés basés sur l'ozonation

### 7.1. Ozonation simple

L'ozone est un oxydant très sélectif avec un potentiels standard de 2,07 V/ENH à 25°C, actuellement très utilisé dans le traitement et la purification de l'eau.

L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire (Hoigné et Bader, 1978, 1979 et 1983) soit selon une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse, soit selon une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire. Les réactions directes par  $\text{O}_3$  sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

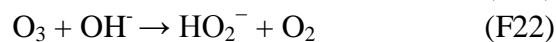
L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20°C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min (Wei, 1986). Peleg (1976) a proposé les réactions suivantes pour rendre compte de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse :



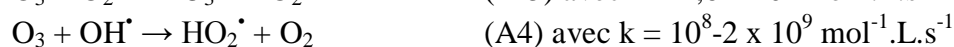
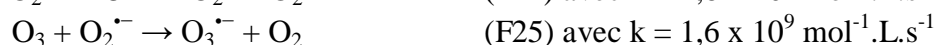
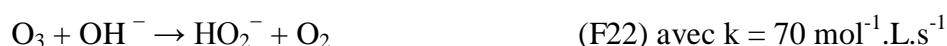
Où  $\text{HO}_2^\bullet$  est en équilibre acido-basique avec  $\text{O}_2^{\bullet -}$  :



La décomposition de l'ozone est accélérée en milieu basique, avec trois réactions d'initiation possibles proposées (Tomiyasu et al., 1985 ; Staehelin et Hoigné, 1982) :



Des études complémentaires ont permis de considérer la seconde réaction(F22) comme étant la plus vraisemblable en solution aqueuse (Tomiyasu et al., 1985 ; Staehelin et Hoigné, 1982). Les réactions intervenant dans la décomposition de l'ozone dans l'eau peuvent donc être écrites comme suit, en tenant compte du pH de la solution considérée (Von Gunten, 2003) :



En milieu de  $\text{pH} \leq 8$  :



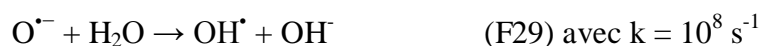
Avec  $k_{\text{direct}} = 5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_{\text{indirect}} = 3,3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ .



En milieu de  $\text{pH} \geq 8$  :



Avec  $k_{\text{direct}} = 2,1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{\text{indirect}} = 3,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .



La phase d'initiation conduit à la formation d'espèces radicalaires, en particulier le radical hydroxyle, susceptibles ensuite d'accélérer la décomposition de l'ozone par des réactions de propagation. Ces radicaux peuvent également réagir avec des substrats organiques et/ou inorganiques présents dans le milieu (Hoigné et Bader, 1976).

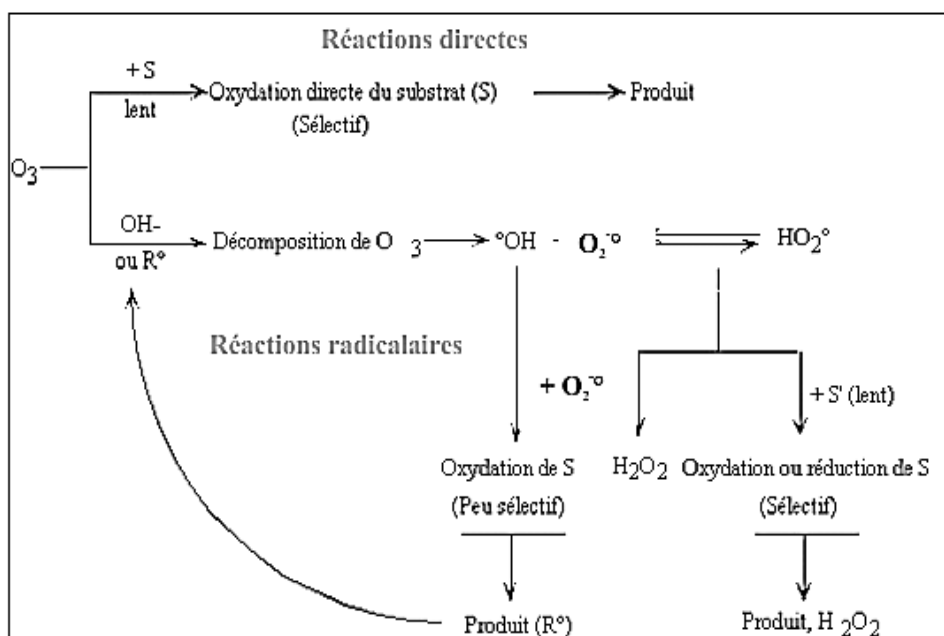


Figure 4: Voies d'oxydation d'un substrat S par ozonation (Flotron, 2004).

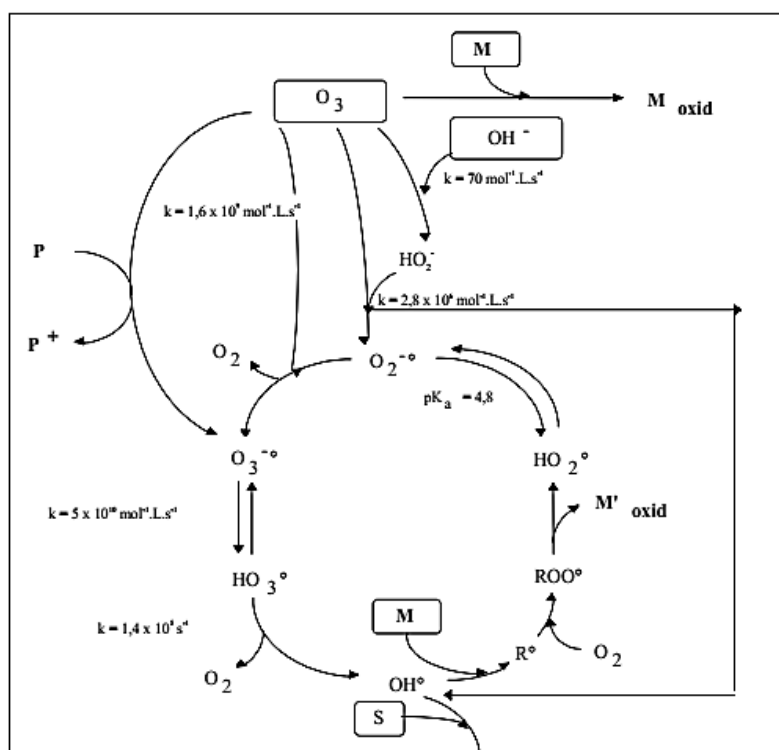


Figure 5: Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par ozonation en milieu  $\text{pH} \leq 8$  (d'après Glaze, 1986).

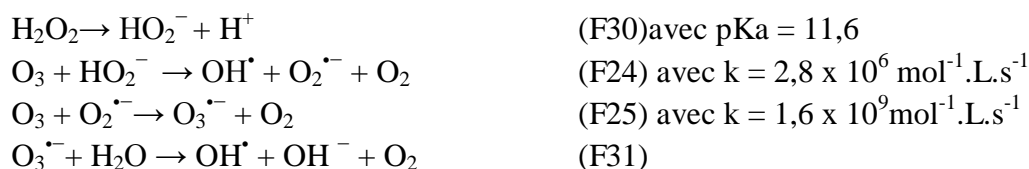
S : « scavenger », composé consommant les radicaux hydroxyles ;

P : « promoter », composé accélérant la décomposition de l'ozone.

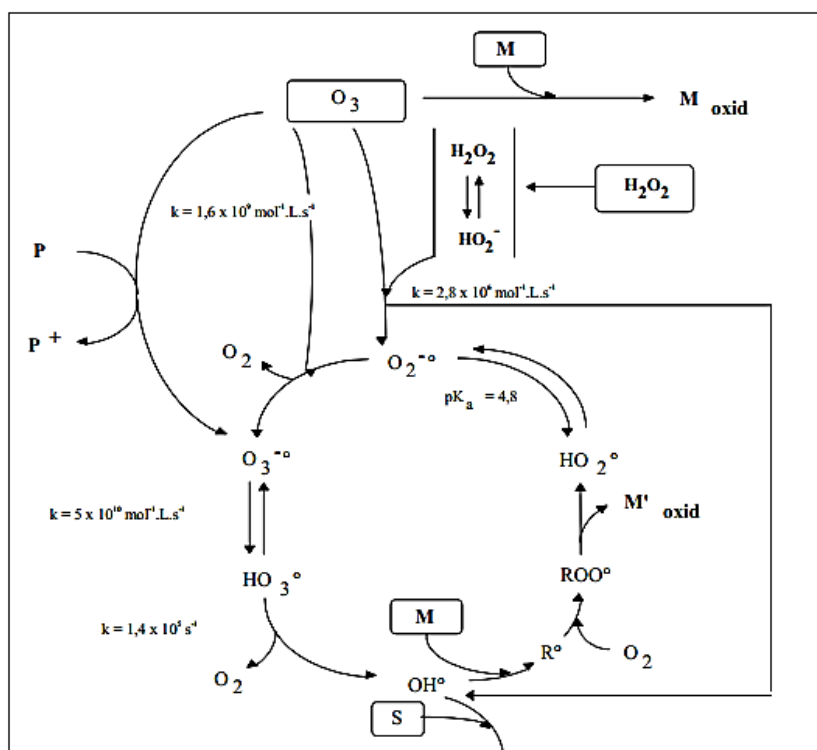
## 7. 2. Peroxonation (O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, base conjuguée du peroxyde d'hydrogène qui facilite la formation des radicaux dans le milieu. Pour cette raison, le couplage O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, plus souvent cité sous le nom de procédé Peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux.

