

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

Université Abou Bakr Belkaïd
-TLEMCEM-

Faculté des Sciences

Département de Chimie

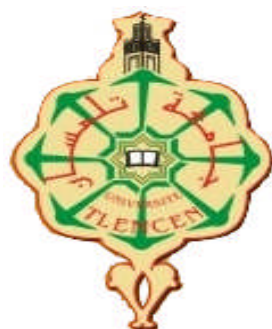
Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

Mémoire de :

MAGISTER

En Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement



**ÉLIMINATION DU 4-NITROPHENOL PAR DES PROCÉDÉS
D'OXYDATION AVANCÉE**

Présenté par :

M^{elle} GAFFOUR Hafida

Soutenue le : 14 / 12 / 2011

Devant le jury composé de :

Présidente :

M^{me} BOUKLI HACENE Leila

Professeur à l'Université A.B.B de Tlemcen

Examinatrices :

M^{me} ABDI-BOUHADJERA Keltoum

Maître de conférences à l'Université A.B.B de Tlemcen

M^{me} KARA SLIMANE Sofia

Maître de conférences à l'Université A.B.B de Tlemcen

Rapporteur :

M^{me} MOKHTARI Malika

Professeur à l'Université A.B.B de Tlemcen

Année Universitaire 2010-2011

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "LCIE" de l'Université Abou Bekr BELKAID. Il a été dirigé par Madame **MOKHTARI Malika**, professeur à l'Université de Tlemcen et directrice du laboratoire LCIE à qui j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'elle m'a apportés en vue de concrétiser ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Madame **BOUKLI HACENE Leila**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour nous avoir honorées en présidant le jury de ce mémoire.*

*Ma gratitude et profonde considération s'adressent à Madame **ABDI-BOUHADJERA Keltoum**, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je remercie vivement Madame **KARA SLIMANE Sofia**, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, qui a bien voulu participer à ce jury.*

*Je tiens à remercier infiniment le professeur **CHAABANE SARI Daoudi**, directeur du laboratoire LAPRONA, pour m'avoir autorisé à analyser quelques échantillons de ce travail sur le spectrophotomètre de son laboratoire.*

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

DEDICACES

Ce travail est dédié à :

◆ *Mes très chers parents en témoignage de l'amour, du respect et la gratitude que je leur porte, qu'ils trouvent ici le fruit de leurs encouragements et sacrifices.*

◆ *Mes frères : Youcef et Fouad Abdelbarie.*

◆ *Mes sœurs : Ismahane, Ahlem, et Abir.*

◆ *Mon grand père et ma grande mère.*

◆ *Mes oncles et mes tantes.*

◆ *Mes amies.*

◆ *Mes enseignants du département de chimie.*

◆ *L'âme de madame, le professeur Yacouta-Nour Aicha.*

Table des matières

Liste des figures	8
Liste des tableaux	12
Liste des abréviations	16
Introduction générale	19
Chapitre I: synthèse bibliographique	22
I-a-Aperçu sur le 4-Nitrophénol.....	22
I-a-1-Introduction.....	22
I-a-2-Les nitrophénols.....	22
I-a-2-1-Généralités.....	22
I-a-2-2-Quelques exemples des nitrophénols monocycliques.....	23
I-a-3-Le para-nitrophénol.....	25
I-a-3-1-Généralités.....	25
I-a-3-2-Utilisation.....	26
I-a-3-3-Toxicité.....	26
I-a-3-4- Précautions.....	27
I-b-Les procédés d'oxydation avancée.....	28
I-b-1-Généralités.....	28
I-b-2-Le radical hydroxyle (HO).....	29
I-b-2-1-Généralités.....	29
I-b-2-2-Réactivité des radicaux hydroxyles.....	30
I-b-2-3-Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles.....	31
I-b-3-Les réactions indésirables (secondaires).....	33
I-b-4-Mécanismes de dégradation.....	34
I-b-4-1-Mécanisme de minéralisation des composés organiques aromatiques.....	35
I-b-5-Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancée.....	36
I-b-5-1-Procédés d'ozonation.....	36
I-b-5-1-1-Ozonation (O ₃).....	36
I-b-5-1-2-Peroxonation (H ₂ O ₂ /O ₃).....	36
I-b-5-1-2-1-L'utilisation de l'ozone pour la dégradation des nitrophénols.....	37
I-b-5-2-Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	37
I-b-5-2-1-Généralités.....	37
I-b-5-2-2-Mécanisme de décomposition de H ₂ O ₂ par Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ en solution aqueuse.....	38
I-b-5-2-3-Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	41

