République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Yahia Fares de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Laboratoire de Biomatériaux et Phénomènes de Transport

Mémoire de Master

Présenté par : Samira TARED

Licence en Génie de l'Environnement: Université Y. F., Médéa.

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie de l'Environnement

Thème

DÉGRADATION DU PHÉNOL PAR LE PROCÉDÉ FENTON

Dirigé par :

Mr. M. ABOUSEOUD	Maitre de Conférence (A), UYFM	**Directeur de mémoire**
Mr. A. AZIZI	Maître Assistant (B), UATL	**Co-Directeur de mémoire**

Année universitaire 2012-2013

Remerciements

En premier lieu, je remercie ***Dieu*** *'ALLAH' le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail. Sans les quels ce travail n'aurait pas été réalisé.*

Je remercie Monsieur ***Dr. Mahmoud ABOUSEOUD*** *maître de conférences 'A' à l'université de Yhia Fares de Médéa pour avoir assuré la direction de ma thèse, pour ces conseils précieux le long de mon travail de thèse. Je ne saurais trop le remercier pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail . J'ai beaucoup apprécié ses qualités scientifiques et humaines.*

Je remercie Monsieur ***Ahmed AZIZI*** *non seulement pour avoir dirigé ce travail, pour son support pédagogique, sa précieuse aide dans la conduite des expériences, ainsi que son aide morale pendant toute la durée de ce travail.*

Je tiens à exprimer ma gratitude aux ***membres du jury*** *d'avoir accepté de juger ce travail de recherche.*

Je remercie ***l'ensemble des membres du Hall Technologique*** *et tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail, et plus particulièrement,* ***Mr. Alouaoui Rédha.***

Il est difficile, dans un si petit espace, de remercier toutes les personnes qui ont eu une influence sur ma vie de tous les jours pendant la durée de ma thèse et tous les enseignants pendant les cinq années de notre cursus universitaire.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes chères parents

Tous mes frères

Ma sœur Nacera

Ma sœur Naima et son mari

Rayane et Lina

Toute ma famille,

Tous mes amis sans exception,

Ma promotion de master.

Samira.

TABLE DES MATIERÈS

TABLE DES MATIÈRES i
ABRÉVIATIONS ET NOMENCLAUTRES..... iii
LISTE DES TABLEAUX iv
LISTE DES FIGURES v

CHAPITRE 1. LES POLLUTIONS PHÉNOLIQUES ET LEUR TRAITEMENT

1.1 Introduction..... 3
1.2 Définition et structure : 3
1.3 Classification 3
1.4 Propriétés du phénol simple 4
1.4.2 Propriétés acido-basique 4
1.4.1 Propriétés oxydantes 4
1.5 Synthèse du phénol..... 5
1.6 Effluents riches en composés 6
1.7 Toxicité des composés 6
1.8 Différentes voies de dégradations des composés phénoliques..... 7
1.8.1Elimination par voie physique..... 7
1.8.2 Dégradation par des micro-organismes..... 8
1.8. 3 Dégradation par des enzymes..... 9
1.8. 4 Dégradation par voies chimiques..... 9
1.9 Conclusion 10

CHAPITRE 2 : PROCÉDÉ FENTON

2.1 Introduction 11
2.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée..... 11
2.3 Réactivité des radicaux hydroxyles 12
2.4 Génération des radicaux hydroxyles $^{\bullet}OH$ 14
2.5 Procédé Fenton 14
2.5.1Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse..... 16
2.5.2 Mécanismes réactionnels en présence de substrats organiques 18
2.5.3 Cinétique de dégradation 20
2.5.4 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton 21
2.5.4.1Influence de la concentration du catalyseur..... 21
2.5.4.2 Effet de la concentration des réactifs – rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$..... 21
2.5.4.3 Effet de pH 21
2.5.4.4 Effet de température 22

2.5.4.5Les réactions parasites pouvant affecter le réactif de Fenton …… . …… 22

2.5.5 Inconvénients du système Fenton :…….. 23

2.6 Conclusion ……. 24

CHAPITRE 3: ÉTUDE EXPÉRIMENTAL D'OXYDATION DU PHÉNOL PAR LE PROCÉDÉ FENTON (H_2O_2/Fe^{2+})

3.1 Introduction……. 25

3.2 Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques …… 25

3.2.1 Produits chimiques utilisés …… 25

3.2.2 Préparations des échantillons …… 26

3.2.3 Méthode de dosage du phénol …… 26

3.2.4 La courbe d'étalonnage de phénol …… 27

3.2.5 Méthode de préparation de solution tampon …… 28

3.3 Optimisation des paramètres physico-chimique de procédé Fenton lors de la dégradation du phénol ……... 28

3.3.1 Effet du pH …….. 28

3.3.2 Effet de la température ……..... 30

3.3.3 Détermination de l'effet de la concentration du phénol ……..…. 31

3.3.4 Effet de la concentration de H_2O_2 …… 33

3.3.5 Effet de concentration en ions Fe^{2+}…… 34

3.3.6 Suivi de la dégradation du phénol dans les conditions optimales……..……. 35

3.3.7 Cinétique de dégradation du phénol …… 36

3.3.8Étude par spectroscopie UV/visible des solutions étalons de phénol et de phénol……. 37

3.4 Conclusion …….. 39

CONCLUSION GÉNÉRALE…… 40

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES…… 41

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre de la figure	Page
	Chapitre 1	
Figure 1.1	Propriétés acido-basique du phénol	5
Figure 1.2	Méthode de synthèse du phénol	5
	Chapitre 2	
Figure 2.1	Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	12
Figure 2.2	Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide	16
	Chapitre 3	
Figure 3.1	Courbe d'étalonnage de phénol, *λmax= 505 nm, pH=7*	27
Figure 3.2	Effet du pH sur le rendement de dégradation de phénol et la concentration de phénol reste dans le milieu avec le procédé Fenton	29
Figure 3.3	Effet de la température sur le rendement de dégradation de phénol et la concentration de phénol reste dans le milieu avec le procédé Fenton	30
Figure 3.4	Cinétiques de dégradation des différentes concentrations du phénol	31
Figure 3.5	Effet de la concentration initial du phénol sur la vitesse initial *(V0)* et le rendement de dégradation *(R)* par le procédé Fenton	31
Figure 3.6	Variation de rendement de dégradation du phénol en fonctions de la concentration de peroxyde d'hydrogène	32
Figure 3.7	Variation de rendement de dégradation du phénol en fonctions de la concentration de sulfate ferreux	33
Figure 3.8	Suivi de dégradation du phénol	34
Figure 3.9	Cinétique de la dégradation du phénol en fonction du temps de Traitement	35
Figure 3.10	Spectre d'absorption UV/V de solution témoin	36
Figure 3.11	Spectre d'absorption UV/V de mélange réactionnel après le traitement	36

LISTE DES TABLEAUX

Numéro	Titre du tableau	Page
	Chapitre 1	
Tableau 1.1	Principales classes de composés phénoliques	4
	Chapitre 2	
Tableau 2.1	Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	12
Tableau 2.2	Différents modes d'action du radical hydroxyle	13
Tableau 2.3	Liste limitée des réactions pouvant intervenir dans la décomposition de H_2O_2 catalysée par Fe^{II}/ Fe^{III} le système du procédé Fenton et les constantes cinétiques correspondantes	17
Tableau 2.4	Principales réactions se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton et mettant en jeu un substrat organique R ou RH	19
	Chapitre 3	
Tableau 3.1	Liste des produits chimiques utilisés	25
Tableau 3.2	Intervalles des conditions opératoires	26
Tableau 3.3	Volume des solutions d'acide citrique et sodium disodique prélevé pour la préparation des solutions tampon	28

DÉGRADATION DU PHÉNOL PAR LE PROCÉDÉ FENTON

Résumé

Cette étude porte sur l'application d'un procédé d'oxydation avancée (fenton) pour le traitement de phénol dans un milieu aqueux synthétique.

Les effets de certains facteurs sur le procédé tel que le pH, la température, les concentrations de peroxyde d'hydrogène, du phénol, de fer(II) ont été évalués afin d'optimiser les conditions d'élimination du phénol.

Cette étude a montré que le procédé fenton permet d'atteindre un taux de dégradation de 97% pour une concentration en phénol de 100 mg/l après 2 heures de traitement. Les rapports entre les concentrations optimales de phénol, peroxyde d'hydrogène et de fer(II) sont : $[H_2O_2]$/ [Phénol]=11,5 et $[Fe^{2+}]$/ [phénol]=4. La réaction est menée en milieu aqueux à pH et température optimales de 3 et de 40 °C respectivement.

Mots clefs : *Phénol ; Fenton ; Dégradation ; Optimisation.*

DEGRADATION OF PHENOL BY FENTON PROCESS

Abstract

This study examined the application of advanced process (Fenton) for the treatment of phenol in synthetic aqueous oxidation.

The effects of some factors on the process such as pH, temperature, concentrations of hydrogen peroxide, phenol, iron (II) were evaluated in order to optimize the conditions for the removal of phenol.

This study showed that the Fenton process achieves an abatement rate of 97% for phenol concentration of 100 mg/l after 2 hours of treatment. The relationship between the optimal concentrations of phenol, hydrogen peroxide and iron (II) are: $[H_2O_2]$/[phenol]=11.5 and $[Fe^{2+}]$/ [phenol] = 4. The reaction is conducted in aqueous medium at optimal temperature and pH 40 ° C and 3 respectively.

Keywords: *Phenol; Fenton; Degradation; Optimization.*

ازالة الفينول بعملية الفنتون

ملخص

تركز هذه الدراسة على تطبيق عملية الأكسدة متقدمة (فنتون) لعلاج الفينول في الأكسدة المائية الاصطناعية.
وجرى تقييم آثار بعض العوامل على هذه العملية مثل درجة الحموضة، ودرجة الحرارة، وتركيزات بيروكسيد الهيدروجين، والفينول، والحديد (II) من أجل تحسين ظروف تفكيك الفينول.

وأظهرت هذه الدراسة أن عملية الفنتون تحقق نسبة تخفيض 97٪ للتركيز الفينول من 100ملغ /ل العلاقات بين تركيزات المثلى من الفينول، بيروكسيد الهيدروجين و الحديد (II) هي: [H_2O_2] / [الفينول] = 11.5 [Fe^{2+}] / [الفينول] =4. ويجري التفاعل في وسط مائي عند درجة حرارة مثلى 40درجة مئوية ودرجة الحموضة3

كلمات البحث: الفينول؛ فنتون ؛تفكيك تحسين

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

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

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluant.

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu nature.

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'auto-épuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques.

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Les POA incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène : $H_2O_2/Fe(II)$ (réactif de Fenton), O_3/OH^- (ozonation), O_3/H_2O_2 (peroxonation), etc. ; des procédés photochimiques : UV seul, H_2O_2/UV (photolyse de H_2O_2), O_3/UV ; $H_2O_2/Fe(III)$ (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène), etc. ; des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton..Etc.

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des procédés Fenton sur la dégradation de phénol en milieu aqueux.

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur le phénol , leur impact environnemental, puis il sera présenté une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les produits phénoliques et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA).

Le deuxième chapitre présenté une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les produits phénoliques avec le procédé Fenton.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires sur les performances de procédé Fenton sur la dégradation de phénol.

Le mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les résultats obtenus durant cette étude .

CHAPITRE 1: LES POLLUTIONS PHÉNOLIQUES ET LEURS TRAITEMENTS

CHAPITRE 2 : PROCÉDE FENTON

CHAPITRE 3: ÉTUDE EXPÉRIMENTALE D'OXYDATION DU PHÉNOL PAR LE PROCÉDÉ FENTON (H_2O_2/Fe^{2+})

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée en phase homogène, $H_2O_2/Fe(II)$ (réactif de Fenton), est efficace pour le traitement des eaux polluées par le phénol aqueux. Cette dégradation de phénol est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

L'application de la méthodologie de recherche expérimentale a permis de déterminer les facteurs les plus influents *(pH, température, concentrations initiales de : phénol, peroxyde d'hydrogène et sulfate ferreux ainsi le temps d'élimination)* sur la réaction d'oxydation de phénol par le procédé Fenton et de définir les conditions optimales pour son élimination qui sont : *3, 40 °C, 100 mg/l, 12,2 mM, 620 mg/l, 90 minutes* respectivement.

Le rendement de dégradation du phénol atteint une valeur satisfaisants qui de l'ordre de 97% sous les conditions optimales.

Liste des Abréviations

Abréviation	**Signification**
4-AAP	4 Aminoantipyrine
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DO	Densité Optique
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
$HO^{\bullet}$	Radicaux hydroxyles
NHE	Electrode Normal à Hydrogen
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
UV	Rayonnement Ultraviolet

Nomenclature et symboles

Lecture	**Désignation**	**Unité**
k	Constante de vitesse	$mol\ L^{-1}s^{-1}$
K_a	Constante d'acidité	-
k_{app}	Constante de vitesse d'oxydation apparente	$mol\ L^{-1}s^{-1}$
λ	Longueur d'onde	nm
R	Rendement de dégradation	$\%$
R^2	Coefficient de corrélation	-
T	Température	$°C$
V	Volume de la solution	ml
V_0	Vitesse initiale de réaction	$m\ mol.min^{-1}$

.

CHAPITRE 1 : LES POLLUTIONS PHÉNOLIQUES ET LEURS TRAITEMENTS

1.1 Introduction

Des composés toxiques se trouvent fréquemment dans les rejets (eaux usées domestiques ou industrielles) avec des biodégradabilités très variables. Parmi ceux que l'on redoute pour l'écosystème, on peut citer les phénols. Le phénol et ses dérivés sont considérés par l'Agence de Protection de l'Environnement comme d'importants polluants. Le chapitre cité se rapporte une description des caractérisations physicochimique et toxicologique du phénol ainsi les différentes procédés de leur traitements.