L'accélération de la décomposition de l'ozone dans l'eau par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été initialement observée par Weiss (1935). Les travaux de Taube et Bray (1940) montrant une réaction lente en milieu acide (i.e. pH 2), alliés à ceux de Staehelin et Hoigné (1982) faisant état d'une accélération de cette réaction au-delà de pH 5, ont permis d'en déduire que seule la forme ionisée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet la décomposition de l'ozone, et de proposer les réactions suivantes :



Il s'ensuit la réaction bilan :



**Figure 6:** Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (d'après Glaze, 1986).

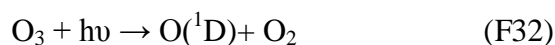
### 7.3. Photolyse de l'ozone (O<sub>3</sub> / UV)

Le procédé O<sub>3</sub>/UV, largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus.

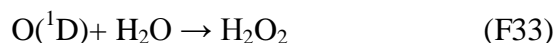
L'ozone réagit très lentement avec beaucoup de polluants, (Reisz et al., 2003). Pour surpasser ses difficultés, l'ozone est activé ou couplé par la combinaison avec: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (Safarazadeh-Amiri, 2002), avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, (Beltran et al., 1997; Esplugas et al., 2002), O<sub>3</sub>/ Fe<sup>3+</sup>/UV, (Contreras et al., 2001). Ce procédé est plus complexe parce que les radicaux OH<sup>•</sup> sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels.

Des études ont montré que pour améliorer la réactivité de l'ozone vis-à-vis des composés organiques, on peut soit augmenter le pH du milieu soit irradier l'ozone sous UV à 254 nm. L'objectif recherché dans tous les cas consiste à produire d'avantage des radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs.

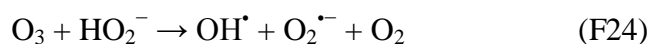
Le mécanisme réactionnel se fait en deux étapes (Flotron, 2004). Tout d'abord, il y a homolyse de l'ozone induite par la lumière pour donner un atome d'oxygène à l'état excité :

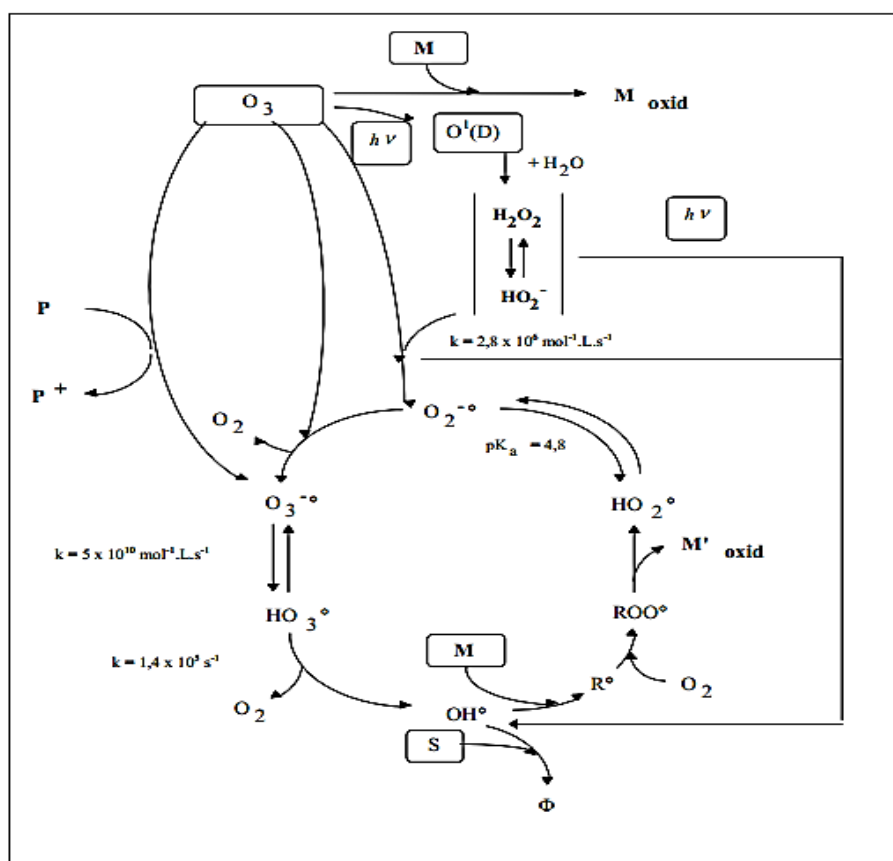


Celui-ci, en solution aqueuse, réagit alors avec une molécule d'eau pour former du peroxyde d'hydrogène (en phase gazeuse, la réaction de l'atome d'oxygène avec l'eau donne directement des radicaux hydroxyles) :



Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, soit par photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:





**Figure 7 :** Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par O<sub>3</sub>/UV (Glaze, 1986).

#### 7.4. Photo-peroxonation (O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV)

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Dans ce système, l'irradiation à 254nm permet à la fois la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'ozone (Boyce, 1941).

Le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre, faisant de l'ozonation un procédé d'oxydation avancé. Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ( $\epsilon_{254\text{ nm}} = 3\,600\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) est beaucoup plus élevé que celui de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\epsilon_{254\text{ nm}} = 18,6\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (Hammami, 2008).

#### 8. Procédés basés sur le réactif de Fenton

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. La réaction de système Fenton classique est basée

sur la production des radicaux hydroxyles à partir de la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par des sels ferreux. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton.

## **8.1. Procédés Fenton**

### **8.1.1. Historique**

En avril 1876, Fenton décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Il note par ailleurs que l'ajout de fer ferrique à la place de fer ferreux ne conduit à aucun composé coloré. Cette coloration était due à un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique.

En 1894, Fenton établit la formule moléculaire de ce produit d'oxydation, et en déduit sa structure deux années plus tard. Par la suite, une étude a montré que le mélange  $H_2O_2$  et sel ferreux (le réactif de Fenton) pouvait efficacement oxyder une large variété de substrats organiques.

Toutefois, Fenton ne fut pas en mesure de proposer d'étapes réactionnelles, ses travaux étant antérieurs à la découverte des électrons comme entités chimiques qui eut lieu vers 1904. Quarante ans plus tard et cinq ans après la mort de Fenton, des expériences réalisées par Haber et Weiss (1934) ont établi que l'espèce oxydante à  $pH < 3$  était le radical hydroxyle  $OH^\bullet$ . Par la suite, la présence du radical hydroxyle  $OH^\bullet$  a été directement observée par spectroscopie de résonance de spin électronique (Lai et Piette, 1979).

En milieu neutre, Bray et Gorin (1932) ont rapporté la formation de l'ion ferreux  $Fe^{2+}$  comme espèce oxydante. En fait, l'existence de l'une ou l'autre de ces deux espèces oxydantes a été jusqu'à nos jours très controversée, même si l'hypothèse de la formation de  $OH^\bullet$  est la plus communément admise.

### **8.1.2. Mécanismes des réactions de Fenton**

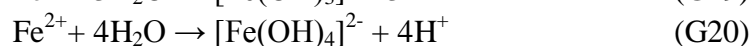
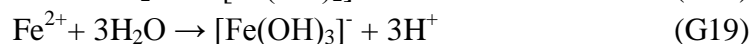
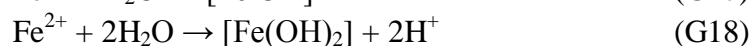
Le Tableau 4 rassemble les principales réactions susceptibles de se produire en milieu aqueux en présence de réactif de Fenton et en l'absence de tout substrat organique, considérées communes aux différents systèmes de Fenton. Par souci de simplification, les espèces du fer libre en solution sont notées  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , sans faire apparaître les molécules d'eau hydratant ces ions (i.e.  $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$  et  $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ ) (Flotron, 2004).

**Tableau 4** : Les principales réactions intervenant dans les systèmes Fenton et les constantes de vitesse k en l'absence de substrat organique.

N°	réaction	k (mol <sup>-1</sup> .L.s <sup>-1</sup> )	Références
G1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	55-76	De Laat et al, 2004 ; Walling, 1975
G2	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	0,01	Walling et Goosen, 1973
G3	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-	Lopez-Cueto et al., 2003
G4	$\text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	-	Lopez-Cueto et al., 2003
A1	$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(2-3,8) x 10 <sup>7</sup>	Buxton et al., 1988
G5	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	1,58 x 10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	Bielski et al., 1985
G6	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	5 x 10 <sup>10</sup>	Bielski et al., 1985
A2	$\text{OH}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	4,3 x 10 <sup>8</sup>	Buxton et al., 1988
G7	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$	1,2 x 10 <sup>6</sup>	Bielski et al., 1985
G8	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	3,6 x 10 <sup>5</sup>	Bielski et al., 1985
G9	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$	1 x 10 <sup>7</sup>	Rush et Bielski, 1985
G10	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	5 x 10 <sup>7</sup>	Rothschild et Allen, 1958
B8	$2 \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5,3 x 10 <sup>9</sup>	Walling, 1975
C8	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	8,3 x 10 <sup>5</sup>	Bielski et al., 1985
G11	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	<0,35	Bielski et al., 1985
A3	$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	0,71 x 10 <sup>10</sup>	Bielski et al., 1985
G12	$\text{OH}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	1 x 10 <sup>10</sup>	Bielski et al., 1985
G13	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	9,7 x 10 <sup>7</sup>	Bielski et al., 1985
G14	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}^\bullet$	0,5	Bielski et al., 1985
G15	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$	0,13-2,25	Bielski et al., 1985 ; Ferradini et al., 1978
G16	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^-$	-	Gallard, 1998

La réaction (G1) est souvent appelée « réaction de Fenton », puisqu'elle se produit dès que les réactifs ; fer ferreux et peroxyde d'hydrogène sont mis en présence. Cette réaction met en évidence la formation de radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> dans le milieu. Toutefois, certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle FeO<sup>2+</sup>, formé d'après la réaction (G3) (Bray et Gorin, 1932 ; Lopez-Cueto et al., 2003). Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu.