I-b-5-2-4-Spéciation de Fe ²⁺ et Fe ³⁺ en fonction du pH.....	43
I-b-5-3-Procédés photochimiques.....	43
I-b-5-3-1- photodissociation directe (UV).....	43
I-b-5-3-1-1-Généralités.....	43
I-b-5-3-1-2-Energie transportée par les photons (Relation de Planck).....	44
I-b-5-3-1-3-Dégradation du 4-nitrophénol sous une irradiation UV (λ=254nm).....	45
I-b-5-3-2-Photolyse de l’ozone (O ₃ /UV).....	45
I-b-5-3-3-Photolyse de H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ /UV).....	46
I-b-5-3-4-Photo-peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV).....	46
I-b-5-3-5- Photocatalyse homogène (système H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV).....	47
I-b-5-3-6- Photocatalyse hétérogène.....	47
I-b-5-3-6-1-Généralités.....	47
I-b-5-3-6-2-Principe.....	48
I-b-5-3-6-3-Aspect cinétique.....	49
I-b-5-3-7- Procédés d’oxydation avancée électrochimique.....	49
I-b-5-3-7-1- Généralités.....	49
I-b-5-3-7-2- Les deux sortes de procédés électrochimiques.....	50
I-b-5-3-7-3- La dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé électrochimique	51
I-b-5-3-8- Photo-électro-Fenton.....	52
I-b-5-3-8-1-Généralités.....	52
I-b-5-3-8-2-La dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe ³⁺ couplé à l’électrocatalyse.....	53
I-b-5-3-9- Les procédés sonochimiques.....	54
I-b-5-3-9-1-Généralités.....	54
I-b-5-3-9-2-Les ondes ultrasonores et l’effet piézo-électrique.....	55
I-b-5-3-9-3-Bulle de cavitation acoustique.....	55
I-b-5-3-9-4-Traitements sonochimiques.....	56
I-b-5-3-10- Les micro-ondes.....	57
I-b-5-3-10-1- Généralités.....	57
I-b-5-3-10-2- La dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé de Micro-onde.....	58
I-b-5-3-11- La radiolyse.....	59
I-b-5-3-11-1- Généralités.....	59
I-b-5-3-11-2- La minéralisation du 4-Nitrophénol en utilisant la radiolyse.	59