1.2 Définition et structure

Les composés phénoliques sont des substances naturelles caractéristiques du métabolisme secondaire, ils correspondent à une large série de structures chimiques qui ont tous en commun la présence d'un ou de plusieurs cycles benzéniques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles.

Les polyphénols présentent une structure très variée. Il existe des molécules de structure simple, de forme phénolique avec un cycle benzénique sur lequel sont fixés des groupements hydroxyles: les acides coumarique, OH-coumarique, caféique, ferrulique, cinnapique. Il existe également des composés plus complexes qui sont les flavonoïdes et les anthocyanes. Leur structure est toujours constituée de cycles benzéniques plus ou moins substitués par des groupements OH.

Selon *Ribereau-Gyon (1968)*, les principaux composés phénoliques ne se trouvent pas à l'état libre mais sous forme d'esters ou d'hétérosides.

1.3 Classification

D'après Macheix et al. (2005), les composés phénoliques sont regroupés en nombreuses classes qui se différencient par :

- Les voies de la biosynthèse ;
- La complexité du squelette de base (de simple C_6 à des formes polymérisées) ;
- Les degrés de modification de ce squelette (degrés d'oxydation, d'hydroxylation, de méthylation…);

- Liaison possible de ses molécules de base avec d'autres molécules (glucides, lipides, protéines et d'autres métabolites secondaires qui peuvent être des composés phénoliques).

La classification des composés phénoliques est différente selon les auteurs.

D'après Ribereau Gayon (1968) les composés phénoliques se regroupent en quatre groupes:

- Les acides benzoïques, les acides cinnamiques et les coumarines ;
- Les flavones, flavols et dérivés voisins ;
- Les chalcones, dihydrochalcones et aurones ;
- Les anthocyanes.

Harbone (1989) et Macheix (1990) ont regroupé les composés phénoliques en de nombreuses classes selon leurs structures. Les principales classes sont données dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1| Principales classes de composés phénoliques **(Harbone 1989 et Macheix 1990)**.

Squelette carboné	Classes
C_6	Phénols simples
C_6– C_1	Acides hydroxy benzoïques
C_6 – C_3	Acides hydroxy cinnamiques Coumarines
C_6– C_4	Naphtoquinones
C_6 – C_2– C_6	Stilbènes
C_6– C_3– C_6	*Isoflavonoides, Flavonoides* • Flavonols • Enthocyanes • Flavanones • Flavanols
$(C_6$– $C_3)_2$	Lignanes
$(C_6$– $C_3)_n$	Lignines
$(C_{15})_n$	Tanins

1.4 Propriétés du phénol simple

Le phénol, C_6H_5OH, pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa limite olfactive est égale à 0,05 $mg.L^{-1}$ **(ETSC 2008; INRS 2007)**. Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Sa solubilité dans l'eau est limitée : 80 $g.L^{-1}$ à 25°C. Il est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle. Il est facilement soluble dans l'éther **(INRS 2007)**.

1.4.1 Propriétés oxydantes

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800 °C et en présence de zinc, la molécule du phénol se réduit en benzène. À haute température, le

phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. À chaud, le phénol liquide attaque certains métaux, tels que le plomb, le zinc, l'aluminium… et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène **(INRS 2007)**.

1.4.2 Propriétés acido-basique

Les phénols sont plus acides que les alcools. En effet, l'ion phénolate est stabilisé par résonance et est plus stable qu'un ion alcoolate, comme indiqué sur la figure 1.1. En effet, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle (OH^-), le doublet électronique est partagé entre quatre carbones. La charge est ainsi délocalisé sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool où la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après.

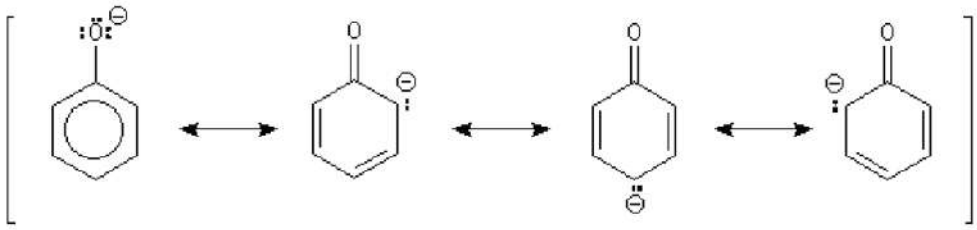


Figure 1.1|Propriétés acido-basique du phénol, **(Handbook of chemistry & physics, 2003-2004).**

Cet acide est toutefois un acide relativement faible; en conséquence, sa base conjuguée, l'ion phénolate, est une base très forte. Le pK_a du couple phénol/phénolate est 9,9 à 25°C **(Handbook of chemistry & physics, 2003-2004)**, selon :

$$\frac{C_{phénolate}-C_{H+}}{C_{phénol}} = 10^{-9,9} \quad \text{.....(Eq.1.1)}$$

1.5. Synthèse du phénol

Le phénol synthétisé par plusieur méthode comme elle indique la figure ci de suite:

a) *La réaction de l'acide sulfonique de benzène avec une base*

b) *Réaction de chlorobenzène avec une base*

c) *Oxydation douce du cumène*

d) *L'hydrolyse de sels de diazonium*

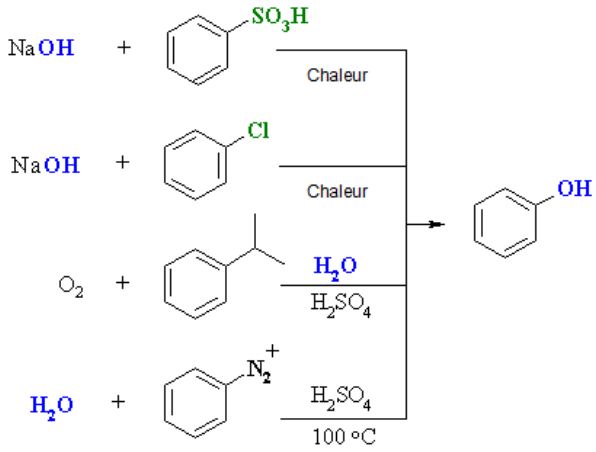


Figure 1.2| Méthode de synthèse du phénol, **Krausz et al.2008**.

1.6. Effluents riches en composés phénoliques

Les composés phénoliques se retrouvent dans plusieurs types d'effluents surtout dans les effluents issus des industries pharmaceutiques, de matières plastiques **(ATSDR 2008)**, de fibres synthétiques (polyamides, etc.), de raffinage du pétrole, de détergents, de pesticides et insecticides (chlorophénols, etc.), de colorants et textiles **(Burton et al. 1998; Peralta-Zamora et al. 2003; Svobodova et al. 2008)**, d'additifs pour l'huile, de fabrication de l'huile d'olive **(Adhoum et Monser 2004; Azabou et al. 2007; Casa et al. 2003; D'Annibale et al. 2000; De La Rubia et al. 2008; Iamarino et al. 2009; Jaouani et al. 2006; Roig et al. 2006; Scioli C. and Vollaro 1997; Toscano et al. 2003)** ainsi que des usines de production d'acier, de charbon et de résine **(Staples et al. 1998)**. On les trouve également dans des effluents issus de papeteries **(Camarero et al. 2007; Minussi et al. 2007; Sponza et al. 2003)**, des effluents domestiques, des effluents d'origine agricole ou même dans des fumées issues de la combustion du bois **(Cohen et al. 2009)**.

Les concentrations en composés phénoliques dans les effluents industriels peuvent varier de quelques microgrammes à quelques grammes par litre d'effluents selon leur origine. On retrouve ainsi les effluents issus des industries de production d'huile d'olive (jusqu'à 5000 $mg.L^{-1}$ selon Iamarino et al. **(Iamarino et al. 2009)**, dans les effluents des cokéfactions (de 28 à 3900 $mg.L^{-1}$), des industries pétrochimiques (de 9 à 1220 $mg.L^{-1}$), des industries pharmaceutiques, de matières plastiques, de bois, de peinture et de papier **(Busca et al. 2008)** (de 0,1 à 1600 $mg.L^{-1}$) et les effluents issus des raffineries (de 6 à 500 $mg.L^{-1}$).

1.7 Toxicité des composés phénoliques

La plupart des composés phénoliques sont extrêmement toxiques pour les organismes vivants même à une faible concentration (0,1 $ng.L^{-1}$) (**Brausch et Rand 2011; Gomez et al. 2006**). Ils présentent des effets phytotoxique, antimicrobien, cancérigène et mutagène **(Bisson [2]-et al. 2005; Casa et al. 2003; D'Annibale et al. 2004; INRS 1997; Sponza 2003)**.

Iamarino et Gianfreda (2009) ont mis en évidence la phytotoxicité de composés phénoliques présents dans les effluents issus de la production d'huile d'olive sur la germination de Lipidium sativum et Lycopersicon esculentum. La phytotoxicité de ces effluents a été aussi observée sur la germination du blé dur par Casa et al. **(Casa et al. 2003)**.

Pour l'homme, l'intoxication peut avoir lieu par les trois voies : cutanée, respiratoire et digestive et peut même entrainer la mort en fonction de la concentration, du temps de contact et de la voie de contamination **(ATSDR 2008)**. L'intoxication chronique se caractérise par des

troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, diarrhée, anorexie, hyper-salivation), des troubles nerveux (maux de tête, vertiges, troubles mentaux), des troubles cutanés, une perte du poids et une atteinte cardio-vasculaire. Dans les cas d'intoxications sévères, on note une atteinte hépatique et rénale, se traduisant par des changements de la coloration des urines **(ATSDR 2008; Bisson et al. 2005; INRS 1997)**.

Parmi les différents composés phénoliques toxiques, le bisphénol A présent dans plus de 99 % des produits domestiques à base de polycarbonate et/ou de résine époxy, fait actuellement et à juste titre, l'objet de toutes les attentions. Sa toxicité sur la vie aquatique a été reportée dès 1997 par Staples et al. **(Stoilova et al. 2007)**.

Pour limiter les risques liés à la présence de composés phénoliques, le Ministère du Travail français a fixé à 19 $mg.m^{-3}$, la valeur limite qui peut être admise dans l'air des locaux de travail **(INRS 1997)**. Pour l'eau potable destinée à la consommation humaine, la quantité de phénols admise doit être inférieure à 0,5 $ng.L^{-1}$ **(Legifrance 1989)**. Pour les déchets industriels, les rejets liquides doivent également respecter une valeur limite de l'indice de phénols de 0,3 $mg.L^{-1}$ si les rejets totaux dépassent 3 $g.j^{-1}$; dans le cas contraire, la concentration limite est portée à 1 $mg.L^{-1}$ **(Legifrance 2003).**

1.8 Différentes voies de dégradation des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont éliminés des effluents par des procédés de séparation (voie physique) ou procédés visant leur dégradation (voies chimique ou biologique) **(Busca et al. 2008).** La réaction de dégradation des composés phénoliques par voie biologique peut impliquer soit des micro-organismes (cellules vivantes), soit des enzymes.

1.8.1 Elimination par voie physique

Les composés phénoliques peuvent être éliminés des effluents liquides par adsorption, absorption, filtration membranaire, pervaporation, ou encore par distillation avec entrainement par la vapeur **(Busca et al. 2008)**.

Parmi ces différentes méthodes physiques, la séparation par adsorption sur charbon actif est la plus utilisée du fait de sa simplicité. Toutefois cette méthode est peu sélective, elle permet l'élimination non seulement des matières organiques mais aussi des matières inorganiques. Son efficacité dépend du type de polluants et de la structure du charbon actif, notamment de sa porosité. Le charbon actif est obtenu à partir de matériaux amorphes à base de charbon suite à la mise en œuvre de réactions de carbonisation (800°C) et d'activation (800°C-1000°C), la porosité du matériau et donc sa capacité d'adsorption étant améliorées par une augmentation de la température de traitement **(Rageul 1991; Zumriye et Yener 2001).** La quantité de polluant adsorbé est fonction de la concentration en polluant (d'autant plus

grande que cette concentration est élevée), elle augmente avec l'augmentation du temps de contact, la diminution du pH et de la température **(Busca et al. 2008; Kennedy et al. 2007)**. L'adsorption par charbon actif peut être mise en œuvre en lit fixe ou en lit fluidisé **(Charinpanitkul et al. 2010; Yahia 2009)**.

Cependant, malgré les avantages liés à la simplicité de la mise en œuvre de la méthode, cette technique de dépollution reste coûteuse. En effet après utilisation, les charbons ne peuvent pas être rejetés dans l'environnement, ils doivent être régénérés par voie thermique à très hautes températures **(Busca et al. 2008)**.

1.8.2 Dégradation par des micro-organismes

Des champignons, certaines bactéries et levures sont capables de métaboliser des composés phénoliques **(Galindez-Mayer et al. 2008; Stoilova et al. 2006 et 2007)**.

Parmi les micro-organismes les plus intéressants, on retrouve les moisissures (Pleurotus ostreatus, Aspergillus awamori, Neurospora cassa) et les levures (Yarrowia lipolytica) **(Luke et Burton 2001; Martirani et al. 1996; Scioli et Vollaro 1997; Stoilova 2006; Stoilova et al. 2007)**.

Par exemple, Neurospora crassa est un champignon filamenteux capable de produire 2 oxydoréductases différentes (une laccase et une polyphénol-oxydase). Ce micro-organisme a été utilisé avec succès par Luke et Burton **(Luke et Burton 2001)** pour traiter un effluent contenant des phénols (i.e. du p-cresol et du phénol). Ces auteurs ont comparé les performances d'un bioréacteur à membrane à celle d'un réacteur batch et ont montré que les résultats obtenus avec le réacteur à membrane étaient plus intéressants.

Des champignons macroscopiques de pourriture blanche ont été utilisés en batch et en lit fixe pour la dégradation du phénol et du 2,4,6-trichlorophénol (concentration initiale de 800 et 85 mg.L-1 respectivement) **(Ehlers et Rose 2005)**.