Le pH a une influence très importante, car il modifie la constante de vitesse de certaines réactions, du fait de la protonation ou de la dissociation des espèces. Ainsi, le fer ferrique est susceptible de s'hydrolyser en milieu aqueux de la manière suivante (Gallard, 1998) :

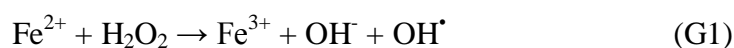




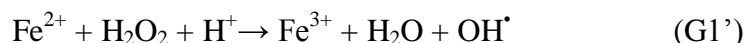
En milieu acide, la forme  $\text{Fe}^{2+}$  est très largement prépondérante. En revanche, en milieu neutre ou légèrement basique,  $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  deviennent non négligeables, avec formation d'un précipité de fer  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  solide à partir de pH égal à 8. La forme sous laquelle se trouve le fer en solution est importante, car elle conditionne la vitesse des réactions impliquant le fer. Ainsi, il a pu être montré que la forme  $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$  réagit plus rapidement que  $\text{Fe}^{2+}$  (i.e. oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou par  $\text{O}_2$ ) (Gallard, 1998). Aussi est-il nécessaire d'étudier le système Fenton à différents pH, afin de considérer les réactions prépondérantes à chaque fois.

### 8.1.2.1. Le système Fenton en milieu acide (pH 2-3)

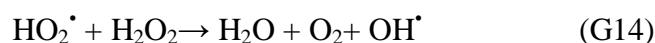
La réaction de Fenton (réaction G1) en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle, ce dernier constituant l'espèce oxydante prédominante (pour  $\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$  ;  $E^\circ=2,81\text{V}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène, à  $25^\circ\text{C}$  et en milieu acide, alors que pour  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ;  $E^\circ = 1,76\text{ V}$ , pour  $\text{HO}_2^\bullet/\text{H}_2\text{O}_2$  ;  $E^\circ = 1,44\text{ V}$  et pour  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $E^\circ = 0,77\text{ V}$ , dans les mêmes conditions).



En milieu très acide, cette réaction peut s'écrire sous la forme suivante :



Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss (1934) ont observé qu'en présence d'un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne en milieu acide (souvent appelées « cycle de Haber-Weiss ») :

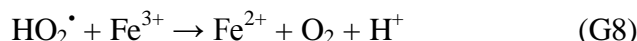


Le radical  $\text{HO}_2^\bullet$  est en fait l'acide conjugué du radical superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ( $\text{pK}_a = 4,8$ ) (Bielski, 1978 ; Bielski et al., 1985).

Dans les années suivantes, la première réaction du cycle de Haber-Weiss a été confirmée dans les systèmes pour lesquels un excès de peroxyde d'hydrogène est présent par rapport au fer. En revanche, la deuxième réaction (souvent appelée « réaction de Haber-Weiss ») a été démontrée trop lente pour représenter une voie efficace capable de maintenir la réaction en chaîne. En effet, Koppenol et al. (1978) ont montré que la réaction du peroxyde d'hydrogène avec  $\text{HO}_2^\bullet$  ou  $\text{O}_2^{\bullet-}$  était trop lente pour être une source efficace en radicaux hydroxyles, résultat confirmé par Czapski et Ilan (1978) qui ont montré que la réaction G14 était un processus extrêmement lent en milieux aqueux ( $k_{\text{G14}} < 10\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les résultats de Bielski et al. (1985) et Ferradini et al. (1978) confirment cela, avec des constantes de vitesse

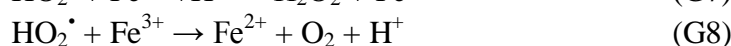
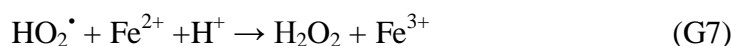
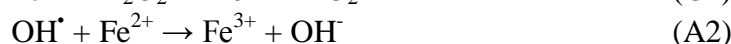
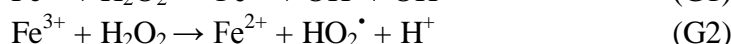
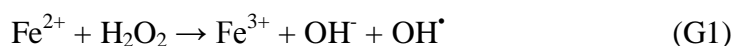
estimées à 0,5 et 2,25 mol<sup>-1</sup>.L.s<sup>-1</sup> pour les réactions G14 en milieu acide fort et G15 en milieu légèrement acide ou neutre, respectivement.

Il était donc nécessaire de faire intervenir une autre réaction pour expliquer la formation d'oxygène observée dans les expérimentations réalisées. En fait, la réduction du radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> par le fer ferrique a été proposée comme source d'oxygène en milieu très acide (réaction G8) (Barb et al., 1951a).



Ainsi, en sommant les réactions G1 et G8, on retrouve la réaction G14 proposée précédemment.

De manière générale, en milieu acide, les principales réactions se produisant en présence de fer(II) et de peroxyde d'hydrogène sont les suivantes (Metelitsa, 1971) :



Il apparaît ainsi que le peroxyde d'hydrogène agit comme un amphotère d'oxydo-réduction, en oxydant d'une part le fer ferreux (réaction G1), et en réduisant d'autre part le fer ferrique (réaction G2).

Des variantes du système Fenton existent dans lesquelles l'ion ferreux est remplacé par d'autres métaux à de faibles états d'oxydation (i.e. réducteurs), tels que Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ou Ti<sup>3+</sup> (Wardman et Candeias, 1996 ; Croft et al., 1992). Dans certains cas, un effet de synergie a pu être mis en évidence, en particulier pour le cuivre et le manganèse (Gallard, 1998).

De même, des oxydants autres que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peuvent être mis en œuvre, comme par exemple l'acide hypochloreux HOCl (Wardman et Candeias, 1996). Aussi est-il possible d'écrire la réaction de Fenton dans le cas général de la manière suivante :

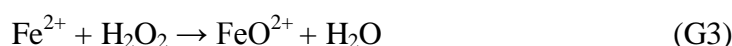


La durée de vie des radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> est déterminée par leurs réactions avec les composés cibles et ceux qui les consomment, en particulier les réactifs eux-mêmes, c'est-à-dire le peroxyde d'hydrogène et l'ion ferreux ; une augmentation de la concentration en Fe<sup>2+</sup> accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement. Une augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique (Pignatello, 1992). Une augmentation de concentration des deux réactifs peut donc entraîner une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de réactif peut aussi devenir un facteur limitant car Fe(II) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se comportent dans ce cas comme des pièges à radicaux OH<sup>•</sup> formés, et donc inhiber l'oxydation des

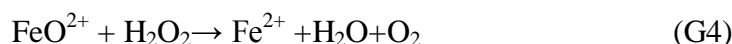
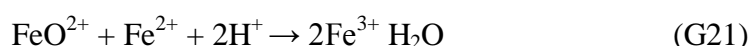
polluants cibles (Pignatello, 1992). Il est donc important de considérer les concentrations initiales respectives en fer(II) et en peroxyde d'hydrogène, afin de comprendre les réactions susceptibles d'être prépondérantes.

### 8.1.2.2. Le système Fenton en milieu acide dilué (pH>3,5) ou neutre

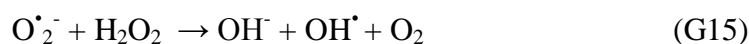
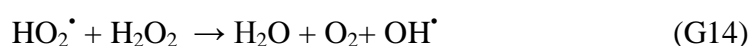
Si, à de faibles pH, il n'y a aucun doute sur le fait que la réduction du peroxyde d'hydrogène par  $Fe^{2+}$  génère des radicaux hydroxyles, les réactions se produisant en milieu acide dilué ou neutre sont davantage controversées. Ainsi, la possibilité qu'une espèce du fer(IV) (l'ion ferryle  $FeO^{2+}$ ) soit formée en tant que principale espèce oxydante a été proposée (Koppenol et Liebman, 1984 ; Bray et Gorin, 1932) :



L'espèce oxydante formée réagit ensuite, de manière analogue à celle du radical hydroxyle (Lopez-Cueto et al., 2003) :

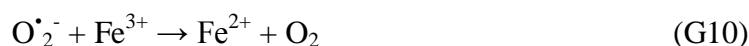
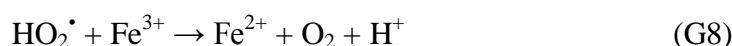


Cependant, des études plus récentes ont confirmé la formation de radicaux  $OH^\bullet$  à pH neutre par spectroscopie de résonance de spin électronique. En effet, Croft et al. (1992) ont conclu que l'intermédiaire final généré à pH neutre dans leurs conditions expérimentales (le plus souvent avec  $[H_2O_2]_0 > [Fe(II)]_0$ ) était effectivement le radical libre hydroxyle. Dans leurs expériences, le fer ferreux était complexé initialement avec divers chélatants, tel que l'éthylène diamine tétraacétate (EDTA). En considérant la formation de radicaux hydroxyles comme espèces oxydantes dans le milieu, la seconde réaction du « cycle de Haber-Weiss » précédemment évoquée peut s'écrire des manières suivantes en milieu acide dilué (G14) ou neutre (G15) :

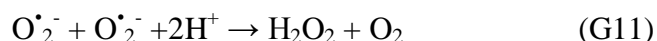
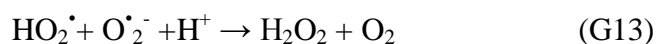
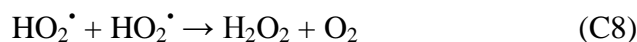


La réaction (G15) est analogue à la réaction (G14) et tient compte de la présence dans le milieu du radical superoxyde, forme basique du radical  $HO_2^\bullet$ , le pKa du couple acido-basique étant de 4,8 (Ferradini et al., 1978). En milieu acide dilué ou neutre, il y a en effet présence simultanée des deux espèces acido-basiques.