I-b-5-3-12-Plasma d'air humide : GLIDARC.....	60
I-b-5-3-12-1-Généralités sur les plasmas.....	60
I-b-5-3-12-2-Plasma non thermique.....	60
I-b-5-3-13-Procédé basé sur les radiations solaires (UV naturel).....	61
I-b-5-3-13-1-Généralités.....	61
I-b-5-3-13-2-Principe de la photochimie.....	61
I-b-5-3-13-3-Photocatalyse homogène (UV _{solaire} /Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	61
I-b-5-3-13-4-Photocatalyse hétérogène (UV _{solaire} /TiO ₂).....	62
I-B-6-Comparaison des POA.....	62
I-c-Conclusion.....	65
Chapitre II: Procédés expérimentaux et méthodes d'analyse.....	68
II-1-Produits chimiques et matériel utilisé.....	68
II-1-1-produits chimiques.....	68
II-1-1-1-Propriétés physico-chimiques du 4-nitrophénol.....	69
II-1-1-2-Propriétés cristallines et physico-chimiques de dioxyde de Titane.....	69
II-1-2-Les dispositifs expérimentaux.....	71
II-1-2-1-Montage utilisé.....	71
II-2-Méthodes d'analyse.....	72
II-2-1- Spectrophotométrie UV-visible.....	72
II-2-2-Mesure de la demande chimique en oxygène(DCO).....	73
II-2-3-Mesure de pH.....	74
II-2-4-Homogénéisation de la solution hétérogène (4-NP/TiO ₂).....	75
Chapitre III: Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée.....	77
III-1-Introduction.....	77
III-2-Oxydation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton.....	78
III-2-1- Effet du rapport $R = [H_2O_2] / [4-NP]$	78
III-2-2- Effet du pH.....	79
III-2-3- Effet de la concentration des ions Fe(II).....	80
III-2-4- Effet de l'acide utilisé pour fixer le pH.....	82
III-2-5- Effet de la concentration du p-Nitrophénol [4-NP].....	83
III-3-Oxydation du p-Nitrophénol par le procédé UV seul ($\lambda=254$ nm).....	84
III-3-1- Effet du pH.....	84
III-3-2- Effet de la concentration du p-Nitrophénol [4-NP].....	86
III-4-Oxydation du p-Nitrophénol par le procédé UV/ H₂O₂.....	87
III-4-1- Effet du rapport $R=[H_2O_2]/[4-NP]$	87
III-4-2- Effet du pH.....	90
III-4-3- Effet de la concentration de p-Nitrophénol [4-NP].....	91

III-5-Oxydation du p-Nitrophénol par le procédé de UV/ Fe²⁺	94
<i>III-5-1- Effet du pH</i>	94
<i>III-5-2- Effet de la concentration des ions de Fe(II)</i>	95
<i>III-5-3- Effet de la concentration de p-Nitrophénol [4-NP]</i>	97
III-6-Oxydation du p-Nitrophénol par le procédé photo-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺)	99
<i>III-6-1- Effet du rapport R= [H₂O₂]/[4-NP]</i>	99
<i>III-6-2- Effet de la concentration des ions de Fe(II)</i>	100
<i>III-6-3- Effet du pH</i>	101
<i>III-6-4- Effet de l'acide utilisé pour fixer le pH</i>	102
<i>III-6-5- Effet de la concentration de p-Nitrophénol [4-NP]</i>	104
III-7-Oxydation du p-Nitrophénol par les procédés de photo-catalyse hétérogène de dioxyde de titane (UV/TiO₂)	105
<i>III-7-1- Procédé (UV/TiO₂) basé sur l'irradiation ultra-violette émise de la lampe UV</i>	105
<i>III-7-2- Procédé (UV/TiO₂) basé sur l'irradiation solaire</i>	107
III- 8-Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée mis en jeu	108
<i>III- 8-1-Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée (UV seul, UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂ solaire)</i>	108
III- 9-Conclusion	109
Chapitre IV : Effet de différents sels sur la dégradation du 4-Nitrophénol	112
IV-1- Introduction	112
IV-2- Effet du bicarbonate (HCO₃⁻) sur la dégradation de 4-NP	112
<i>IV-2-1-Effet des ions bicarbonates sur la dégradation de 4-NP par le procédé UV seul</i>	112
<i>IV-2-2-Effet des ions bicarbonates sur la dégradation de 4-NP par le procédé UV/H₂O₂</i>	114
IV-5- Effet des ions sulfates (SO₄²⁻) sur la dégradation de 4-NP	117
<i>IV-5-1-Effet des ions sulfates sur la dégradation de 4-NP par le procédé UV seul</i>	117
<i>IV-5-2-Effet des ions sulfates sur la dégradation de 4-NP par le procédé UV/H₂O₂</i>	118
IV-3-Effet de la concentration des ions chlorures (Cl⁻) sur la dégradation de 4-NP	119
<i>IV-3-1-Effet de Cl⁻ sur la dégradation de 4-NP par le procédé UV</i>	119
<i>IV-3-2-Effet de Cl⁻ sur la dégradation de 4-NP par le procédé UV/H₂O₂</i>	120
IV-4- Effet des ions phosphates (HPO₄²⁻/H₂PO₄⁻) sur la dégradation de 4-NP	122
<i>IV-4-1-Effet de phosphates sur la dégradation du 4-NP par le procédé d'UV</i>	