Les micro-organismes ne présentent pas la même affinité vis-à-vis de tous les substrats. Stoilova et al. **(Stoilova et al. 2006)** ont montré que les capacités de dégradation du mycélium d'Aspergillus awamori variaient selon la nature du composé phénolique. Ce champignon est capable de dégrader à 100 %, une solution à 1 $g.L^{-1}$ de catéchol en 3 jours, dans le même temps il peut dégrader à 100 %, une solution à 0,6 $g.L^{-1}$ de phénol et à 60% seulement une solution à 1 $g.L^{-1}$ de phénol. L'augmentation de la concentration en phénol entraine une diminution de la vitesse de dégradation.

En conclusion, la méthode de dégradation des composés phénoliques par voie biologique est intéressante en raison de la production continue des enzymes oxydatives couplée à la production de biomasse **(Luke et Burton 2001)**. Cependant, comme les composés phénoliques

présentent des effets antimicrobiens **(Capasso et al. 1995; El Hajjouji et al. 2007)**, l'utilisation des microorganismes est limitée au traitement d'effluents dilués **(Borja et al. 1997)**.

1.8.3 Dégradation par des enzymes

L'utilisation d'enzymes microbiennes au lieu de cellules entières est une alternative intéressante puisque l'on s'affranchit ainsi des problèmes liés à la toxicité des composés phénoliques vis-à-vis des organismes vivants **(Capasso et al. 1995; El Hajjouji 2007)**. En outre, la catalyse enzymatique présente des avantages par rapport à la catalyse chimique en raison des excellentes sélectivités et spécificité des enzymes **(Mateo et al. 2007)**.

De plus, les récents progrès en biotechnologies qui permettent la production d'enzymes en grande quantité et à moindre coût **(Karam et Nicell 1997)**, de même que l'utilisation d'enzymes sous forme immobilisée dans un réacteur approprié qui améliore la stabilité et permet l'allongement de la durée de vie du biocatalyseur **(Duran et Esposito 2000; Karam et Nicell 1997)**, ont renforcé ces dernières années, l'intérêt des scientifiques et des industries pour les procédés mettant en œuvre des enzymes.

Il existe 2 principaux types d'enzymes capables de catalyser les réactions de dégradation des contaminants phénoliques : les peroxydases et les polyphénol-oxydases **(Duran et Esposito 2000; Edwards et al. 1999; Karam et Nicell 1997)**.

1.8.4 Dégradation par voies chimiques

Il est possible d'envisager l'oxydation directe des composés phénoliques par l'oxygène dissous en conditions extrêmes de température (> 200°C), de pression (> 3 MPa) et si possible en présence de catalyseurs (généralement des cations métalliques de transition tels des ions Cu, ou Fe). Cependant cette voie est coûteuse en énergie et nécessite des équipements adaptés. De plus l'oxydation n'est jamais totale ; l'objectif recherché est d'obtenir des molécules organiques qui pourront ensuite être dégradées par voie biologique **(Busca et al. 2008)**.

Afin de réduire la température et la pression de réaction, on a recours à l'utilisation d'oxydants chimiques plus puissants que l'O_2 à savoir l'ozone (O_3) dont le potentiel de réduction est élevé (E° = 2,07 V) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (E° = 1,78 V). La dégradation des composés phénoliques peut être améliorée par la mise en œuvre de procédés d'oxydation photocatalytiques en présence de TiO_2 **(Morawski et al. 2004; Negishi et al. 2008)** ou électrochimiques dont le procédé électro-Fenton utilisant du chlore et de l'hypochlorite de sodium **(Guohua 2004)**.

Différentes configurations de réacteur sont possibles. On retrouve dans la littérature des procédés utilisant l'ozone en couplant à un réacteur biologique mettant en œuvre la souche

Phanerochaete chrysosporium **(Kunz et al. 2001)**, à l'action des ultra-violets (UV) **(Tawabini et Zubair 2011)**, à l'utilisation de gel de silice et de zéolite **(Sano et al. 2007)** ou encore à l'adsorption sur charbon actif **(Charinpanitkul et al. 2010)**. Chen et al. **(Chen et al. 2009)** ont couplé un réacteur dédié à la dégradation du phénol en présence de peroxyde d'hydrogène à une unité de filtration sur membrane céramique pour séparer des polymères de la réaction.

Malgré tous leurs intérêts, ces procédés oxydatifs par voie chimique peuvent parfois engendrer des produits secondaires plus toxiques que le produit originel. Par exemple, l'utilisation du chlore pour dégrader du phénol est effective mais susceptible de conduire à la formation des composés aromatiques chlorophénols hautement toxiques **(Throop 1975)**.

1.9 Conclusion

Afin de minimiser le rejet de ces eaux contaminées ayant des effets nocifs pouvant entraîner la dégradation de la faune et de la flore, et pour lequel il n'existe pas de solutions techniques fiables actuellement dans les villes, il est impératif de se pencher sur les moyens les moins coûteux en termes d'épuration localisée en utilisant les ressources disponibles. Il faut signaler que des procédés biologiques sont souvent sensibles aux concentrations élevées et les techniques d'adsorption sur charbon actif sont alors trop coûteuses **(Brausch et Rand 2011; Busca et al. 2008).** Ce présent chapitre sera complété par l'évaluation d'un procédé d'oxydation chimique (Fenton) qui vise à éliminer les dérivés phénoliques en milieux aqueux.

CHAPITRE 2 : PROCÉDE FENTON

2.1 Introduction

Durant les dernières décennies, de très nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés à l'échelle laboratoire (mécanismes réactionnels, étude cinétique…) ou à l'échelle pilote (étude de faisabilité, évaluation technico-économique…). Cette partie de la bibliographie présente les mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle de ces procédés en nous articulons sur les réactions prépondérantes intervenant dans le procédé de Fenton.

2.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour Advanced Oxidation Process). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $^{\bullet}OH$. En effet, le radical $^{\bullet}OH$ (E° = 2,8 V/ESH à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2(E° = 1,77 V/ESH à 25 °C) ou l'ozone O_3(E° = 2,07 V/ESH à 25 °C).

Le tableau 2.1 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor (E° = 3,03 V/ESH à 25 °C).

Tableau 2.1|Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux **(Hanbook of Chemistry and Physics 2003)**.

Oxydant	**Pouvoir oxydant, E_0 (V/ENH)**
F_2	3.03
	2.80
$O^{\cdot}$	2.42
O_3	2.07
H_2O_2 (milieu acide)	1.78
	1.70
Cl2	1.36
O2	1.23

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de 10^7à $10^{10}$$mol^{-1}L\ s^{-1}$). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8-$10^{10}$$mol^{-1}L\ s^{-1}$**(Buxton et al. 1988;Haag et al. 1992)**. Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la figure 2.1.

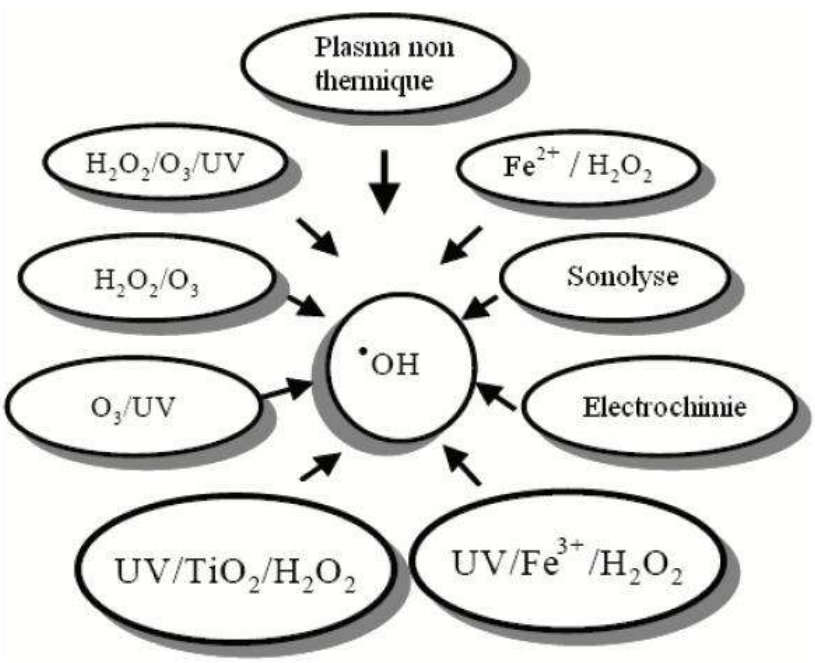


Figure 2.1| Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles, **(Buxton et al. 1988; Haag et al. 1992).**

2.3 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles réagissent sur un très grand nombre de molécules. Leur attaque sur les composés organiques et minéraux (voir le tableau 2.2) se fait selon les modes suivants :

- arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (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,

- addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation). Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.
- transfert électronique. Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions, **(Buxton et al. 1988; Haag et al. 1992).**

Tableau 2.2| Différents modes d'action du radical hydroxyle, **(Buxton et al. 1988; Haag et al. 1992).**

Mode d'action des ($^{\bullet}$OH)	**Exemples**	**Equations**
Arrachement d'un atome d'hydrogène	$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2 0$	(Eq.2.1)
Addition sur une double liaison	$R = R + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet}OH - R$	(Eq.2.2)
Transfert électronique	$R\overline{N} + OH^{\bullet} \rightarrow R\overset{+}{N} + OH^{-}$	(Eq.2.3)
	$M^{n+} + OH^{\bullet} \rightarrow M^{(n+1)+} + OH^{-}$	(Eq.2.4)

M, métal : Fe^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Ag^{+}, Co^{2+}etc…).

Il n'existe pas beaucoup d'études sur la détermination des constantes cinétiques de l'oxydation des polluants organiques par les radicaux hydroxyles. Cette réaction a lieu, dans le cas des composés aromatiques, à des vitesses proches de la vitesse de diffusion en milieu aqueux. L'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R$^{\bullet}$ (réaction 2.5),

$$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (Eq.2.5)$$

- *Des réactions de propagation* faisant intervenir les espèces radicalaires R$^{\bullet}$ qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution (réactions 2.6 et 2.7),

$$R^{\bullet} + R'H \rightarrow RH + R' \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (Eq2.6)$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \quad \text{.....(Eq.2.7)}$$

- *Des réactions de terminaison* où les radicaux vont se recombiner entre eux (réactions 2.8 et 2.10).

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R - R \quad \text{.....(Eq2.8)}$$

$$R^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow R - OH \quad \text{.....(Eq2.9)}$$

$$OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad \text{.....(Eq2.10)}$$

2.4 Génération des radicaux hydroxyles

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire les par différentes techniques. Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques ou électrochimiques. La production des radicaux à partir du réactif de Fenton est un processus identifié depuis les années 30. Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19ème siècle, son application comme procédé d'oxydation pour oxyder des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 60. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. 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.

2.5 Procédé Fenton

En 1876, H. J. H. 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. 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 **(Fenton 1894)**, et il en déduit sa structure deux années plus tard. 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 **(Haber et Weiss 1934)**. En 1979, la

présence du radical hydroxyle a été directement observée par spectroscopie de résonance de spin électronique **(Lai et Piette 1979)**. Barb et al. **(Barb et al. 1949;Barb et al. 1952)** ont publié une série d'articles sur la décomposition de H_2O_2 en révisant et développant le mécanisme original proposé par Haber et Weiss. Ils ont montré que le réactif de Fenton génère aussi d'autres espèces oxydantes de la famille de l'oxygène telles que $HO_2^{\bullet}$ et $O_2^{-\bullet}$ qui sont moins réactives que le radical $^{\bullet}OH$. En milieu neutre, d'autres études ont rapporté la formation de l'ion ferryle FeO_2^{+} comme espèce oxydante **(Bray et Gorin 1932;Lopez-Cueto et 2004)**. 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 $^{\bullet}OH$ est la plus communément admise.

La réaction de Fenton (réaction 2.11) en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (agent oxydant (E_0 = 1,77 V **(Venkatadri et Peters 1993)**) en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle $^{\bullet}OH$, ce dernier constituant l'espèce oxydante prédominante ($E°(^{\bullet}OH/H_2O)$=2,81 V/ESH (électrode standard à hydrogène, à 25°C et en milieu acide) , alors que pour H_2O_2 / H_2O , E° = 1,76 V , pour $HO^{\bullet}_2 / H_2O_2$, E° = 1,44 V et pour Fe^{3+}/Fe^{2+}, E° = 0,77 V, dans les mêmes conditions).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} (k = 51-76 mol^{-1} Ls^{-1} \quad .....(Eq2.11)$$

En effet la réaction de Fenton constitue un système assez complexe. De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon le milieu et les conditions opératoires.

La figure 2.3 schématise la formation des radicaux hydroxyles à partir du réactif de Fenton (1), sa réaction avec les composés organiques et minéraux mais aussi la régénération du Fe^{2+} (3) et du radical hydroperoxyle à partir du complexe ferrique $(FeOH_2)^{2+}$ issu de la réaction entre le fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène (2). Cette complexité provient de la réaction entre le Fe^{3+} et le H_2O_2 d'une part et la réaction des radicaux formés avec les réactifs Fe^{2+} et H_2O_2 d'autre part. Les ions Fe^{2+} et le Fe^{3+} peuvent également se lier à des ligands (A) pour former d'autres complexes dans le milieu.