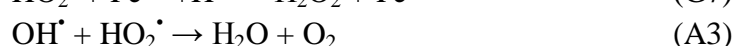
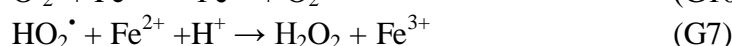
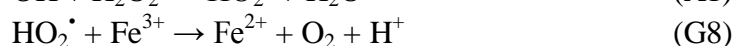
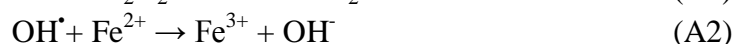
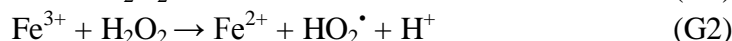
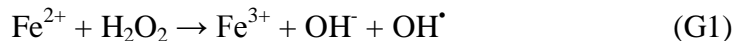
De la même manière, dans le système de réactions proposé par Barb et al. (1951b), les réactions G8 et G10 peuvent être avancées en milieu acide dilué ou neutre pour expliquer la formation d'oxygène dans la solution à la place de la réaction de Haber-Weiss :



Ainsi, en sommant les réactions G1 – G10, on retrouve la réaction G15 proposée précédemment. La réactivité de  $O_2^{\bullet -}$  dépend grandement de la nature du solvant (Aust et al., 1985). En effet,  $O_2^{\bullet -}$  est beaucoup plus réactif dans des solvants aprotiques qu'en solutions aqueuses. Dans un milieu aprotique, c'est un bon nucléophile et réducteur, et il réagit avec de nombreux composés. En milieu aqueux, au contraire,  $O_2^{\bullet -}$  est considérablement moins réactif, sa réaction prédominante étant sa dismutation en  $H_2O_2$  et  $O_2$  (réactions C8, G11 et G13)



Les constantes de vitesse du second ordre pour les réactions C8, G11 et G13 sont respectivement de  $8,3 \times 10^5$ ,  $9,7 \times 10^7$  et  $< 0,35 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  (Aust et al., 1985). La vitesse de dismutation est donc fortement dépendante du pH et est beaucoup plus rapide à pH 4,8 (i.e. valeur du pKa de dissociation de  $HO_2^{\bullet}$ ), où la réaction G13 est prépondérante. Cependant, dans des solvants protiques,  $O_2^{\bullet -}$  peut réagir comme un réducteur envers de nombreux complexes du fer(III) et comme un oxydant envers les mêmes complexes du fer(II). Ainsi, en solutions aqueuses,  $O_2^{\bullet -}$  est considérablement plus réactif avec des métaux qu'avec des substances organiques, et même des traces de métaux peuvent efficacement catalyser les réactions. On peut donc réécrire les principales réactions du système Fenton en milieu acide dilué ou neutre, en prenant en compte la présence possible de  $O_2^{\bullet -}$ :

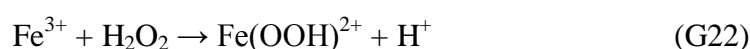


Récemment, l'étude de l'oxydation de composés organiques à  $pH > 3$  en présence d'un excès de fer ferreux ( $[Fe^{2+}]_0 / [H_2O_2]_0 > 2$ ) a permis de montrer que la réaction initiale de  $H_2O_2$  avec le fer(II) (formes  $Fe^{2+}$  ou  $[Fe(OH)^+]$ ) ne conduirait pas directement à la production de radicaux hydroxyles. En réalité, elle conduirait à la formation d'un intermédiaire réactionnel (Gallard, 1998). Celui-ci donnerait ensuite soit des radicaux hydroxyles (réaction favorisée en milieu acide), soit un nouvel intermédiaire réactionnel, capable d'oxyder le fer(II) en fer(III) sans générer de radicaux. Comme précédemment en milieu acide, le système Fenton peut être simplifié selon les concentrations initiales respectives en  $Fe^{2+}$  et  $H_2O_2$ . Toutefois, en milieu neutre, il faut tenir compte des espèces majoritaires du fer présentes en solution.

## 8.2. Procédés Photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons.

L'irradiation UV d'un système Fenton favorise la régénération du fer(II) à partir du fer(III). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique (i.e.  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le fer(II) initial est remplacé par du fer(III) en quantités catalytiques. L'irradiation UV ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) d'un tel système (i.e.  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) permet de générer in situ le fer(II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu. On parle dans ce cas de procédé photo-Fenton (Foil et al., 2003). Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer(II). Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



Sous l'effet des photons ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :



Parallèlement, une partie de  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut se photolyse pour générer également des  $\text{OH} \cdot$  dans la solution:



La formation de radicaux  $\text{OH} \cdot$  par réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  est considérée comme négligeable comparée aux deux réactions précédentes, (Peternel et al., 2007)

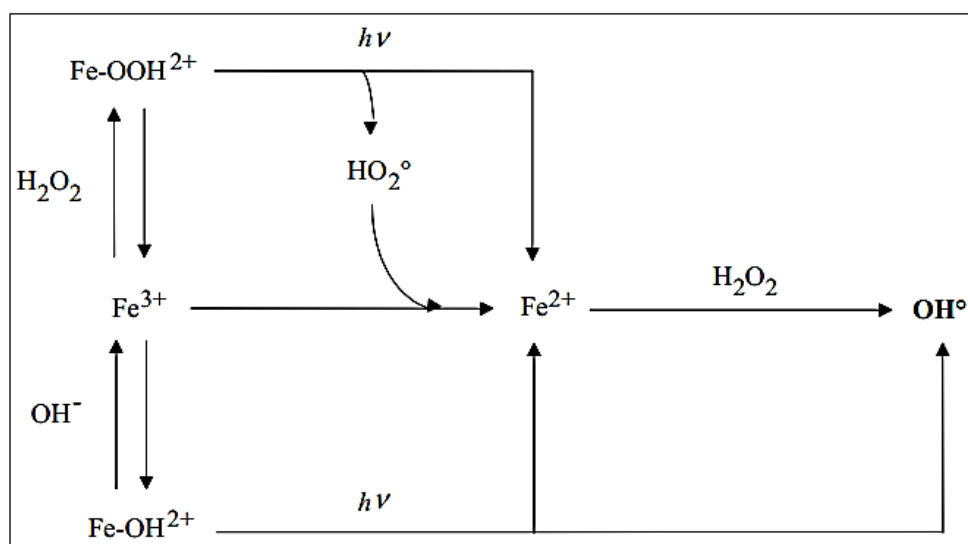


Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , (entre pH 2,5 et 5 environ) (Feng et Nansheng, 2000). De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements UV grâce à la réaction :



Cette réaction permet d'expliquer la photo-oxydation de composés organiques avec le simple système  $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$  (i.e. sans ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Toutefois, la production de radicaux, et donc la dégradation des polluants, est plus limitée avec un tel système qu'en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Une fois la production de radicaux initiée, les réactions de propagation et de

terminaison sont ensuite similaires à celles du système Fenton. Les contaminants organiques sont dégradés très majoritairement par réaction avec les radicaux hydroxyles, entités les plus oxydantes et les plus réactives présentes dans le milieu.

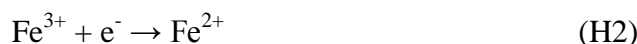


**Figure 8 :** Réactions se produisant dans le système photo-Fenton(Flotron, 2004).

### 8.3. Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton regroupe les techniques électrochimiques qui permettent de régénérer l'oxydant ou le catalyseur de la réaction de Fenton ou les deux. Selon le système électrochimique mis en place, différentes voies catalytiques sont possibles. A la cathode, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être électro-généré par la réduction de l'oxygène dissous ou Fe(III) réduit en Fe(II). A l'anode, Fe(II) peut être produit par l'oxydation d'une anode constituée de fer métallique (Qiang et al., 2003 ; Chou et al., 1999).

A la cathode:



A l'anode :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode. Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en

continu les réactifs nécessaires. Cependant, elle dépend fortement des conditions de pH, de l'intensité du courant et de la concentration en électrolyte si la conductivité du système est faible (Yavuz, 2007). Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone (Brillas et al., 1996 ; Oturan et al. 2000). Une nappe de mercure a également été mise en œuvre dans certaines applications (Oturan et al., 1999 ; Ventura et al., 2002).

## **9. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs**

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase. En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits, (Scacchi et al., 1996). Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface (Petit, 2007).

Le photocatalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal. La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photocatalyseurs les plus communément rencontrés sont:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CeO}_2$ , (Herrmann, 1999). D'autres catalyseurs tels que le  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont été testés, ils ont la faculté d'absorber une fraction plus large dans le spectre solaire (Bube Richard H, 1992), mais ces derniers ne sont pas stables et se dégradent pendant le processus photocatalytique.