<i>seul</i>	122
<i>IV-4-2-Effet de phosphates sur la dégradation de 4-NP par le procédé</i>	
<i>UV/H₂O₂</i>	123
IV-5- Conclusion	125
Conclusion générale	128
Références bibliographiques	131
Annexes	138

LISTE DES FIGURES

Chapitre I: synthèse bibliographique

Figure I-1: Structure chimique du 4-nitrophénol.....	25
Figure I-2: Dégradation du 4-NP par le procédé d'ozonation.....	37
Figure I-3: Mécanisme de réaction de Fenton proposé par Kremer (1999).....	39
Figure I-4: Séquence de réactions d'hydrolyse des ions Fe^{3+}	42
Figure I-5: Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur (TiO_2).....	49
Figure I-6: Procédé d'oxydation électrocatalytique du 4-Nitrophénol.....	52
Figure I-7: Schéma du mécanisme réactionnel de la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé photo-électro-Fenton.....	53
Figure I-8: Le processus réactionnel proposé pour la dégradation du p-Nitrophénol.....	54
Figure I-9: La bulle de cavitation acoustique.....	56
Figure I-10: Mécanisme réactionnel de la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé de microonde.....	58
Figure I-11: Minéralisation du p-NP par les rayons γ dans une solution aqueuse.....	59
<i>Chapitre II: procédés expérimentaux et méthodes d'analyse</i>	
Figure II-1: Structure cristallographique de l'anatase.....	70
Figure II-2: photo du réacteur utilisé.....	72
Figure II-3: spectre d'absorption du p-NP dans une solution aqueuse.....	73
<i>Chapitre III: Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée</i>	
Figure III-1: Courbe d'étalonnage de 4-NP.....	77
Figure III-2: Effet du rapport R ($H_2O_2/4-NP$) sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton.....	79
Figure III-3: Effet de pH_i sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton.....	80
Figure III-4: Effet de $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton.....	81
Figure III-5: Effet de l'acide utilisé pour fixer le pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé Fe^{2+}/H_2O_2	82
Figure III-6: Effet de $[4-NP]$ sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton....	84
Figure III-7: Effet de pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV seul.....	85
Figure III-8: Effet de $[4-NP]$ sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV seul...86	
Figure III-9 : Effet du rapport R ($H_2O_2/4-NP$) sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé de UV/ H_2O_2	88
Figure III-10: Exploitation cinétique de l'effet de R sur la dégradation du 4-NP par le procédé de UV/ H_2O_2	89

Figure III-11: Effet de pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé de UV/H ₂ O ₂	90
Figure III-12: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé de UV/H ₂ O ₂	92
Figure III-13: Exploitation cinétique de l'effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-NP par le procédé de UV/H ₂ O ₂	93
Figure III-14: Effet de pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé de UV/Fe ²⁺	94
Figure III-15: Effet de [Fe ²⁺] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe ²⁺	95
Figure III-16: Exploitation cinétique de l'effet de [Fe ²⁺] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/Fe ²⁺	96
Figure III-17: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe ²⁺	97
Figure III-18: Exploitation cinétique de l'effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/Fe ²⁺	98
Figure III-19: Effet du rapport R (H ₂ O ₂ /4-NP) sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	99
Figure III-20: Effet de [Fe ²⁺] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	100
Figure III-21: Effet de pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	102
Figure III-22: Effet de l'acide utilisé pour fixer le pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	103
Figure III-23: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé de UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	104
Figure III-24: Effet de [TiO ₂] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/TiO ₂	106
Figure III-25: Effet de [TiO ₂] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV solaire/TiO ₂	107
Figure III-26: Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée (UV seul, UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ , UV/H ₂ O ₂ , UV/TiO ₂ , UV solaire/TiO ₂).....	109
<i>Chapitre IV : Effet de différents sels sur la dégradation du 4-Nitrophénol</i>	
Figure IV-1: Effet de [NaHCO ₃] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul.....	113