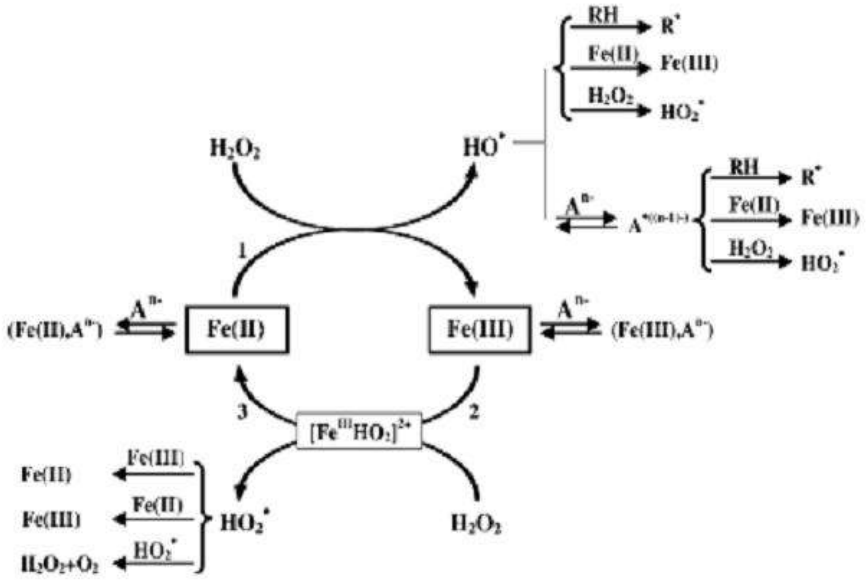


Figure 2.3| Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide **(De Laat et al. 2004)**.

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^{2+}, Cu^{2+}ou Ti^{3+} **(Wardman et Candeias 1996,Croft et al. 1992)**. Dans certains cas, un effet de synergie a peut être mis en évidence, en particulier pour le cuivre et le manganèse **(Gallard 1998)**. De même, des oxydants autres que H_2O_2 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 :

Métal réduit + Oxydant →Métal oxydé + Oxydant plus puissant……..(Eq.2.12)

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

Bien que le réactif de Fenton soit connu depuis plus d'un siècle, son mécanisme réactionnel est jusqu'à ce jour sujet de discussions. Mais la tendance qui se dégage actuellement est que plusieurs études confirment que la réaction élémentaire de H_2O_2 sur le Fe^{2+} donne des radicaux hydroxyles, des ions hydroxyles et des ions ferriques (réaction 2.11).

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les espèces Fe(II) et/ou Fe(III) en solution aqueuse, acide et homogène (pH < 4) passe par la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxyles, en mettant en jeu la formation des complexes du fer **(Haber et Weiss 1934;Barb et al. 1949;Barb et al. 1951;Walling et Weil 1974;De Laat et al. 1999)**. Par souci de lisibilité, les molécules d'eau coordonnées dans les sphères de coordination du fer

ne sont pas représentées dans les formules chimiques. Le tableau 2.3 dresse un inventaire non exhaustif des réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel **.**

Tableau 2.3| Liste limitée des réactions pouvant intervenir dans la décomposition de H_2O_2 catalysée par Fe^{II}/ Fe^{III} le système du procédé Fenton et les constantes cinétiques correspondantes **(De Heredia et al. 2001; Gozzo 2001)**.

N°	Réactions	*Constant de la reaction*
2.13	$Fe^{3+} + H_2O = [Fe^{III}(OH)]^+ + H^+$	$2{,}9\times10^{-3}$ (mol-1^{-1})² (pKa =2,3)
2.14	$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	$7{,}62\times10^{-7}$ (mol L^{-1})²
2.15	$[Fe^{III}(OH)]^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + H^+$	$pK_a = 3{,}6$
2.16	$Fe(OH)^{2+} + H_2O = Fe(OH)3(S) + H^+$	$pK_a = 7{,}9$
2.17	$2\ Fe^{3+} + 2H_2O = Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	$0{,}8 \times 10^{-3}$mol^{-1} L S^{-1}
2.18	$Fe^{2+} + H_2O_2 = Fe^{3+}\ OH^- + OH^\bullet$ $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 2H_2O_2 = [Fe^{II}(HO_2^-)(H_2O)_5]^+ + H_3O^+$	53 mol^{-1} L S^{-1}
2.19	$[Fe^{III}(HO^-)(H_2O)5]^{2+} + H_2O = [Fe^{III}(H_2O)6]^{3+} + OH^-$	---
2.20	$Fe^{2+} + 3/2\ H_2O_2 = [Fe^{III}(HO^-)(HO_2^-)]^+ + H^+$	K =$3{,}1 \times 10^{-3}$
2.21	$[Fe^{III}(HO^-)]^{2+} + H_2O_2 = Fe^{III}(HO^-)(HO_2^-)]^+ + H^+$	K =$2{,}0 \times 10^{-4}$
2.22	$Fe^{3+} + H_2O_2 = [Fe^{III}(HO_2^-)]^{2+} + H^+$	$3{,}1 \times 10^{-3}$
2.23	$[Fe^{III}(HO_2^-)]^{2+} = Fe^{2+} + HO_2^\bullet$	$2{,}3 \times 10^{-4} S^{-1}$
2.24	$[Fe^{III}(HO^-)(HO_2^-) = Fe^{2+} + HO_2^\bullet + {}^\bullet\overline{OH}$	$2{,}7 \times 10^{-3} S^{-1}$
2.25	$Fe^{2+} + {}^\bullet OH = Fe^{3+} + HO^-$	4×10^8mol^{-1} L S^{-1}
2.26	$Fe^{2+} + HO_2^\bullet = Fe^{3+} + HO_2^-$	8×10^5mol^{-1} L S^{-1}
2.27	$Fe^{3+} + HO_2^\bullet = Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$< 2\times 10^3$mol^{-1} L S^{-1}
2.28	$Fe^{3+} + O_2^{-\bullet} = Fe^{2+} + O_2$	5×10^7mol^{-1} L S^{-1}
2.29	$Fe^{2+} + O_2^{-\bullet} + H^+ = Fe^{III}(HO2)^{2+}$	$1{,}2 \times 10^6$mol^{-1} L S^{-1}
2.30	${}^\bullet OH + H_2O_2 = HO_2\bullet + H_2O$	$3{,}0 \times 10^7$mol^{-1} L S^{-1}
2.31	$O_2^{-\bullet} + H^+ = H_2O$	1×10^{10}mol^{-1}L S^{-1} (pK_a=4 .8)
2.32	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet = H_2O_2 + O_2$	$1{,}8 \times 10^6$mol^{-1} L S^{-1}
2.33	$HO_2^\bullet + O_2^{-\bullet} + H_2O_2 = H_2O_2 + O_2 + HO^-$	$9{,}7 \times 10^7$mol^{-1} L S^{-1}
2.34	$HO_2^\bullet + {}^\bullet OH = H_2O + O_2$	$0{,}71\times 10^{10}$mol^{-1} L S^{-1}
2.35	${}^\bullet OH + O_2^{-\bullet} = HO^- + O_2$	$1{,}01\times 10^{10}$mol^{-1} L S^{-1}
2.36	${}^\bullet OH + \bullet OH = H_2O_2$	$5{,}2 \times 10^9$mol^{-1} L S^{-1}

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

- *L'hydrolyse de Fe(III)* (Eq. 2.13 à 2-17 du tableau 2.3),

- *L'étape d'initiation* du mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe(II) ou Fe(III) inclut la formation des complexes Fe^{III}-hydroperoxique : $[Fe^{III}(HO_2)]^{2+}$ et $[Fe^{III}(OH)(HO_2)]^{+}$, en équilibre acido-basique à pH ≤ 3 ($k=1,8 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) (Eq. 2.19 à 2.21) et leur décomposition moléculaire en Fe^{2+} et radicaux hydroperoxyles $HO_2^{\bullet}$ et $O_2^{-\bullet}$(Eq. 2.22 à 2.24). $[FeIII(OH^-)(HO_2^-)]^{+}$ se forme à partir de $[Fe^{III}(OH)]^{2+}$ (réaction 2-20) qui est l'espèce dominante à pH > 2,3 (Eq.2.13).
- *Les étapes de propagation de chaîne*. Selon Gozzo**(Gozzo 2001)**, l'étape initiale de réaction de Fenton (Eq. 2.18) passerait par la formation d'un complexe $[Fe^{II}(H_2O_2)(H_2O)_6]^{2+}$,$[Fe^{II}(HO_2^-)(H_2O)_5]^{+}$ ou $[Fe^{II}(HO_2^-)(H_2O)_6]^{+}$ qui se décomposerait en milieu acide en $[Fe^{III}(OH^-)(H_2O)_5]^{2+}$ puis $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ (Eq. 2.16). Dans les réactions(2.25 à 2.29), le fer oscille entre les formes Fe^{II} et Fe^{III} par réaction avec les radicaux $^{\bullet}OH$, tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction 2.30 et les radicaux hydroperoxyle produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq. 2.31).
- *Les réactions de terminaison* impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq. 2.32 à 2.36).

2.5.2 Mécanismes réactionnels en présence de substrats organiques

La présence d'un substrat organique (*noté* R ou RH si ce dernier possède un hydrogène labile) modifie les réactions prépondérantes présentées précédemment dans le système Fenton, puisque celui-ci va réagir avec les radicaux présents dans le milieu, et tout particulièrement les radicaux hydroxyles. Le tableau 2.4 résume les principales réactions susceptibles de se produire en solution aqueuse en mettant en jeu le substrat organique. Les radicaux hydroxyles générés en solution par la réaction de Fenton (réaction 2.11) sont extrêmement réactifs, et leur constante de vitesse de réaction avec la majorité des composés organiques est de l'ordre de 10^7– 10^{10} $mol^{-1}.L.s^{-1}$. Par exemple, la vitesse d'oxydation du benzène dans l'eau par $^{\bullet}OH$ est de 4,4 x 10^9 $mol^{-1}.L.s^{-1}$**(Edwards et Curci et al. 1992)**. Ils réagissent « non sélectivement » avec les composés organiques, soit par un mécanisme d'addition sur une double liaison carbone-carbone (réaction 2.37), soit par un mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène s'il y a présence d'un hydrogène labile dans le substrat initial (réaction 2.38), pour former respectivement les intermédiaires réactionnels radicalaires $^{\bullet}ROH$ et $^{\bullet}R$.

$$R + {}^{\bullet}OH \rightarrow {}^{\bullet}ROH \quad \text{.....(Eq2.37)}$$

$$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow {}^{\bullet}R + H_2O \quad \text{.....(Eq2.38)}$$

Une réaction d'addition est préférentiellement observée sur les molécules insaturées **(Walling et Johnson 1975)**. Les radicaux organiques intermédiaires $^{\bullet}$ROH et $^{\bullet}$R peuvent ensuite être oxydés par Fe^{3+} (réactions 2.41 et 2.43), O_2 (réactions 2.42, 2.46 et 2.47), H_2O_2 (réaction 2.45), (réaction 2.46) ou par d'autres intermédiaires.

En réalité, le caractère dit « non sélectif » des radicaux hydroxyles doit être pris avec précaution.

En effet,$^{\bullet}$OH est électrophile. Par conséquent, il est plus réactif envers les composés aromatiques et aliphatiques insaturés qu'envers les composés aliphatiques saturés. Pour la même raison, la réactivité augmente en présence de groupements donneurs d'électrons sur le substrat organique (par exemple,–OH,–OR, et amide) et diminue en présence de groupements accepteurs d'électrons (par exemple, –C=O et –COOH)**(Walling et Johnson 1975;Metelitsa 1971)**.

Les $HO_2^{\bullet}$et $O_2^{-\bullet}$radicaux peuvent aussi 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 1985)**.

Tableau 2.4| Principales réactions se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton et mettant en jeu un substrat organique R ou RH **(Flottron 2004)**.

N°	Réactions	k($mol^{-1}.L.s^{-1}$)
2-39	$R + OH^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}ROH$	$10^8 - 10^{10}$
2-40	$RH + OH^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}R + H_2O$	10^7 - 10^9
2-41	${}^{\bullet}ROH + Fe^{3+} \rightarrow ROH + Fe^{2+}$	-
2-42	${}^{\bullet}ROH + O_2 \rightarrow ROH + O^{\bullet -}{}_2$	-
2-43	$R^{\bullet} + Fe^{3+} + OH^{-} \rightarrow ROH + Fe^{2+}$	-
2-44	$R^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow RH + Fe^{3+}$	-
2-45	$R^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow RH + OH^{\bullet}$	-
2-46	$R^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow ROH$	-
2-47	$2R^{\bullet} \rightarrow R_2$	-
2-48	${}^{\bullet}RH + O_2 \rightarrow R' + HO_2^{\bullet}$	-
2-49	${}^{\bullet}R + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$	-
2-50	$ROO^{\bullet} + H^{+} + Fe^{2+} \rightarrow ROOH + Fe^{3+}$	10^6 - 10^9
2-51	$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow RO^{\bullet} + Fe^{3+} + OH^{-}$	-
2-52	$RO^{\bullet} + RH \rightarrow ROH + R^{\bullet}$	-
2-53	$RO^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow ROH + Fe^{3+}$	-
2-54	$ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$	-
2-55	$ROO^{\bullet} + H_2O \rightarrow ROH + HO_2^{\bullet}$	-

Note : $^{\bullet}$R'H : radical formé dans le cas particulier où R$^{\bullet}$ comporte un hydrogène labile.