Le  $\text{TiO}_2$ , semi-conducteur, non toxique, peu coûteux, semble être le plus efficace et combine d'une part de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du réactif et d'autre part une capacité d'absorption des photons (Herrmann, 2001).

### **9.1. La photocatalyse hétérogène $\text{TiO}_2$**

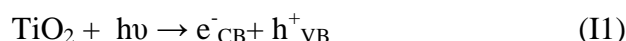
Les oxydes de titane sont utilisés dans une grande variété d'applications technologiques pour lesquelles les propriétés de surface jouent un rôle. L'oxyde de titane est utilisé dans la catalyse hétérogène, dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et l'énergie électrique, mais aussi comme pigment blanc dans les peintures et les produits cosmétiques, comme un revêtement protecteur contre la corrosion, revêtement optique et il trouve une application dans les batteries à base de 'Li' et dans diverses autres applications, (Onal et al., 2006).

On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite et plus rarement la variété bronze ( $\text{TiO}_2\text{-B}$ ) (Sarantopoulos, 2007). Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté.

Thermodynamiquement, l'anatase et le rutile sont capables d'initier des réactions d'oxydation photocatalytique. Cependant, l'anatase a été identifié comme étant la variété la plus efficace des deux en photocatalyse, (Ku et al., 1996; Maeda & Watanabe, 2007).

## 9.2. Formation des espèces réactives

La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté  $e^-_{CB}$ ), laissant un trou dans la bande de valence (noté  $h^+_{VB}$ ) :



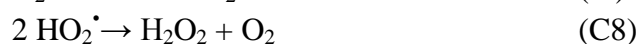
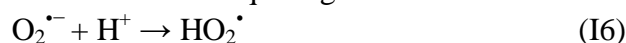
L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Pour  $\text{TiO}_2$ , la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,02 eV, cela impose un rayonnement tel que  $\lambda \leq 400$  nm (Herrmann, 1999).

Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées, ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (oxydant), soit avec un donneur d'électrons (réducteur). Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées, des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface (-TiOH). Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes (Wen et al., 2002) :

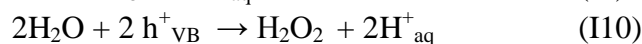
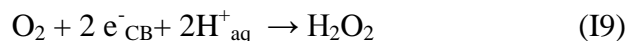


La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. En milieu aqueux, La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des charges vers la surface du semi-conducteur est déterminante pour la formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et donc pour la vitesse de dégradation du polluant.

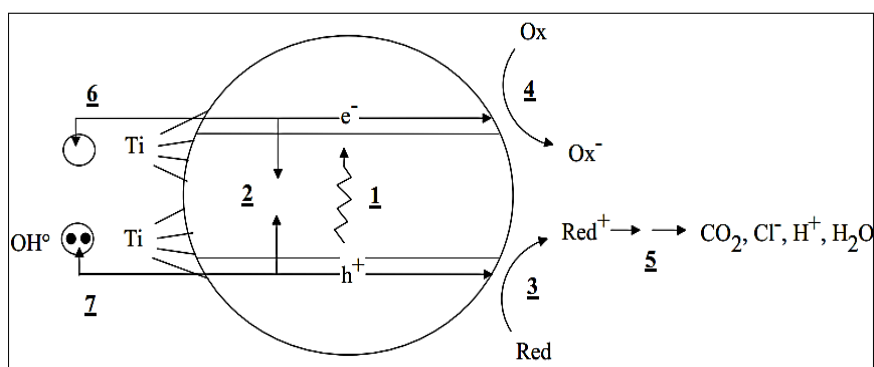
La réaction qui génère  $\text{OH}^\bullet$  à partir des groupes  $\text{OH}^-$  présents à la surface du dioxyde de titane est très importante. De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes :







Le radical  $\text{OH}^\bullet$  peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré, selon les réactions (Hua et al., 1995 ; Ollis et al., 1991) :



**Figure 9:** Principe de la photocatalyse hétérogène sur oxyde de titane (d'après Hoffmann et al., 1995).

$h\nu$  : radiation UV,  $h^+_{\text{VB}}$  trous dans la bande de valence,  $e^-_{\text{CB}}$  électrons dans la bande de conduction.

1 : passage d'un électron dans la bande de conduction, suite à l'énergie apportée par le photon ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ).

2 : recombinaison de certains électrons et trous (dissipation d'énergie sous forme de chaleur).

3 : réaction du trou avec un composé donneur d'électrons (i.e. réducteur) adsorbé : il s'agit d'une oxydation.

4 : réaction de l'électron avec un composé accepteur d'électrons (i.e. oxydant) adsorbé : il s'agit d'une réduction.

5 : oxydation des composés présents dans la solution (et minéralisation dans certains cas).

6 : piégeage d'un électron de la bande de conduction dans une liaison de surface pour donner  $\text{Ti(III)}$

7 : piégeage d'un trou de la bande de valence sur un groupement titanol de surface (réaction précédemment écrite sous la forme :  $h^+_{\text{VB}} + \text{OH}(\text{surface}) \rightarrow \text{OH}^\bullet$ ).

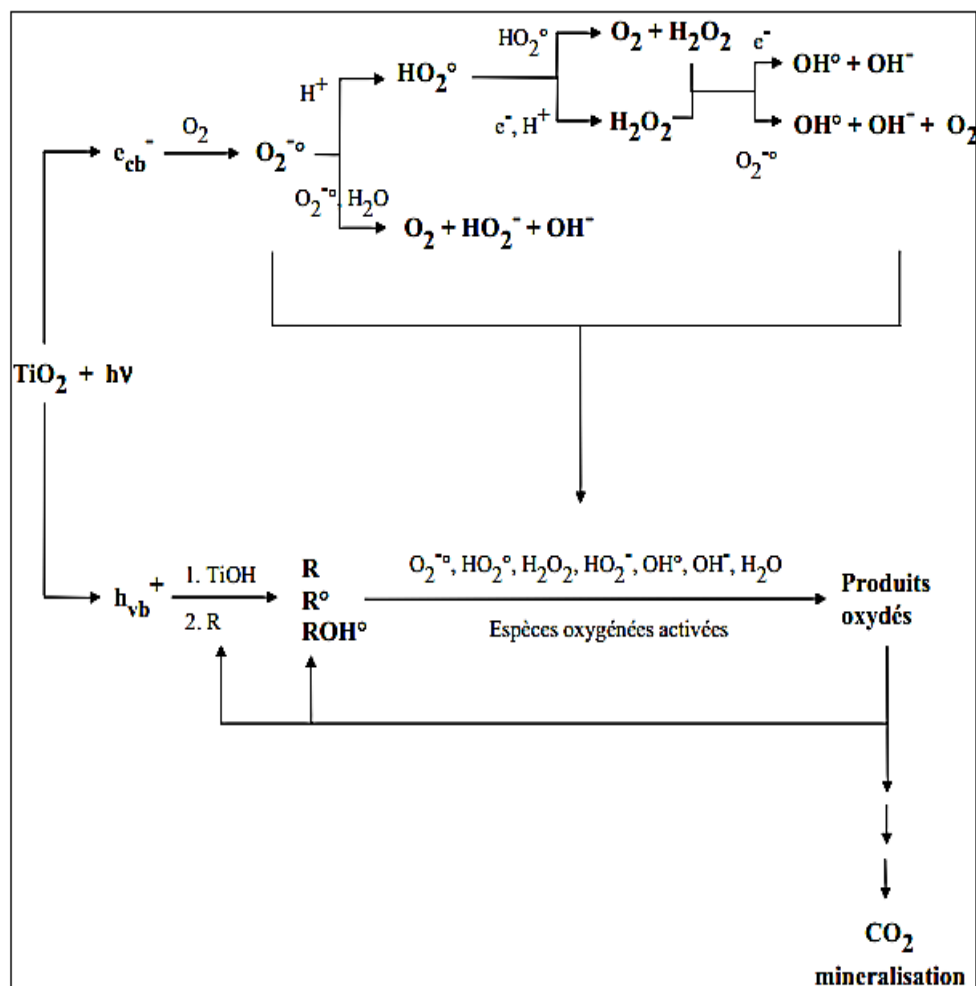


Figure 10: Réactions intervenant dans le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , (Flotron, 2004).

### 9.3. Photocatalyse solaire et dans le visible

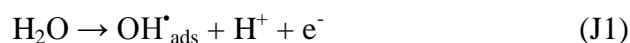
L'application de semi-conducteurs comme photocatalyseurs pour la dégradation des polluants organiques ont été intensivement étudiés, (Hoffmann, 1995). Comme les réactions photocatalytiques hétérogènes ont lieu à la surface du semi-conducteur, les propriétés de surface du semi-conducteur jouent un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité et des mécanismes de la réaction photocatalytique, (Park & Choi, 2004).

Les propriétés de surface de  $\text{TiO}_2$ , sont gérés par différents paramètres tels que, le pH, le nombre de groupes hydroxyle de surface, la taille des particules, la cristallinité, les défauts et les métaux déposés ou absorbés à la surface, (Park & Choi, 2004). En raison du gap (différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence) relativement important, le  $\text{TiO}_2$  n'absorbe pas dans le visible. Il est seulement activé par la lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui ne représente qu'environ 3-5% du spectre solaire, ce qui limite plus ou moins son utilisation dans la dépollution des eaux usées réfractaires par l'énergie solaire, (Wang Kan et al., 2004; Sun et al., 2008; Bandara et al., 2007).