Figure IV-2: Exploitation cinétique de l'effet de $[\text{NaHCO}_3]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul.....	113
Figure IV-3: Effet de $[\text{NaHCO}_3]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2	115
Figure IV-4: Exploitation cinétique de l'effet de $[\text{NaHCO}_3]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2	116
Figure IV-5: Effet de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul.....	117
Figure IV-6: Effet de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé d'UV/ H_2O_2	118
Figure IV-7: Effet de $[\text{NaCl}]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul.....	119
Figure IV-8: Effet de $[\text{NaCl}]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2	120
Figure IV-9: Exploitation cinétique de l'effet de $[\text{NaCl}]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2	121
Figure IV-10: Effet des phosphates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul....	123
Figure IV-11: Effet des phosphates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2 ...	124
Figure IV-12: Exploitation cinétique de l'effet des phosphates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2	124

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I: synthèse bibliographique

Tableau I-1 : les nitrophénols les plus communs; leurs utilisations et leurs origines.....	23
Tableau I-2 : les voies d'exposition possibles par le 4-NP et leurs conséquences sur la santé.....	26
Tableau I-3 : Précautions à prendre contre la toxicité du p-NP.....	27
Tableau I-4 : Les principaux avantages et inconvénients des POA.....	29
Tableau I-5 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques.....	30
Tableau I-6 : Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieu aqueuse sur les composés organiques aliphatiques et aromatiques.....	32
Tableau I-7 : Réactions de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ (par des ions minéraux) et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.....	33
Tableau I-8 : Mécanisme réactionnel et constantes de décomposition de H_2O_2 catalysée par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$	40
Tableau I-9 : Spéciation du fer (II) et fer (III) en fonction du pH.....	43
Tableau I-10 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée.....	63

Chapitre II: procédés expérimentaux et méthodes d'analyse

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés et leurs fournisseurs.....	68
Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques du 4-Nitrophénol.....	69
Tableau II-3 : Paramètres cristallins de structure d'anatase du TiO_2	70
Tableau II-4 : Propriétés physiques de dioxyde de Titane utilisé.....	70

Chapitre III: Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Tableau III-1 : Effet du rapport R sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé Fenton.....	78
Tableau III-2 : Effet de $[\text{Fe}^{2+}]$ sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé Fenton.....	81
Tableau III-3 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement du 4-NP par le procédé Fenton en fonction de l'acide utilisé pour l'ajustement de pH.....	82
Tableau III-4 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé Fenton en fonction de [4-NP].....	83
Tableau III-5 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement du 4-NP par le procédé d'UV en fonction du pH.....	85
Tableau III-6 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé d'UV en fonction de [4-NP].....	86