2.5.3 Cinétique de dégradation

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 2 : ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en $^{\bullet}OH$. Aussi peut-on écrire la vitesse de disparition d'un substrat organique RH de la manière suivante ($k_{\bullet OH}$ étant la constante de vitesse de la réaction entre RH et $^{\bullet}OH$) :

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k_{\bullet OH}[OH^{\bullet}][RH] \quad \text{.....(Eq.2.56)}$$

La réaction 2.11, qui génère le radical hydroxyle, est l'étape limitante dans l'oxydation de la plupart des composés organiques puisque cette réaction est relativement lente (55-76 $mol^{1}L\ s^{-1}$) par rapport à la consommation des radicaux hydroxyles par les composés organiques et par les intermédiaires et sous-produits d'oxydation formés, un processus extrêmement rapide avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^{7} à 10^{10} $mol^{-1}.L.s^{-1}$.
Les radicaux hydroxyles étant lentement générés et rapidement consommés, il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une concentration quasi-stationnaire (vitesse de consommation = vitesse de formation). On peut donc écrire :

$$[^{\bullet}OH] \approx cte \qquad et \qquad donc : k\ ^{\bullet}OH\ [^{\bullet}OH] = cte = k_{app}$$

La concentration en radicaux hydroxyles étant constante, la vitesse d'oxydation du composé organique peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique :

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k_{app} \cdot [RH] \quad \text{.....(Eq.2.57)}$$

Avec $k_{app}=k\ ^{\bullet}_{OH}[^{\bullet}OH]$

Il s'ensuit que la cinétique de dégradation du substrat organique peut être décrite par l'équation ci-dessous :

$$Ln\left(\frac{[RH]}{[RH]_0}\right) = -k_{app} \cdot t \quad \text{.....(Eq.2.58)}$$

Le suivi de la disparition du substrat en fonction du temps permet donc d'estimer de manière expérimentale la constante cinétique du pseudo-premier ordre, k_{app}.

De Laat et Legube ont modélisé, récemment, de manière élégante la catalyse de la réaction de Fenton **(Le et al. 2004)** en fonction de la nature et de la concentration de différents milieu sur les cinétiques et mécanismes de réactions, en absence et en présence de polluants organiques sur plusieurs exemples de molécules.

2.5.4 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

2.5.4.1Influence de la concentration du catalyseur

Il a été montré dans de nombreuses études **(Brillas et al. (2004);Diagne2006)**, qu'une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+}) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (réaction 2.59) entre $^{\bullet}OH$ et Fe^{2+} **(Oturan2004)**.

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad \text{.....(Eq.2.59)}$$

2.5.4.2 Effet de la concentration des réactifs – rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique **(Neyenset Baeyens 2003)**. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

2.5.4.3 Effet de pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4 **(Gallardet al. 1998)**.

En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

- la formation de complexe ferreux;
- l'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 (réaction de fenton) **(Sanz et al. 2003)**;
- l'accroissement à faible pH du rôle de piégeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène.

Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques précipitent sous forme de

hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+}, comme initiateur de production de radicaux $^{\bullet}OH$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

2.5.4.4 Effet de température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoique (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation **(Rivas et al. 2001)**.

2.5.4.5 Les réactions parasites pouvant affecter le réactif de Fenton

En dehors de ces paramètres qui exercent une forte influence sur la réaction de Fenton donc sur les procédés Fenton, il existe de nombreuses réactions dites parasites qui affectent soit la concentration des réactifs (H_2O_2, Fe^{2+}) ou les radicaux hydroxyles en solution. C'est un ensemble de réactions qui entre en compétition avec la réaction de Fenton pour la défavoriser.

Comme l'oxydation de la matière organique est limitée par la vitesse de formation des radicaux $^{\bullet}OH$, toute autre réaction autre que la réaction de Fenton qui consommerait le Fe^{2+}, le H_2O_2 ou les affectent dans le sens négatif le processus de dégradation de la matière organique.

Principalement, ce sont les réactions de piégeage des radicaux hydroxyles par les réactifs (en excès) ; le fer ferreux ou le peroxyde d'hydrogène (réactions 2.60 et 2.61).

$$^{\bullet}OH + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad k = 4\times10^8\ M^{-1}s^{-1} \qquad \text{(Eq.2.60)}$$

$$^{\bullet}OH + H_2O_2 \longrightarrow HO^{\bullet}_2 + H_2O \qquad k = 3\times10^7\ M^{-1}s^{-1} \qquad \text{(Eq.2.61)}$$

En dehors de ces deux réactions, il peut s'agir aussi de réactions de combinaison entre les radicaux hydroxyles eux-mêmes (dans le cas des fortes concentrations initiales du réactif de Fenton) donnant du peroxyde d'hydrogène. Da Pozzo et al. **(Da Pozzo et al. 2005)** ajoutent cette réaction comme facteur limitant du système. Elle a une constante cinétique de $k = 3{,}3\times10^9\ M^{-1}s^{-1}$. Cette valeur se situe dans le même ordre de grandeur que celles des réactions des $^{\bullet}OH$ sur les composés organiques.

$$^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{(Eq.2.62)}$$

Les radicaux hydroxyles réagissent sur les ions ferreux pour donner des ions ferriques. En dehors de ces réactions, les radicaux hydroxyles peuvent aussi réagir avec les ions carbonates, chlorures, sulfates, phosphates pouvant se trouver en milieu aqueux, mais aussi avec les radicaux hydroperoxyle. Toutes ces réactions réduisent leur capacité d'oxydation vis-à-vis des composés organiques **(Chu et al. 2005)**. Dans la réaction de Fenton, la diminution très rapide du Fe^{2+} peut interrompre la production des radicaux hydroxyles. En effet la constante cinétique de réaction entre le Fe^{2+} et les radicaux $^{\bullet}OH$ ($3{,}2\times10^{8}$ M^{-1} s^{-1}) est 10 fois supérieure à celle entre le H_2O_2 et $^{\bullet}OH$ les ($2{,}7\times10^{7}$ $M^{-1}.s^{-1}$).Ainsi, la régénération continuelle du Fe^{2+} est nécessaire pour une production des $^{\bullet}OH$. Cependant, l'excès de Fe^{2+} par rapport au H_2O_2 entraîne sa précipitation sous forme de $Fe(OH)_3$.

2.5.5 Inconvénients du système Fenton

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

- absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par la réaction :

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + HO_2^{\bullet} \quad \text{.....(Eq.2.63)}$$

d'où son ajout continu en cours de traitement;

- la nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH;
- l'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques;
- la production des boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$.
- la consommation des radicaux $^{\bullet}OH$ par les réactions parasites

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

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

2.6 Conclusion

L'ensemble des travaux antérieurs prouvent la capacité des radicaux hydroxyles, en tant qu'oxydants puissants, à dégrader la matière organique en l'occurrence les phénols en milieux aqueux. Ces radicaux produits par divers processus sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers. Par voie chimique, ils sont essentiellement produits par le réactif de Fenton, mélange de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux. Leur action sur les composés organiques se fait soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit une addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit un transfert électronique (oxydoréduction). Ces radicaux réagissent aussi sur les composés organométalliques et sur certains composés minéraux. Cependant, malgré sa forte réactivité sur la matière organique en solution, la dégradation des composés organiques est fortement influencée par les paramètres comme le pH, la température, la concentration du catalyseur, la nature du milieu réactionnel, l'intensité du courant appliqué, le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ mais aussi par les réactions parasites pouvant participer à la consommation de ces radicaux.

CHAPITRE 3: ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'OXYDATION DU PHÉNOL PAR LE PROCÉDÉ FENTON (H_2O_2/Fe^{2+})

3.1 Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Il est organisé en deux parties principales :

- *La première partie concerne les réactifs et méthodes analytiques utilisés,*
- *La deuxième partie est dédiée à l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires sur les performances de procédé Fenton sur la dégradation de phénol.*
- *Enfin, dans la dernière partie sont rapportées les affirmations spectrales par l'UV-V des résultats obtenues et l'existence des nouveaux substances chimiques dans le surnageant de volume traité par le procédé fenton.*

3.2 Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

3.2.1 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés durant cette étude (tableau 3.1) sont de qualité analytique. Ils ont été manipulés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée ou avec les solutions tampon. Les principaux produits chimiques utilisés dans cette étude citée dans le tableau 3.1:

Tableau 3.1| Liste des produits chimiques utilisés dans cette étude

Peroxyded'hydrogène,H_2O_2, *30%*

4 Aminoantypiryne, $C_{11}H_{13}N_3O$,*99 %*

Ferricyanure de potassium, $K_3Fe(CN)_6$, *99%*

Sulfate ferreux, $FeSO_4$

Phénol, C_6H_6O, *99 %*

Acide citrique, $C_6H_7O_8$, H_2O

Phosphate de sodium disoudique, Na_2HPO_4

Phosphate monopotassique, KH_2PO_4, *99%*

3.2.2 Préparations des échantillons

Le phénol utilisé est fourni par Aldrich, sa pureté est de 99 %. C'est un composé aromatique ayant une masse molaire de 94, 1112 g/mol. Il a été choisi comme polluant organique modèle conserve une structure relativement simple.

La méthode d'optimisation de procédé d'élimination du phénol consiste a varié un seul paramètre opératoire dans une expérience. Les paramètres a optimisé sont : pH, T, concentration initial : du phénol, d' H_2O_2 et Fe^{2+} ainsi le temps. Le choix de paramètre optimum basé sur un paramètre intensif qui est le rendement.

Les intervalles des concentrations ainsi les volumes opérés dans ce travail sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau Intervalles des conditions opératoires.

	Paramètres	**Intervalles**		**Volumes (ml)**
Milieu	*pH*	2 - 7		---
aqueuse	*T*	20-70	°C	---
	Solutions tampon	0,50	M	3
	Phénol	20-140	mg/l	1
	H_2O_2	1-15,4	mM	1
	$FeSO_4$	20-720	mg/l	1

3.2.3 Méthode de dosage du phénol

La réaction utilisée pour mesurer la densité optique de phénol dans notre étude inclue le peroxyde d'hydrogène (oxydant) qui réagit rapidement avec le phénol et le 4-aminoantipyrine ainsi le ferricyanure de potassium en présence des ions de fer (II) comme il est indiqué dans l'équation.

$$2\,H_2O_2 + phénol + 4\text{-}Aminoantipyrine \xrightarrow[\text{Fercy. de pot.}]{Fe^{2+}} quinone + 4\,H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots (Eq.3.1)$$

Tel que la méthode consiste à :

Déterminer la longueur d'onde maximale de l'absorption du phénol.

- Après une durée de déroulement des réactions de Fenton en présences des différents paramètres a optimisé situé précédentes (voir le tableau 3.2), les milieux

réactionnels sont centrifugés à 3000 rpm pendants 15 min pour éliminer le produit précipité obtenu lors de la réaction et récupérer le surnageant

- Prendre 2,4 ml de surnageant, ajouter 0,3 ml de ferricyanure de potassium (83,4 mM) et 0,3 ml de 4-AAP (20,8mM), **(Dannis 1951).**
- Diluer ce mélange par une solution tampon pH 7 pour précipiter les ions Fe^{2+}.
- Noter les absorbances de surnageant récupéré pour chaque paramètres a optimisé.
- Les valeurs des absorbances initiales et finales sont utilisées pour calculer le rendement de dégradation de phénol selon l'équation 3.2 suivante:

$$\frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 = R(\%) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (Eq.3.2)$$

Avec :

R : Rendement de dégradation du phénol, *%*

A_i *:* Absorbance initial de solution aqueuse, *sans unité.*

A_f *:* Absorbance final de solution aqueuse, *sans unité.*

3.2.4 La courbe d'étalonnage de phénol

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée ([phénol]=140 mg/l) et à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série des solutions de concentrations bien déterminées (120-20 mg/l). La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde est égale 505 nm. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 3.1.

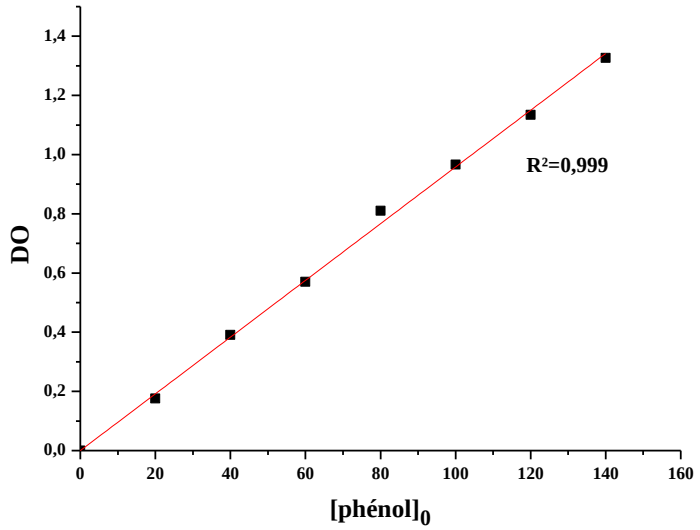


Figure 3.1| Courbe d'étalonnage de phénol, λ_{max}*= 505 nm, pH=7.*

3.2.5 Méthode de préparation des solutions tampons

La méthode consiste à préparer une solution d'acide citrique 0,50 M *(soit105,06 g de $C_6H_7O_8$, H_2O sec par litre)* et une solution de phosphate de sodium disodique 0,50 M *(soit 71,01 g de Na_2HPO_4 sec par litre)*.Les solutions tampons (pH=2 à pH=7) sont préparés par la dilution dans un fiole de 200 ml, des volume finis en solution d'acide citrique et de phosphate de sodium disodique indiqués dans le tableau 3.3 suivant :

Tableau 3.3|Volume des solutions d'acide citrique et phosphate de sodium disodique prélevé pour la préparation des solutions tampon.

pH	**$V_{(Na2HPO4à\ 0,50M)}$ ml**	**$V_{(Acide\ citrique\ à\ 0,50M)}$ ml**
2	1,60	39,20
3	16,44	31,78
4	30,84	24,58
5	41,20	19,40
6	50,52	14,74
7	65,88	7,06

3.3 Optimisation des paramètres physico-chimique de procédé Fenton lors de la dégradation du phénol

La méthode d'optimisation de procédé d'élimination du phénol consiste a varié un seul paramètre opératoire dans une expérience. Les paramètres a optimisé sont : le *pH, la température, les concentrations initiales : du phénol, d' H_2O_2 et l'ion Fe^{2+}ainsi le temps de contacte*. Le choix de paramètre optimum basé sur deux paramètres intrinsèques : la vitesse initial (et/ou) le rendement de traitement.