Le développement de nouveaux photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub>, qui absorbent dans un domaine plus large dans spectre solaire ou dans le visible (à une longueur d'onde supérieure à 380 nm) serait d'une grande importance pratique. Ainsi des photocatalyseurs dopés par des ions métalliques, (Kim et al., 2005; Zhou et al., 2006) ou des espèces non métalliques comme l'azote, carbone, soufre, bore, phosphore, fluor, iode, (Asahi et al., 2001; Wang & Lewis, 2006; Yin et al., 2006; Ohno et al., 2004; Ren et al., 2007; Lin L. et al., 2007; Hong et al., 2005; Li D et al., 2005a-b; Park & Choi, 2004) ont été développés.

### **10. Procédé électrochimique (l'oxydation anodique)**

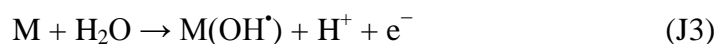
Dans ces dernières années, l'utilisation des procédés électrochimiques pour l'élimination des polluants organiques a eu beaucoup de succès. La technique classique la plus habituelle et la plus connue est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (OH<sup>•</sup>) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau en milieu acide et neutre ou par l'oxydation des ions hydroxydes à pH ≥ 10 (Mills, 1997; Torres et al., 2003).



À l'anode, les molécules d'eau sont oxydées et menées à la formation des radicaux, tandis qu'à la cathode, le gaz d'hydrogène est produit et n'est pas impliqué dans l'oxydation des polluants. Par conséquent, la méthode électrochimique utilisée dans le traitement des eaux résiduaires se concentre principalement sur l'oxydation anodique. Elle a montré que les matériaux d'électrode jouent un rôle principal dans l'oxydation électrochimique en influençant l'efficacité de l'oxydation, voies de dégradation, et mécanismes de réaction. Basé sur les mécanismes impliqués dans l'oxydation de polluants, les matériaux d'électrode ont été classifiés dans deux groupes principaux qui sont les anodes actives comprenant Pt (Comninellis et Pulgarin, 1991), l'IrO<sub>2</sub>, et le RuO<sub>2</sub> (Li et al., 2005) et anodes inactives comprenant PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>. (Comninellis et Pulgarin, 1993)

Un nouveau matériau est apparu: le diamant dopé au bore (BDD pour «boron doped diamond», en anglais) qui possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédents ce qui donne une concentration plus importante en OH<sup>•</sup> adsorbé d'où une meilleure oxydation du polluant. Ainsi, plusieurs travaux ont été entrepris avec l'utilisation de cette anode (Brillas et al., 2004; Sires et al., 2006; Brillas et al., 2007)

La réaction initiale dans les deux anodes (généralement noté M) correspond à l'oxydation des molécules d'eau produisant l'oxygène actif et les radicaux hydroxyles adsorbés M(OH<sup>•</sup>) :



La surface des anodes actives agit fortement avec les radicaux OH<sup>•</sup>, ayant pour résultat la transformation en un super-oxyde (MO)



Le MO, qui a une capacité d'oxydation plus faible que  $OH^{\bullet}$ , peut participer dans l'oxydation des polluants organiques (R), et les couples redox MO/M réagissent en tant que médiateur dans la réaction



Au même temps, il existe une réaction de concurrence, c'est la réaction de l'évolution de l'oxygène par la décomposition chimique du MO de la réaction.



Il est nécessaire de mentionner qu'un oxydant comme l'ozone peut être produit par la décharge de l'eau à l'anode suivant la réaction :

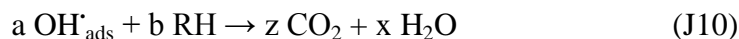


Et du peroxyde d'hydrogène peut également être produit par les réactions :



C'est-à-dire, sans compter que le radical  $OH^{\bullet}$  est l'oxydant le plus fort, les autres espèces réactives de l'oxygène telle que  $H_2O_2$ , et  $O_3$  sont produites dans l'oxydation électrochimique.

Le radical hydroxyle formé peut réagir rapidement avec les composés organiques RH soit par addition sur une liaison non saturée (hydroxylation) soit par une réaction de déshydrogénation en déclenchant un mécanisme radicalaire qui conduit à la minéralisation complète du composé, c'est-à-dire à sa transformation complète en dioxyde de carbone selon la réaction suivante:



# *Conclusion*

## Conclusion

---

Plusieurs procédés ont été étudiés afin d'éliminer les polluants organiques toxiques. Parmi les méthodes de dégradation et de minéralisation, les procédés d'oxydation avancée (POA) ont reçu un grand intérêt ces dernières années.

Ces procédés sont basés sur la production et l'exploitation in situ d'un oxydant puissant, très réactif et non sélectif, le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ), qui permet l'oxydation des polluants organiques toxiques. Son mode d'action se base sur la substitution d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électrons ou d'addition électrophile. Les molécules organiques complexes sont soit transformées en sous produits d'oxydation plus avancées que les composés d'origine ou bien complètement minéralisées en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Selon le mode de production de radicaux hydroxyles, les POAs incluent une variété de types d'oxydation tant en phase homogène qu'en phase hétérogène. Pour la phase homogène, nous pouvons citer des systèmes comme:  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$  (réaction de Fenton),  $\text{O}_3/\text{OH}$  (ozonation),  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (peroxonation),  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (photo-Fenton),  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et pour la phase hétérogène:  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{ZnO}/\text{UV}$ ,... etc. Par ailleurs il existe d'autres procédés d'oxydation avancée utilisant l'électricité comme l'électro-Fenton et la sonolyse.

La production des radicaux hydroxyles par la réaction Fenton entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux est la plus simple. Cette réaction s'effectue dans des conditions particulières de pH (pH=3-4) et de concentrations en réactifs. Cette dernière peut être couplée à d'autres procédés pour aboutir à de nouvelles techniques de traitement tels que : électro-Fenton, photo-Fenton, photo-électro-Fenton, etc... dont l'objectif est d'augmenter l'efficacité de dégradation des polluants tout en évitant l'ajout de réactifs chimiques dans le milieu aqueux à traiter.

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

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de solcontaminé, l'eau et les effluents industriels, a eu pour but d'étudier les différents procédés de production des radicaux pour le traitement des polluants organiques persistants.

## *Références bibliographiques*

A

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., (1999): Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59.

Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Auki K., Taga Y., (2001): Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293, 269-271.

Auriol M., Filali-Meknassi Y., Tyagi. R.D., (2007) : Présence et devenir des hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées. *Rev. Sci. Eau*, 20(1), 89-108.

Aust S.D., Morehouse L.A., Thomas C.E., (1985): Role of metals in oxygen radical reactions, *Journal of Free Radicals in Biology & Medicine*, 1, 3-25.

B

Bandara J., Klehm U., Kiwi J.,(2007): Raschig rings-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite photocatalyst activate in the degradation of 4- chlorophenol and Orange II under daylight irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 76, 73-81.

Ballesteros Martin M.M., Sanchez Perez J.A., Acien Fernandez F.G., Casas Lopez J.L., Garcia-Ripoll A.M., Arques A., Oller I., Malato Rodriguez S., (2008): Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics, *Chemosphere*, 70, 1476-1483

Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. (1951a): Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide: Part I. The ferrous ion reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 47, 462-500.

Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. (1951b): Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide: Part II. The ferric ion reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 47, 591-616.

Beltran F.J., Encinar J.M., Gonzalez J. F., (1997): Industrial wastewater advanced oxidation. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water research*, 31(10), 2415-2448.

Beltran-Heredia J., Torregrosa J. , Dominguez J.R., Peres J.A., (2001): Comparison of the degradation of phydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation process. *Chemosphere*, 42, 351-359.

Benatti C., Regina C., Tavares G., Guedes T. A., (2006): Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology, *Journal of Environmental Management* 80,66-74.

Benoit-Marquié F., Wilkenhöner U., Braun A.M., Oliveros E., Maurette M.-T.,(1999): Lampes à excimère au Xe et XeCl adaptées à la photochimie, applications à la dégradation de matière organique en phase gaz, 4e Colloque sur les Sources cohérentes et incohérentes UV, VUV et X Applications et développements récents *J. Phys. IV France* 09, 113-116.



Benstaali B., Boubert P., Chéron B.G., Addou A., Brisset J.L.,(2002): Density and rotational temperature measurements of NO<sup>•</sup> and OH<sup>•</sup> radicals produced by a gliding arc in humid air and their interaction with aqueous solutions, *Plasma Chem. Plasma Proc.* 22 (4) 553–571.

Bhowmick M., M.J. Semmens. (1994): Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. *Water Res.*, 28, 2407-2415.

Bielski B.H., (1978): Reevaluation of the spectral and kinetic properties of HO<sub>2</sub><sup>•</sup> and O<sub>2</sub><sup>•-</sup> free radicals. *Photochem. Photobiol.* 28, 645-649.

Bielski B.H., Cabelli D.E., Aruda R.L., Ross A.B., (1985): Reactivity of HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Reference Data*, 14, 1041-1077.

Bolton J.R., Cater S.R., (1994): Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction, in *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, and D.G. Crosby, Editors. Lewis Publishers: Boca Raton, USA, 467-490.

Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan Jr., L.P., Strawb M., Worner M., Boukhenoufa A., (1998): Contribution à l'étude de la dégradation photocatalytique d'un tensioactif anionique (NaDBS) dans une suspension aqueuse de particules de TiO<sub>2</sub>, thèse de magister, Université de Constantine.

Bray W.G., Gorin M., (1932): Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2134.