Le dosage de phénol a été effectué par la méthode colorimétrique suivant la méthode de 4-aminoantipyrine nous a permis d'évaluer les paramètres optimales durant le traitement chimique du phénol par le procédé fenton (H_2O_2/Fe^{2+}).Les résultats sont indiqués ci après:

3.3.1 Effet du pH

Pour vérifier le pouvoir des protons d'hydrogène (pH) de milieu réactionnel, nous avons suivi le pH de 6 ml de ce milieu traité sous les conditions indiqués ci-dessous pendant 120 minutes.

Mode opératoire

- Prendre 7 tubes à essai, et introduire dans chacun :
  - 3 ml de solution tampon à différentes pH (2- 7),
  - 1 ml de H_2O_2 ,
  - 1 ml de phénol,
- A t=0, déclencher la réaction de fenton par l'injection de 1 ml de $FeSO_4$ pour tous les tubes et laisser la réaction se dérouler dans l'étuve pendant 2 heurs
- Après une durée de déroulement des réactions de Fenton à différents pH, les milieux réactionnels sont centrifugés à 3000 rpm pendants 15 min pour éliminer le produit précipité obtenu lors de la réaction et récupérer le surnageant
- Prendre 2,4 ml de surnageant, ajouter 0,3 ml de ferricyanure de potassium (83,4 mM) et 0,3 ml de 4-AAP (20,8 mM).
- Diluer ce mélange par une solution tampon pH 7 pour précipiter les ions Fe^{2+}.
- Noter les absorbances de surnageant récupéré pour chaque pH.

Résultats

Le suivi a révélé les valeurs présentées dans le graphe ci-dessous.

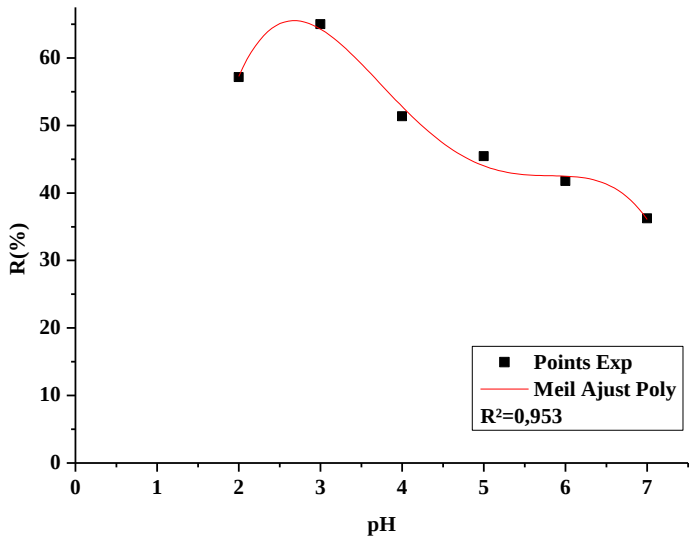


Figure 3.2| Effet du pH sur le rendement de dégradation de phénol, *[Phénol]=60 mg/l, [H2O2]=1,2 mM, [FeSO4]=23 mg/l, temps= 2 heures, T= 20 °C.*

Le rendement de dégradation du phénol diminue avec l'augmentation du pH du milieu, ce dernier chute dès les deux premiers pH (2 et 3) où il passe de 57 à 65 % et atteint 36% à pH 6. D'où le pH

optimal du procédé fenton est pH égal 3. Le résultat obtenu est similaire à celui signalé par Bum Gun et al. 1998.

3.3.2 Effet de température

Ensuite, un dosage de phénol par colorimétrie à 505 nm des échantillons avant et après la réaction de fenton sont établi afin de déterminer la température optimale de ce procédé

Mode opératoire

- Préparer 6 tubes à essai contenant:
  - 3 ml de solution tampon à pH =3,
  - 1 ml de [H_2O_2] ,
  - 1 ml de phénol,
- Régler l'étuve aux températures (20 à 70 °C).
- A t=0, déclencher la réaction de fenton par l'injection de1 ml de $FeSO_4$ pour tous les tubes .
- Pour chaque température incuber un tube pendant 2 heurs,
- Après une durée de déroulement des réactions, les milieux réactionnels sont centrifugés à 3000 rpm pendants 15 min pour éliminer le produit précipité obtenu lors de la réaction et récupérer le surnageant.
- Prendre 2,4 ml de surnageant, ajouter 0,3 ml de ferricyanure de potassium (83,4 mM) et 0,3 ml de 4-AAP (20,8 mM).
- Diluer ce mélange par une solution tampon pH 7 pour précipiter les ions Fe^{2+}.
- Noter les absorbances de surnageant récupéré pour chaque température.

Résultats

Les résultats du dosage sont montrés graphiquement dans la figure 3.3.

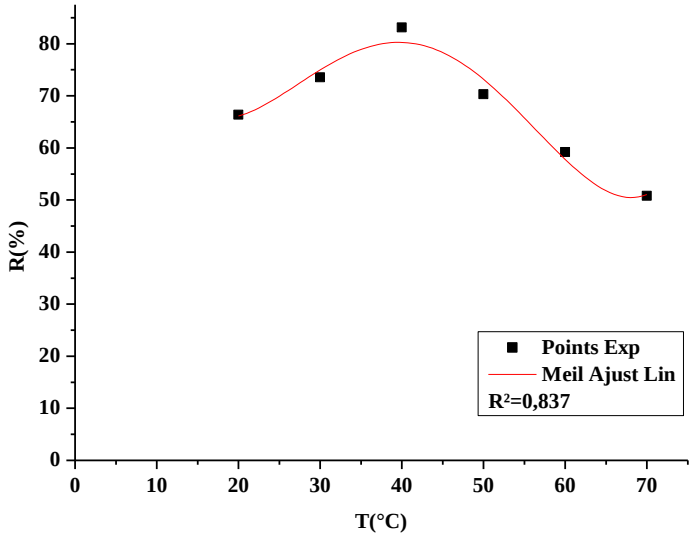


Figure 3.3| Effet de la température sur le rendement de dégradation de phénol , *[Phénol]=60 mg/l, [H_2O_2]=1,2 mM, [$FeSO_4$]=23 mg/l, temps= 2 heures, pH= 3.*

La figure 3.3 montre clairement que à température *40°C* le taux d'abattement de phénol par le procédé fenton est maximal qui atteint le *83%*. Donc cette température correspondant à la température optimale de déroulement de ce procédé.

3.3.3 Détermination de l'effet de la concentration du phénol

Nous avons déterminé les cinétiques de dégradation des différentes concentrations de phénol *(140-20) mg/l* à partir des valeurs des absorbances trouvées à *505 nm*. La détermination de la concentration optimale du phénol obtenue par la détermination des vitesses initial de chaque concentration du phénol.

Mode opératoire

Le même protocole est maintenu sous les condition (pH=3, T=40°C ,[H_2O_2]=1,2 mM, [$FeSO_4$]=23 mg/l, t=2heurs), en faisant varie la concentration de phénol comme suite :

[Phénol] : de (20 à 140 mg/l) avec un pas de 20 mg/l.

Résultats

Les rendements correspondants comme montre les figures 3.4 et 3.5.

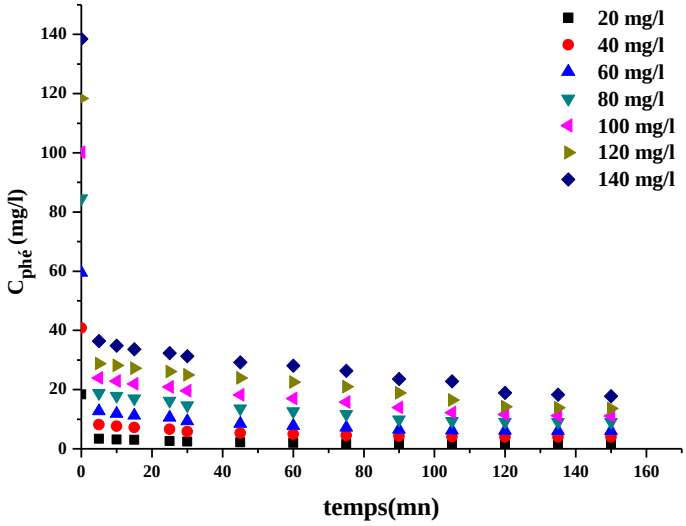


Figure 3.4| Cinétiques de dégradation des différentes concentrations du phénol, *[phénol]=20-140 mg/l, [H_2O_2]=1,2 mM, [$FeSO_4$]=23 mg/l, pH= 3.*

Pour chaque cinétique, on trace une tangente, à partir de $t = 0$, correspondant à la plus grande portion *"linéaire"* (cette estimation visuelle dépend de l'expérimentateur).

La pente de la tangente à l'origine de la cinétique *(d [$C_{phénol}$]/dt)* s'appelle la vitesse initiale de la réaction Fenton, v_0.

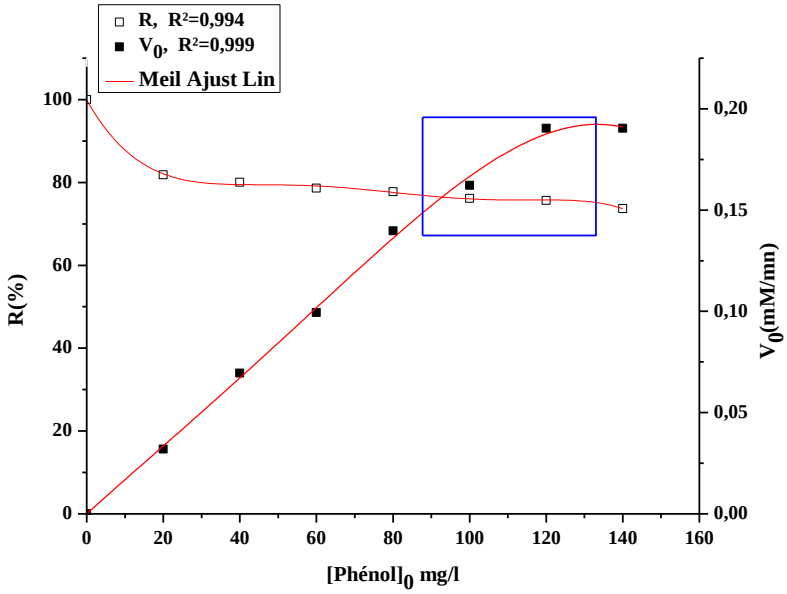


Figure 3 Effet de la concentration initial du phénol sur la vitesse initial*(V_0)* et le rendement de dégradation *(R%)* par le procédé Fenton,*[Phénol]=20-140 mg/l, [H_2O_2]=1,2 mM, [$FeSO_4$]=23 mg/l, pH= 3.*

L'allure de la vitesse augmente paraboliquement (polynôme d'ordre 2) avec l'augmentation de la concentration du phénol et coïncide avec la courbe de rendement au point *([phénol], R(%), v_0(mM/mn))= (≈80mg/l, 78%, 0,125 mM/mn).* Au delà de *100 mg/l,* on observe une augmentation faible de la vitesse initiale de la réaction fenton accompagné d'un rendement constant. Cette concentration *(100 mg/l)* sera fixée comme valeur optimal pour le reste du travail.

3.3.4 Effet de concentration de H_2O_2

Nous avons ajusté les concentrations du phénol et de la solution de sulfate ferreux, le pH et la température de procédé afin de déterminer la concentration d'optimal en H_2O_2.Les concentrations de peroxyde d'hydrogène sont entre 1 et 15,4 mM.

Mode opératoire

- A partir de solution mère à 30% préparer des solutions à différents dilutions
- Répéter la même procédure effectuée précédemment pour l'effet de de concentration du phénol mais cette fois-ci fixer la concentration de phénol à 100 mg/l et varie la concentration de d' H_2O_2.

Résultats

Les résultats des expériences sont résumés dans la figure 3.6 ci-après.

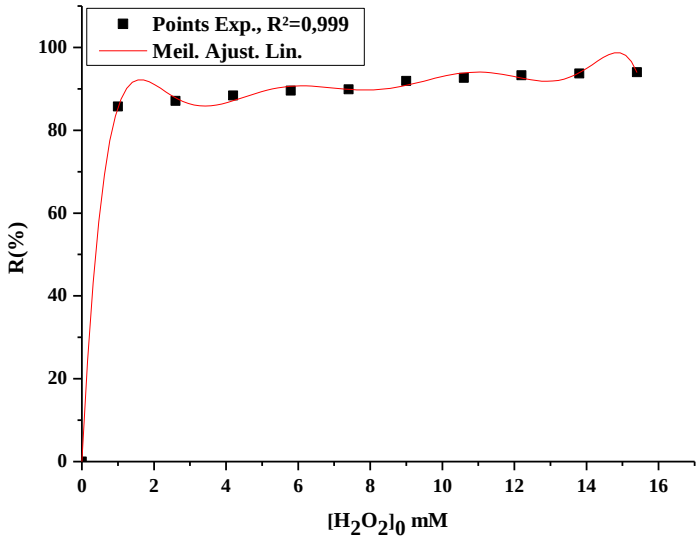


Figure 3.6| Variation de rendement de dégradation du phénol en fonctions de la concentration de peroxyde d'hydrogène,*[Phénol]=100 mg/l, [$FeSO_4$]=23 mg/l, pH= 3, temps= 2 heures.*

Nous avons obtenu un taux d'abattement qui avoisine *94 %* après deux heures du traitement pour une concentration en peroxyde d'hydrogène de *12,2 mM,* donc un rapport entre *$[H_2O_2]$/ [Phénol]* égal 11,5. Cette concentration sera établie pour le reste de l'étude. Le résultat obtenu est similaire à celui signalé par Santos et al. 2007.

3.3.5 Effet de concentration en ions Fe^{2+}

Après s'avoir l'interaction des quatre paramètres physico-chimiques pertinents*: pH, T, [phénol], $[H_2O_2]$* sur le procédé Fenton, on s'oriente vers l'effet de dernier paramètres, qu'il soit les ions d'Fe^{2+} dans une gamme de concentration entre 20 et 720 mg/l. Pour préciser la concentration pour laquelle en aura une autre amélioration de rendement de dégradation de phénol, une étude a effectué.

Mode opératoire

On garde les même conditions optimales précédentes (pH=3, T=40°C, [phénol]=100 mg/l, $[H_2O_2]$=*12,2 mM,* t=2 heures) et varie la concentration de $FeSO_4$ dans le milieu réactionnel entre 20 et 720 mg/l par des dilutions croissantes.

Résultats

Les résultats traduits dans la figure 3.7

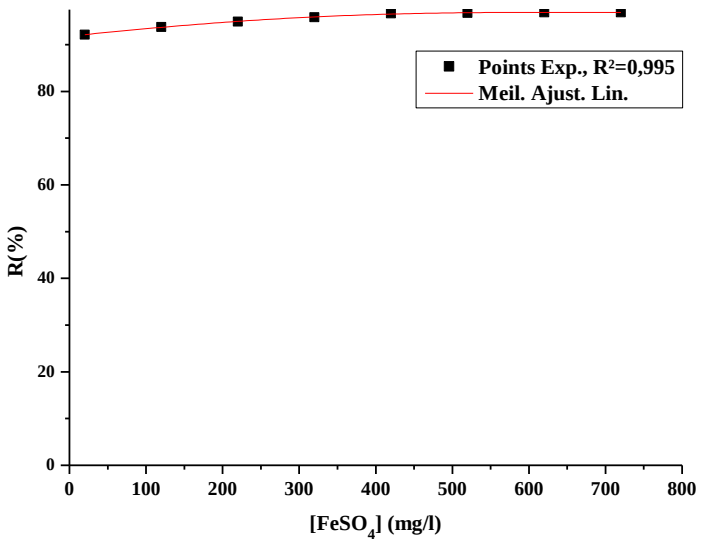


Figure 3.7| Variation de rendement de dégradation du phénol en fonctions de la concentration de sulfate ferreux, *[Phénol]=100 mg/l, $[H_2O_2]$=12,2 mM, pH= 3, temps= 2 heures.*

L'allure du rendement de dégradation du phénol en fonction de la concentration d'$FeSO_4$ suit celle d'un polynôme d'ordre 4. Et le meilleur taux d'abattement de phénol atteint 97% est obtenu pour une concentration en sulfate ferreux de 620 mg/l. Le rapport entre $[Fe^{2+}]/[phénol]$ égal 4.

3.3.6 Suivi de la dégradation du phénol dans les conditions optimales

Les conditions optimales déterminées précédemment ont été appliquées pour l'élimination de phénol,

Mode opératoire

Répéter la même procédure effectuée précédemment et on garde les même conditions optimales précédentes (pH=3, T=40°C [phénol]=100 mg/l, $[H_2O_2]$=*12,2 mM, temps= 2 heures*).

Résultats

Les résultats sont représentés dans la figure 3.8.

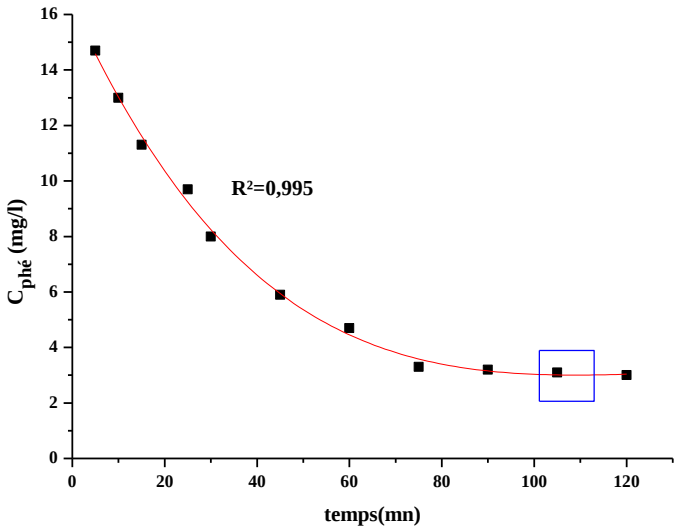


Figure 3.8|Suivi de dégradation du phénol, [Phénol]=100 mg/l, $[H_2O_2]$=12,2 mM, $[FeSO_4]$=620 mg/l, pH= 3.

La cinétique de dégradation du phénol, peut être divisée en deux parties :

Pour un temps de traitement au-dessous de 75 minutes, l'allure prend une forme d'un droit ou le taux d'abattement de phénol atteint le 96%.

Au-delà de 75 minutes, la réaction devient de plus en plus lente avec un rendement qui devient constante à partir de 90 minutes qu'il prenne la valeur de 97%. Le résultat obtenu est similaire à celui signalé par Santos et al. 2007.

3.3.7 Cinétique de dégradation du phénol

Nous avons déterminé la cinétique de dégradation à partir des valeurs des absorbances trouvées à 505 nm. La détermination de la constante de vitesse 'k' permet de donner un ordre de grandeur de la vitesse en se basant sur l'équation cinétique Eq.3.4, obtenue de l'intégration de l'équation Eq 3.5 . On peut montrer expérimentalement que la vitesse d'une réaction bilan s'écrit comme suit :

Phénol → sous-produits du phénol …… (Eq.3.3)

$$-\frac{d[phénol]}{dt} = k[phénol]^n \quad \text{.....(Eq.3.4)}$$

Où :

n : ordre global de la réaction, *sans unité*

k : constante cinétique de la réaction, *minute*

t : temps de traitement, *minute*

[Phénol] : Concentration du phénol à l'instant t, *mol/l*

Une réaction chimique est d'ordre 1 si l'on peut écrire sa vitesse sous la forme suivante :

$$-\frac{d[Phénol]}{dt} = k[Phénol] \quad \text{.....(Eq.3.5)}$$

Après une intégration limitée de l'équation Eq.3.5 avec les bornes (t = 0, C= C_0) et en conservant un volume constant, on obtient :

$$ln\frac{[Phénol]_0}{[Phénol]} = kt \quad \text{.....(Eq.3.6)}$$

En traçant la courbe ln ([Phénol] $_0$ / [Phénol]) en fonction du temps de traitement, on obtient une courbe dont la pente représente la constante de vitesse de la réaction.

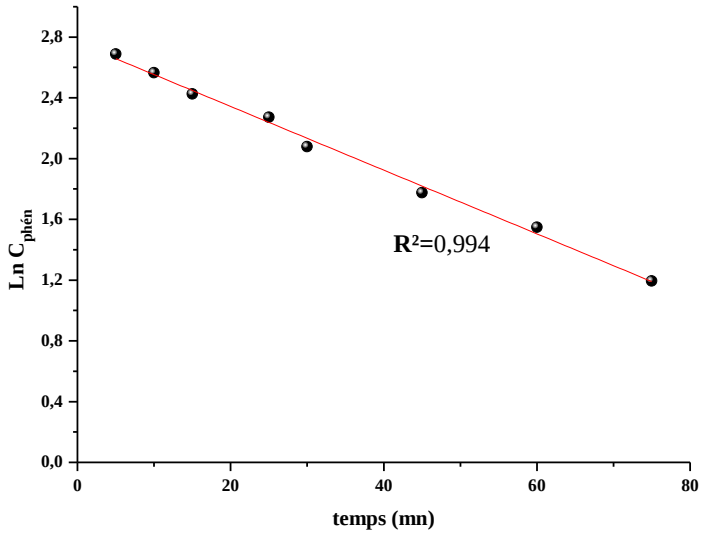


Figure 3.9| Cinétique de la dégradation du phénol en fonction du temps de Traitement, [Phénol]=100 mg/l, [H_2O_2]=12,2 mM, [$FeSO_4$]=620 mg/l, pH= 3.

La cinétique de dégradation du phénol représentée par la figure 3.9 révèle que la réaction de dégradation est d'ordre 1 avec une constante de vitesse égale à **0,02097**min^{-1}.

3.3.8 Étude par spectroscopie UV/visible des solutions étalons de phénol

Dans le but de s'assurer que les bandes d'absorption appartiennent réellement aux espèces phénoliques et n'apparait aucune nouveaux substance chimique dans le surnageant de milieu réactionnel. Nous avons jugé utile de préparer des solutions étalons qui contient les solutions de phénol, peroxyde d'hydrogène, sulfate ferreux et la solution tampon et le surnageant de milieu réactionnel après le traitement (voir les figures 3.10 et 3.11). La réaction de fenton prendre 90 mn dans les conditions optimales. Nous avons établi des spectres d'absorption d'UV-VIS dans l'intervalle de longueur d'onde entre 280 et 600 nm pour chaque échantillon.



Figure 3.10| Spectre d'absorption UV/V de solution témoin.

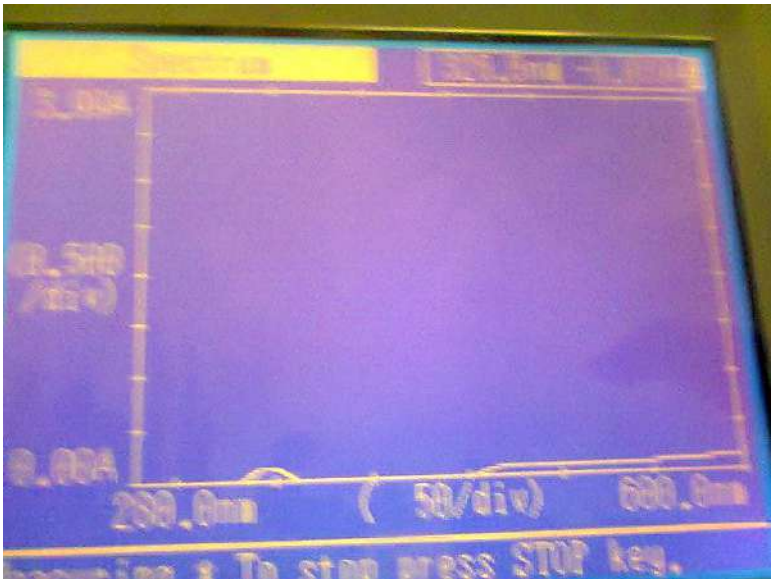


Figure 3.11| Spectre d'absorption UV/V de mélange réactionnel après le traitement.

L'analyse spectral UV-V est montrée la fiabilité de l'abaissement des pics (λ=305 nm, λ=505 nm) de phénol dans le surnageant obtenus suite au traitement par le procédé fenton et l'absence des nouvelles pics.

3.4 Conclusion

Le taux d'abattement de phénol par le procédé Fenton atteint une valeur satisfaisant égale à 97 % pour une concentration en phénol de 100 mg/l. Cette taux atteint par l'optimisation des six paramètres opératoires qui sont : *pH, la température, les concentrations de phénol,* peroxyde d'hydrogène et le sulfate ferreux pendant un durée de traitement de *90 mn*.

DEGRADATION OF PHENOL BY FENTON PROCESS

Ahmed AZIZI*, **, Mahmoud ABOUSEOUD** et Samira TARED**

**Univ. Medea, District Ain D'Heb, 26000 Medea, Algeria-*

email: aziziahmed2010@gmail.com

**, ***Lab. Transport Phenomena and Biomaterials, District Ain D'Heb, Medea, Algeria.*

RÉSUMÉ. *Cette étude porte sur l'application d'un procédé d'oxydation avancée (fenton) pour le traitement de phénol dans un milieu aqueux synthétique.*

Les effets de certains facteurs sur le procédé tel que le pH, la température, les concentrations de peroxyde d'hydrogène, du phénol, de fer(II) ont été évalués afin d'optimiser les conditions d'élimination du phénol.

Cette étude a montré que le procédé fenton permet d'atteindre un taux d'abattement de 97% pour une concentration en phénol de 100 mg/l après 2 heures de traitement. Les rapports entre les concentrations optimales de phénol, peroxyde d'hydrogène et de fer(II) sont : [H2O2]/ [Phénol]=11,5 et [Fe2+]/ [phénol]=4. La réaction est menée en milieu aqueux à pH et température optimales de 3 et de 40 °C respectivement.

ABSTRACT. *This study examined the application of advanced process (Fenton) for the treatment of phenol in synthetic aqueous oxidation.*

The effects of some factors on the process such as pH, temperature, concentrations of hydrogen peroxide, phenol, iron (II) were evaluated in order to optimize the conditions for the removal of phenol.

This study showed that the Fenton process achieves an abatement rate of 97% for phenol concentration of 100 mg/l after 2 hours of treatment. The relationship between the optimal concentrations of phenol, hydrogen peroxide and iron (II) are: [H2O2]/[phenol]=11.5 and [Fe2 +]/ [phenol] = 4. The reaction is conducted in aqueous medium at optimal temperature and pH 3 and 40 ° C respectively.