Boyce J.C., (1941): Spectroscopy in the vacuum ultraviolet, *Revs. Mod. Phys.*, 13, 1-57.

Brillas E., Mur E., Casado J., (1996): Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 143, L49-L53.

Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Arias C., Cabot P-L., Comninellis C., (2004): Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta* 49, 4487-4496.

Brillas E., Banos M.A., Skoumal M., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodríguez R.M., (2007): Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere* 68, 199–209.

Bube Richard H., (1992): *Electrons in solids: An Introductory Survey*, academic press Third Edition.

Burlica R., Kirkpatrick M.J., Locke B.R.,(2006): Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water, *J. Electrochem. Soc.* 64, 35–43.

Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., (1988): Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup>) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Reference Data*, 17, 513-886.

C

Catalkaya E.C., Kargi F.,(2007): Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.* 139, 244–253.

Cheng Shao-An, Fung Wai-Kit, Chan Kwong-Yu, Shen P.K.,(2003): Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water, *Chemosphere* 52, 1797-1805.

ChouS.S., HuangY.H., LeeS.N., HuangG.H., HuangC.P., (1999): Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method, *Wat. Res.*, 33, 751-759.

Comninellis C., Pulgarin C., (1991): Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 21, 703-708.

Comninellis C., Pulgarin C.,(1993): Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub> anodes, *J. Appl. Electrochem.* 23, 108-112.

Contreras S., Rodriguez M., Chamarro E., Esplugas S., (2001): UV and UV/Fe(III) enhanced ozonation of nitrobenzene in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 142, 79-83.

Clements J.S., Sato M., Davis R.H., (1985): Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water, *IEEE Trans. Ind. Appl. IA* 23, 1372–1379.

Crini G.; Badot P-M.; Morin-Crini N.; Torri G., (2007): les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués, *presse universitaire de Franche-Comté, France.*

Crittenden J. C., Hu S., Hand D.W., Green S. A., (1999): a kinetic model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process in a completely mixed batch reactor. *Wat. Res.* 33, 2315-2328.

Crissot F.,(1996) : Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France.

Croft S., Gilbert B.C., Lindsay Smith J.R., Whitwood A.C. (1992): An E.S.R. investigation of the reactive intermediate generated in the reaction between Fe(II) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution. Direct evidence for the formation of the hydroxyl radical. *Free Rad. Res. Comms.*, 17 (1), 21-39.

Czapski G., Ilan Y.A., (1978): On the generation of the hydroxylation agent from superoxide radical. Can the Haber-Weiss reaction be the source of OH<sup>•</sup> radicals ? ». *Photochem. Photobiol.*, 28, 651-653.

D

De Laat J., Truong Le G., Legube B., (2004): A comparative study of the effects of chloride, sulfate, and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ». *Chemosphere*, sous presse.

Doubla L., Bello B., Fotso M., Brisset J.L.,(2008): Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure, *Dyes and Pigments*. 77, 118-124.

Du C.M., Shi T. H., Sun Y.W., Zhuang X. F., (2008): Decolorization of Acid Orange 7 solution by gas–liquid gliding arc discharge plasma, *J. Hazard. Mat.* 154, 1192-1197

Djebbar K., Aliouche S., Chenini H., Sehili T.,(2009): Decolourization process of an azoique dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium, *Desalination*, 247, 412-422.

Drogui P., J.F. Blais et G. Mercier. (2007): Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.*, 1, 257-272.

E

Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M.,(2002): Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research*, 36, 1034-1042.

F

Feng C., Sugiura N., Shimada S., Maekawa T., (2003): Development of high performance electrochemical wastewater treatment system. *J. Hazard. Mater.*, B103, 65-78.

Feng W., Nansheng D., (2000): Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere*, 41, 1137-1147.

Fenton H.J.H., (1894): Oxidation of tartaric acid in the presence of iron ». *J. Chem. Soc.*, 65, 899.

Ferradini C., Foos J., Houe C., Pucheault J. (1978): The reaction between superoxide anion and hydrogen peroxide ». *Photochem. Photobiol.*, 28, 697-700.

Foil F., Aaron J.J., Oturan N., Chaouch A., et Oturan M.A. (2003) : Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Rev.Sci. Eau.*, 16, 123-142.

Fox M.A., Dulay M.T.,(1993): Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev*, 93, 341-357.

Flotron V., C. Delteil, A. Bermond et V. Camel. (2003). Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent. *Polycyclic*

Aromatic

Compounds, 23, 353-376.

Flotron V., (2004) :La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Thèse de doctorat. L'institut National Agronomique Paris Grignon.

G

Gaffour H., (2011) : élimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée. Thèse de Magister. Université Abou Bakr Belkaïd. Tlemcen.

Gallard H., (1998): Modélisation cinétique de la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III). Thèse de l'Université de Poitiers.

Gogate P.R. et A.B. Pandit. (2001). Hydrodynamic cavitation reactors: A state of the art review. Rev. Chem. Eng., 17(1).1-85.

Gogate, P.R., Pandit, A.B., (2004): A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, Adv. Environ. Res. 8, 553–597.

Goncharuk V.V., N.G. Potapchenko, O.S. Savluk, V.N. Kosinova, A.N. Sova. (2003): Study of various conditions for O<sub>3</sub>/UV disinfection of water. Khimiya i Tekhnologiya Vody, 25(5), 487-496.

Glaze W.H., (1986): Reaction products of ozone: a review. Envir. Hlth Persp., 69, 151-157.

Glaze W.H., Kang J.W., Aieta E.M., (1987): Ozone–Hydrogen peroxide systems for control of organics in municipal water supplies, in: Proc. 2nd Int. Conf. on the Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment. Tek Tran Intern., Ltd., Edmonton, Alberta, April 28–29, 233

Guivarch E. Z., (2004): Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée.

H

Haag W.R., Yao C.C.D., (1992): Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. Environ. Sci. Technol., 26, 1005-1013.

Hammami S., (2008): Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar.

Haber F. Weiss J.J., (1934): The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 147, 332.

Haddou, 2010 :Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, these de doctorat, Université de Toulouse, 2010.

Henze M., Harremoës P., la Cour Jansen J., Arvin E., (2002): Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes, 3rd ed., Springer- Verlag: Berlin, Germany.

Herrmann J.-M., (1999): Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53, 115-129.

Herrmann J.M., (2001): Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs. OH<sup>•</sup> radicals: related quantum yields, *Helv. Chim. Acta* 84, 2731-2750.

Hoeben W.F.L.M., (2000): Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water, PhD Thesis Faculteit. Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., (1995): Environmental applications of semiconductor photocatalysis ». *Chem. Rev.*, 95, 69-96.

Hoigné J., Bader H., (1976): The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Wat. Res.*, 10, 377-386.

Hoigné J., Bader H., (1978): Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach. *Prog. Wat. Tech.*, 10, 657-671.

Hoigné J., Bader H., (1979): Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes. *Ozone Sci. Engng.*, 1, 73-85.

Hoigné J., Bader H., (1983): Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds. *Wat. Res.*, 17, 173-183.

Hoigne J., (1997): Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Sci. and Technol.*, 35 (4), 1-8.

Hong X., Wang Z., Cai W., Lu F., Zhang J., Yang Y., Ma N., Liu Y., (2005): Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide, *Chem. Mater.* 17, 1548-1552.

Hsing H.J., P.C. Chiang, E.E. Chang, M.Y. Chen. (2007). The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.*, 141(1), 8-16.

Hua Z., Manping Z., Zongfeng X., Low G., (1995): Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos ». *Wat. Res.*, 29, 2681-2688.

I

Ikehata K et M.G. El-Din. (2006): Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, 81-135.

Imamura A., Hirao K., (1979): A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and OH<sup>•</sup> radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 52, 287-292.

J

Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C., (1995): Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulse corona discharge in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 41, 3-30.

K

Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N., (2006): Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method, *Journal of Hazardous Materials B138*, 384-391.

Khelifa M. K., Abdelmalek F., Khelifa A., Belhadj M., Addou A., Brisset J. L., (2006): Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solution treated by gliding arc discharge, *Sep. Purif. Technol.* 50, 373-379.

Kim S., Hwang S. J., Choi W., (2005): Visible light active platinum-ion-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *J. Phys. Chem. B* 109, 24260-24267.

Koppenol W.H., Butler J., Van Leeuwen J., (1978): The Haber-Weiss cycle. *Photochemistry and Photobiology*, 28, 655-660.

Koppenol W.H., Liebman J.F., (1984): The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO<sub>2</sub><sup>+</sup>). *J. Phys. Chem.*, 88, 99-101.

Ku Y., Leu R.-M., Lee K. C., (1996): Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Wat. Res.*, 30 (11), 2569-2578.

L

Lai C.S., Piette L.H., (1979): Further evidence for OH radical production in Fenton's reagent. *Tetrahedron Lett.*, 9, 775-778.

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., (1993): Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chem Rev*, 93(2), 671-698.

Li D., Haneda H., Labhsetwar N.K., Hishita S., Ohashi N., (2005a): Visible-light driven photocatalysis on fluorine doped TiO<sub>2</sub> powders by the creation of surface oxygen vacancies, *Chem. Phys. Lett.* 401, 579-584.

Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N., (2005b): Visible-light-driven nitrogendoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* 117, 67-75.

Li X.Y., Cui Y.H., Feng Y.J., Xie Z.M., Gu J.D., (2005): Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water Res.* 39, 1972-1981.

Lin L., Lin W., Xie J.L., Zhu Y.X., Zhao B.Y., Xie Y.C., (2007): Photocatalytic properties of phosphor-doped titania nanoparticles, *Appl. Catal. B-Environ.* 75, 52-58.