MOTS-CLÉS : *Phénol; Optimisation; Fenton; Dégradation.*

KEYWORDS: *Phenol; Fenton; Degradation; Optimization.*

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **Adhoum N. et Monser L. (2004)**, Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. Chemical Engineering and Processing 43(10): 1281-1287.
2. **ATSDR 2008**, Toxicological Profile for Phenol. Services U. D. o. H. a. H. USA,US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances andDisease Registry (ATSDR).
3. **Azabou S., Najjar W., Gargoubi A., Ghorbel A. et Sayadi S. 2007**, Catalytic wetperoxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent. Applied Catalysis B: Environmental 77(1-2): 166-174.
4. **Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P. et Hargrave K.R. 1949**, "Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide". Nature, V.163, 692-694.
5. **Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P. et Hargrave K.R. 1951**, "Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part II - the ferric ion reaction", Trans. Faraday Soc., V.47, 591-616.
6. **Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P. et Hargrave K.R. 1951**, "Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part II - the ferric ion reaction", Trans. Faraday Soc., V.47, 591-616.
7. **Bielski, B.H., Cabelli, D.E., Aruda, R.L., et Ross A.B. 1985**, Reactivity of radicals in aqueous solution, J. Phys. Chem. Reference Data, V. 14, 1041-1077.
8. **Bisson M., Diderich R., Lacroix G., Lefevre J. P., Leveque S., Magaud H. et Villey C. 2005**, Fiche de données toxicologiques et envi ronnementales des substances chimiques : PHÉNOL, INERIS.
9. **Borja R., Alba J. et Banks C. J. 1997**, Impact of the main phenolic compounds of olive mill wastewater (OMW) on the kinetics of acetoclastic methanogenesis. Process Biochemistry 32(2): 121-133.
10. **Brausch J. M. et Rand G. M. 2011**, A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. Chemosphere 82(11): 1518-1532.
11. **Brausch J. M. et Rand G. M. 2011**, A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. Chemosphere 82(11): 1518-1532.
12. **Bray W.G. et Gorin M. 1932**, Ferryl ion, a compound of tetravalent iron", J. Am. Chem. Soc., V. 54, 2124-2125.
13. **Brillas E., Boye, B., Sirès, I., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Arias, C. et Cabot, P-L.2004**, "Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-fenton using a boron-bored diamond electrode", Electrochim. Acta., V. 49, 4487-4496.
14. **Busca G., Berardinelli S., Resini C. et Arrighi L. 2008**, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. Journal of Hazardous Materials 160(2-3): 265-288.
15. **Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W. P. et Ross A.B. 1988**, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($OH^{\bullet}/O^{\bullet -}$) in aqueous solution, J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 513-886.
16. **Camarero S., Ibarra D., Martinez A. T., Romero J., Gutierrez A. et del Rio J. C.2007**, Paper pulp delignification using laccase and natural mediators. Enzyme and Microbial Technology 40(5): 1264-1271.
17. **Capasso R., Evidente A., Schivo I., Orru G., Marciallis M. A., Cristinzo G. et Appl J. 1995**, Antibacterial polyphenols from olive mill waste waters. Journal of Applied Bacteriology 79: 393-398.
18. **Casa R., D'Annibale A., Pieruccetti F., Stazi S. R., Giovannozzi Sermanni G. et Lo Cascio B. (2003)**, Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewater by an enzymatic treatment and its impact on durum wheat (Triticum durum Desf.)

germinability. Chemosphere 50(8): 959-966.

19. **Charinpanitkul T., Limsuwan P., Chalotorn C., Sano N., Yamamoto T., Tongpram P.,Wongsarivej P., Soottitantawat A. et Tanthapanichakoon W. 2010**, Synergetic removal of aqueous phenol by ozone and activated carbon within three-phase fluidized-bed reactor. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16(1): 91-95.
20. **Chen R., Jiang H., Jin W. et Xu N. 2009**, Model Study on a Submerged Catalysis/Membrane Filtration System for Phenol Hydroxylation Catalyzed by TS-1.
Chinese Journal of Chemical Engineering 17(4): 648-653.
21. **Chu, W., Kwan, C.Y. et Chan, K.H. 2005**, " A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation", J. Hazrd. mat., V. 121, 119-126
22. **Cohen S., Belinky P. A., Hadar Y. et Dosoretz C. G. 2009**, Characterization of catechol derivative removal by lignin peroxidase in aqueous mixture. Bioresource Technology 100(7): 2247-2253.
23. **Croft, S., Gilbert, B.C., Lindsay, Smith, J.R. et Whitwood A.C. 1992**, An E.S.R. investigation of the reactive intermediate generated in the reaction between Fe(II) and H_2O_2 in aqueous solution. Direct evidence for the formation of the hydroxyl radical, Free Rad. Res. Comms., V. 17, n° 1, 21-39
24. **D'Annibale A., Stazi S. R., Vinciguerra V. et Giovannozzi Sermanni G. 2000**,
Oxirane-immobilized Lentinula edodes laccase: stability and phenolics removal efficiency in olive mill wastewater. Journal of Biotechnology 77(2-3): 265-273.
25. **Da Pozzo, P., Ferrantelli, C. et Petrucci,. E. 2005**, Oxidation efficiency in the electro-Fenton process, J. Appl. Electrochem., V.35, 391–398
26. **D'Annibale A., Casa R., Pieruccetti F., Ricci M. et Marabottini R. 2004**, Lentinula edodes removes phenols from olive-mill wastewater: impact on durum wheat (Triticum durum Desf.) germinability. Chemosphere 54(7): 887-894.
27. **De Laat, J., Le, G.T. et Legube B. 2004**, "A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by Fe(II)/H_2O_2 and Fe(III)/H_2O_2", Chemosphere, V.55, 715-723.
28. **De La Rubia T., Lucas M. et Martínez J. 2008**, Controversial role of fungal laccases in decreasing the antibacterial effect of olive mill waste-waters. Bioresource Technology 99(5): 1018-1025.
29. **De Laat, J., Galard, H.,. De Laat, J. et Gallard, H. 1999**, "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling", Environ Sci Technol., V.33, 2726-2732.
30. **Diagne M. 2006**, Etude de dégradation par oxydation avancée électrochimique et photochimique de pesticides organophosphorés : Application à la dégradation du parathion méthyle et de l'acéphate en milieu aqueux, Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée.
31. **Duran N. et Esposito E. 2000**, Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. Applied Catalysis B: Environmental 28(2): 83-99.
32. **Edwards W., Bownes R., Leukes W. D., Jacobs E. P., Sanderson R., Rose P. D. et Burton S. G. 1999**, A capillary membrane bioreactor using immobilized polyphenol oxidase for the removal of phenols from industrial effluents. Enzyme and Microbial Technology 24(3-4): 209-217.
33. **Edwards, J.O. et Curci. R. 1992**, Fenton type activation and chemistry of hydroxyl radical ». Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant, ed. G. Strukul,The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 97-151.
34. **El Hajjouji H., Fakharedine N., Ait Baddi G., Winterton P., Bailly J. R., Revel J. C. et Hafidi M. (2007)**, Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation: An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy. Bioresource Technology 98(18): 3513-3520.
35. **ETSC 2008**,Seuils de toxicité aiguë-phénol, Expertise Toxicologique des Substances Chimiques.
36. **Fenton H. J. H. 1894**, "Oxidation of tartaric acid in the presence of ion", J. Chem. Soc.,

V. 65, 899-810

37. **Galindez-Mayer J., Ramon-Gallegos J., Ruiz-Ordaz N., Juarez-Ramirez C., Salmeron-Alcocer A. et Poggi-Varaldo H. M. 2008**, Phenol and 4-chlorophenol biodegradation by yeast Candida tropicalis in a fluidized bed reactor. Biochemical Engineering Journal 38(2): 147-157.

38. **Gallard, H. 1998**, "Modélisation cinétique de la décomposition de H_2O_2 et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H_2O_2/Fe(II) et H_2O_2/Fe(III)", Thèse de l'Université de Poitiers.
39. **Gomez J. L., Bodalo A., Gomez E., Bastida J., Hidalgo A. M. et Gomez M. 2006**, Immobilization of peroxidases on glass beads: An improved alternative for phenol removal. Enzyme and Microbial Technology 39(5): 1016-1022.
40. **Guohua C. 2004**, Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology 38(1): 11-41.
41. **Haag W.R. et Yao C.C.D. 1992**, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, Environ. Sci. Technol. 26, 1005-1013.
42. **Haber F. et Weiss J. 1934**, "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", Proc. Roy. Soc. A., V. 147, 332-351
43. **Hanbook of Chemistry et d Physics 2003** ,There edition, Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.
44. **Iamarino G., Rao M. A. et Gianfreda L. 2009**, Dephenolization and detoxification of olive-mill wastewater (OMW) by purified biotic and abiotic oxidative catalysts. Chemosphere 74(2): 216-223.
45. **INRS 2008**, Fiche Toxicologique." Institut National de Recherche et de Sécurité .
46. **INRS (1997)**, Phénol - Fiche Toxicologique N°15, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS): 4.
47. **Jaouani A., Tabka M. G. et Penninckx M. J. 2006**, Lignin modifying enzymes of Coriolopsis polyzona and their role in olive oil mill wastewaters decolourisation. Chemosphere 62(9): 1421-1430.
48. **Karam J. et Nicell J. A. 1997**, Potential Applications of Enzymes in Waste Treatment, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 69: 141-153.
49. **Kennedy L. J., Vijaya J. J., Kayalvizhi K. et Sekaran G. 2007**, Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, Chemical Engineering Journal 132(1-3): 279-287.
50. **Krausz P., Benhaddou R. et Granet R. 2008**, Chimie organique,© Dunod, Paris
51. **Kunz A., Reginatto V. et Duran N. 2001**, Combined treatment of textile effluent using the sequence Phanerochaete chrysosporium-ozone. Chemosphere 44(2): 281-287.
52. **Lai C.S. et Piette L.H. 1979**, "Further evidence for OH radical production in Fenton's reagent", Tetrahedron Lett., V. 9, 775-778.
53. **Le T.G., De Laat J. et Legube B. 2004**, "Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H_2O_2, Wat. Res., , V. 38, 2383-2394.
54. **Lopez-Cueto, G., Ostra, M.,Ubide, C. et Zuriarrain, J. 2004**, Fen determinations, Anal. Chim. Acta., V.515, 109-116.
55. **Luke A. K. et Burton S. G. 2001**, A novel application for Neurospora crassa: Progress from batch culture to a membrane bioreactor for the bioremediation of phenols. Enzyme and Microbial Technology 29(6-7): 348-356.
56. **Martirani L., Giardina P., Marzullo L. et Sannia G. 1996**, Reduction of phenol content and toxicity in olive oil mill waste waters with the ligninolytic fungus Pleurotus ostreatus. Water Research 30(8): 1914-1918.
57. **Mateo C., Palomo J. M., Fernandez-Lorente G., Guisan J. M. et Fernandez-Lafuente R. 2007**, Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques. Enzyme and Microbial Technology 40(6): 1451-1463.
58. **Metelitsa D.I. 1971**, Mechanisms of the hydroxylation of aromatic compounds, Russ. Chem. Rev., V. 40, 563-577.
59. **Minussi R. C., Pastore G. M. et Duran N. 2007**, Laccase induction in fungi and laccase/N-OH mediator systems applied in paper mill effluent. Bioresource

Technology 98(1): 158-164.

60. **Morawski A. W., Janus M., Tryba B., Inagaki M. et Kaucki K. 2004**, TiO2-anatase modified by carbon as the photocatalyst under visible light. Comptes Rendus Chimie 9(5-6): 800-805.
61. **Negishi N., He F., Matsuzawa S., Takeuchi K. et Ohno K. 2008**, Wave-guide type photoreactor for water purification. Comptes Rendus Chimie 9(5-6): 822-828
62. **Neyens E et Baeyens J. 2003**, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. J. Hazard. Mater., 98,33-50
63. **Oturan, M.A., Aaron, J.J., Oturan, N. et Pinson J. 2004**, Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method", Pestic. Sci., V.55, 558-562
64. **Peralta-Zamora P., Pereira C. M., Tiburtius E. R. L., Moraes S. G., Rosa M. A., Minussi R. C. et Duran N. 2003**, Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase. Applied Catalysis B: Environmental 42(2): 131-144.
65. **Rivas J.F, Beltran J.F, Gimeno O. et Frades J. 2001**,Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. J. Agric. Food Chem., 49 , 1873-1880.
66. **Roig A., Cayuela M. L. et Sanchez-Monedero M. A. 2006**, An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. Waste Management 26(9): 960-969.
67. **Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Simon E. et Garcia-Ochoa F.,** Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H2O2dosage and temperature, Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 595–601 .
68. **Sanz J, Lombrana J.I, De Louis A.M, Ortueta M et Varona F. 2003**, Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. Environ. Chem. Lett., 1, 45.
69. **Scioli C. et Vollaro L. 1997**, The use of Yarrowia lipolytica to reduce pollution in olive mill wastewaters. Water Research 31(10): 2520-2524.
70. **Sponza D. T. 2003**, Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey. Ecotoxicology and Environmental Safety 54(1): 74-86.
71. **Staples C. A., Dome P. B., Klecka G. M., Oblock S. T. et Harris L. R. 1998**, A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. Chemosphere 36(10): 2149-2173.
72. **Stoilova I., Krastanov A., Stanchev V., Daniel D., Gerginova M. et Alexieva Z.2006**, Biodegradation of high amounts of phenol, catechol, 2,4-dichlorophenol and 2,6-dimethoxyphenol by Aspergillus awamori cells. Enzyme and Microbial Technology 39(5): 1036-1041.
73. **Svobodova K., Majcherczyk A., Novotny C. et Kues U. 2008**, Implication of mycelium associated laccase from Irpex lacteus in the decolorization of synthetic dyes. Bioresource Technology 99(3): 463-471.
74. **Tawabini B. et Zubair A. 2011**, Bromate control in phenol-contaminated water treated by UV and ozone processes. Desalination 267(1): 16-19.
75. **Throop W. M. 1975**, Alternative methods of phenol wastewater control. Journal of Hazardous Materials 1(4): 319-329.
76. **Toscano G., Colarieti M. L. et Greco G. 2003**, Oxidative polymerisation of phenols by a phenol oxidase from green olives. Enzyme and Microbial Technology 33(1): 47-54.
77. **Venkatadri, R. et Peters R.W. 1993**, Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, Hazard. Waste Hazard. Mater., V. 10, 107-131.
78. **Walling C. et Weil, T. 1974,** "Fenton's reagent revisited", Int J. Chem Kinet, V. 6, 507-516.
79. **Walling, C. et Johnson, R.A. 1975**, Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side chain cleavage of aromatics ». J. Am. Chem. Soc., V. 97, 363-367.
80. **Wardman, P. et Candeias L.P. 1996**, "Fenton Centennial Symposium. Fenton chemistry: An introduction", Radiation Research, V. 145, 523-531
81. **Yahia A A. 2009**, Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. Journal of Hazardous

Materials 170(2-3): 763-770.