Lopez-Cueto G., Ostra M., Ubide C., Zuriarrain J., (2003): Fenton's reagent for kinetic determinations. *Anal. Chim. Acta*, sous presse.

Lopez Jorge L., Garcia Einschlag Fernando S., González Mónica C., Capparelli Alberto L., Oliveros Esther, Hashem Tarek M., Braun André M., (2000): Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5- dinitrobenzoic acid in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 137, 177-184.

Lowke J.J., Morrow R., (1995): Theoretical analysis of removal of oxides, sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators, *IEEE T. Plasma Sci.* 23, 661-671.

M

Maeda M., Watanabe T.,(2007): Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films, *Surface and Coatings Technology*, 201, 9309-9312.

Martinez-Huitle C.A et S. Ferro. (2006): Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1324-1340.

Metelitsa D.I., (1971): Mechanisms of the hydroxylation of aromatic compounds. *Russ. Chem. Rev.*, 40, 563-577.

MILLET M., (1992a) : L'oxygène et les radicaux libres (1<sup>re</sup> partie). *Bios*, 23, 67-70.

MILLET M., (1992b) : L'oxygène et les radicaux libres (2<sup>e</sup> partie). *Bios*, 23, 45-50.

Miller J.S., Olejnik D., (2001): Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Wat. Res.*, 35 (1), 233-243.

Mills A., Le Hunte S., (1997): An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108, 1-35.

Mohamed Chakib EDELAHI, (2004): Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse de doctorat; Université de Marne-La-Vallée , France.

Molina R., Martínez F., Melero J.A., Bremner D.H., Chakinala A.G., (2006): Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Multivariate study by factorial design of experiments. *Applied Catalysis B: Environmental* 66, 198-207.

O

Ohno T., Tsubota T., Toyofuku M., Inaba R., (2004): Photocatalytic activity of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst doped with C<sup>4+</sup> and S<sup>4+</sup> ions having a rutile phase under visible light, *Catal. Lett.* 98, 255-258.

Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., (1991): Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Envir. Sci. Technol.* 25, 1522-1529.

Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., (1989): Heterogeneous Photocatalysis in the environment: Application to Water purification, in *Photocatalysis: Fundamentals and applications*, N. Serpone and E. Pelizzetti, Editors., Wiley: New York, 603-637.

Onal I., Soyer S., Senkan S., (2006): Adsorption of water and ammonia on TiO<sub>2</sub>-anatase cluster models, *Surface Science* 600, 2457-2469.

Oppenländer T., (2003): Photochemical Purification of Water and Air. *Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH.

Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., Pinson J., (1999): Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pestic. Sci.*, 55, 558-562.

Oturan M.A., Peirotten J., Chartrin P., Acher A.J., (2000): Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3474-3479.

P

Park H., Choi W., (2004): Effects of TiO<sub>2</sub> Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors, *J. Phys. Chem. B*, 108, 4086-4093.

Parsons S. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p.

Peleg M., (1976): The chemistry of ozone in the treatment of water ». *Wat. Res.* 10, 361-365.

Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G., (1985): Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorg. Chem.* 24, 2962-2966.

Peternel Igor T., Koprivanac N., Loncaric Bozic Ana M., Kusic Hrvoje M., (2007): Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 148, 477-484.

Petit N, (2007): couplage des procédés d'absorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO<sub>2</sub>/UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse de doctorat, Université de



Rennes 1, école supérieure de chimie de Rennes, UMR 6226, Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés.

Perkowski J., Kos L., (2003): Decoloration of model dyehouse wastewater with advanced oxidation processes. *Fibres and textiles eastem Europe* 11, 67-71.

Peyrous R., Pignolet P., Held B., (1989): Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22, 1658–1667.

Pichat, P., (1994): Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phase. *Catalysis Today*, 19, pp. 313-334.

Pignatello J.J., (1992): Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26, 944–951.

## Q

Qiang Z., Chang J., Huang C., (2003): Electrochemical regeneration of  $\text{Fe}^{2+}$  in Fenton oxidation processes. *Water Res.* 37, 1308-1319.

## R

Reisz, E., Schmidt W., (2003): Photolysis of Ozone in Aqueous Solutions in the Presence of Tertiary Butanol. *Environ. Sci. Technol.* 37(9), 1941-1948.

Ren W., Ai Z., Jia F., Zhang L, Fan X., Zou Z., (2007): Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline  $\text{TiO}_2$ , *Appl. Catal. B-Environ.* 69, 138-144.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., (2001): Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77, 247–255

Rook J.J., (1974): Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Wat. Treat. Exam.* 23, 234-243.

Ross A.B, Farhataziz A., (1977): Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, *Natl.Stand. Ref.Data Ser., USA Natl. Bur. Stand.*, 59, 1-22

Rush J.D. et Bielski H.J., (1985): Pulse radiolytic studies of the reactions of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  with  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  ions. The reactivity of  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  with Ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction. *J. Phys. Chem.*, 89, 5062-5066.

Rothschild W.G., Allen A.O., (1958), Studies in radiolysis of ferrous sulfate solutions, III. Air-free solutions at higher pH, *Radiat. Res.*, 8, 101-110.

## S

Safarzadeh-Amiri A., (2002): O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment methyl-tert-butyl ether in contaminated waters: effect of background COD on the O<sub>3</sub>-dose, *Ozone Sci. Eng.* 24, 55-62.

Samaranayake W. J. M., Miyahara Y., Namihira T., Katsuki S., Sakugawa T., Hacham R., Akiyama H., (2000): Pulsed streamer discharge characteristics of ozone production in dry air, *IEEE T. Dielect. El. In.* 7, 254–260.

Samson J.A.R., (1967): *Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.

Sarantopoulos C., (2007): photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Sarria M.V.M., (2003): Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment, These de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausannen.

Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F, Zahraa O., (1996): *Cinétique et catalyse. Technique et Documentation*, Lavoisier Paris, 396-433.

Schaller V., (1996): Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type metal support/dépôt conducteur. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse.

Serpone N., Pelizzetti E., Hidaka H., (1993): *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Science Publishers.

Servos M.R., D.T.Bennie, B.K. Burnison, A. Jurkovic, R. Mcinnis, T. Neheli, A. Schnell, S.A.

Smyth et T.A. Ternes. 2005. Distribution of estrogens, 17β-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Tot. Environ.*, 336, 155-170.

Sires I., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Arias C., Brillas E., (2006): Electrochemical degradation of clofibrac acid in water by anodic oxidation. Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta* 52, 75–85.

Staehelin J., Hoigné J., (1982): Decomposition of ozone in water; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, 16, 676-681.

Sun J., Qiao L., Sun S., Wang G., (2008): Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> catalysts under visible light and sunlight irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (1-2), 312-319.

T

Taube H., Bray W. C., (1940): Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide and acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3357-3373.

Torres R.A., Torres W., Peringer P., Pulgarin C., (2003): Electrochemical degradation of psubstituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure– reactivity relationship assessment, *Chemosphere*. 50, 97–104.

Trapido M., Veressinina Y., Munter R., (1995) : Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions - A kinetic study. *Environ. Technol.*, 16, 729-740.

## U

USEPA. (1997): Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C.

## V

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, 107-131.

Ventura A., Jacquet G., Bermond A., Camel V., (2002): Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation. *Wat. Res.*, 36, 3517- 3522.

Von Gunten U., (2003): Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Wat. Res.*, 37, 1443-1467.

## W

WANG J. L., JIN XU L.,(2012): Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42, 251–325.

Wang H., Lewis J.P., (2006): Second generation photocatalytic materials aniondoped TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Condense Matter*, 18, 421-434.

Wang Kan, Zhang Jianying, Lou Liping, Yang Shiyang, Chen Yingxu, (2004): UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO<sub>2</sub> particles: the influence of inorganic anions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165, 201-207

Walling C., Goosen A., (1973): Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (9), 2987- 2991.

Walling C., (1975): Fenton's Reagent Revisited. *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131.

Wardman P., Candeias L.P., (1996): Fenton Centennial Symposium. Fenton chemistry: An introduction. *Radiation Research*, 145, 523-531.

Wei W. K., (1986): Use of ozone in the treatment of water for potable purposes. *Wat. Sci. Technol.*, 18, 95-108.

Weiss J., (1935): Investigations on the radical  $\text{HO}_2^\bullet$  in solution. Trans. Faraday Soc. 31, 668-681.

Wen S., Zhao J., Sheng G., Fu J., Peng P., (2002): Photocatalytic reactions of phenanthrene at  $\text{TiO}_2$ /water interfaces. Chemosphere, 46, 871-877.

Y

Yin S., Ihara K., Aita Y., Komatsu M., Sato T., (2006): Visible-light induced photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2-x\text{Ay}$  (A =N, S) prepared by precipitation route, J. Photochem. Photobiol. A-Chem. 179, 105-114.

Yuan Songhu., Tian M., Cui Y.; Lin L.; Lu X., (2006): Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electroFenton methods. Journal of hazardous materials B137 (1), 573-580

Yavuz Y.,(2007): EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. Sep. Purif. Technol. 53, 135-140.

Z

Zhou J., Takeuchi M., Zhao X.S., Ray A.K., Anpo M., (2006): Photocatalytic decomposition of formic acid under visible light irradiation over V-ionimplanted  $\text{TiO}_2$  thin film photocatalysts prepared on quartz substrate by ionized cluster beam (ICB) deposition method, Catal. Lett. 106, 67-70.

Zhou H., Smith D.W., (2001). Advanced technologies in water and wastewater treatment. Can. J. Civ. Eng, 28, 49-66.