Tableau III-7: les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/H ₂ O ₂ en fonction de R (H ₂ O ₂ /4-NP).....	87
Tableau III-8: Constantes de vitesse de la dégradation (k _{app}) de 4-NP par le procédé d'UV/H ₂ O ₂ en fonction de R.....	89
Tableau III-9: les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/H ₂ O ₂ en fonction de pH.....	90
Tableau III-10: les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/H ₂ O ₂ en fonction de [4-NP].....	91
Tableau III-11: Constantes de vitesse de la dégradation (k _{app}) de 4-NP par le procédé UV/H ₂ O ₂ en fonction de [4-NP].....	93
Tableau III-12: les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/ Fe ²⁺ en fonction de pH.....	94
Tableau III-13: les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/ Fe ²⁺ en fonction de [Fe ²⁺].....	95
Tableau III-14: Constantes de vitesse de la dégradation (k _{app}) de 4-NP par le procédé d'UV/Fe ²⁺ en fonction de [Fe ²⁺].....	96
Tableau III-15: les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/ Fe ²⁺ en fonction de [4-NP].....	97
Tableau III-16: Constantes de vitesse de la dégradation (k _{app}) de 4-NP par le procédé d' UV/ Fe ²⁺ en fonction de [4-NP].....	98
Tableau III-17: les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ en fonction de R (H ₂ O ₂ /4-NP).....	99
Tableau III-18: les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ en fonction de [Fe ²⁺].....	100
Tableau III-19: les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ en fonction de pH.....	101
Tableau III-20: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé photo-Fenton en fonction de l'acide utilisé pour l'ajustement de pH.....	102
Tableau III-21: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé photo-Fenton en fonction de [4-NP].....	104
Tableau III-22: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé d'UV/TiO ₂ en fonction de [TiO ₂].....	105
Tableau III-23: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé d'UV _{solaire} /TiO ₂ en fonction de [TiO ₂].....	107

Tableau III-24: Comparaison des rendements de dégradation et des taux d'abattement du 4-NP entre les procédés d'oxydation avancée (UV seul, UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ , UV/H ₂ O ₂ , UV/TiO ₂ , UV _{solaire} /TiO ₂).....	108
<i>Chapitre IV : Effet de différents sels sur la dégradation du 4-Nitrophénol</i>	
Tableau IV-1: Effet de [NaHCO ₃] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV seul.....	112
Tableau IV-2: Constantes de vitesse de la dégradation (k _{app}) de 4-NP par le procédé UV seul en fonction de [NaHCO ₃].....	114
Tableau IV-3: Effet de [NaHCO ₃] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé UV/H ₂ O ₂	115
Tableau IV-4: Constantes de vitesse de la dégradation (k _{app}) de 4-NP par le procédé d'UV/H ₂ O ₂ en fonction de [NaHCO ₃].....	116
Tableau IV-5: Effet de [Na ₂ SO ₄] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé d'UV seul.....	117
Tableau IV-6: Effet de [Na ₂ SO ₄] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV/H ₂ O ₂	118
Tableau IV-7: Effet de [NaCl] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV seul.....	119
Tableau IV-8: Effet de [NaCl] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV/H ₂ O ₂	120
Tableau IV-9: Constantes de vitesse de la dégradation (k _{app}) de 4-NP par le procédé UV/H ₂ O ₂ en fonction de [NaCl].....	121
Tableau IV-10: Effet des phosphates sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV seul.....	122
Tableau IV-11: Effet des phosphates sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV/H ₂ O ₂	123
Tableau IV-12: Constantes de vitesse de la dégradation (k _{app}) de 4-NP par le procédé UV/H ₂ O ₂ en fonction de la concentration des phosphates.....	125

***LISTE DES
ABREVIATIONS***

4-NP : 4-Nitrophénol.
p-NP : para-Nitrophénol.
POA : Procédés d'oxydation avancée.
CNAs : Composés nitroaromatiques.
UV_{solaire} : Ultraviolet naturel solaire.
UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.
UV-Vis : Ultraviolet- Visible.
A : Absorbance.
A₀ : Absorbance à l'instant $t = 0$.
C : Concentration du 4-Nitrophénol à l'instant t .
C₀ : Concentration initiale du 4-Nitrophénol.
I₀ : Intensité de la lumière monochromatique incidente.
l : Longueur du chemin optique.
 ϵ : Coefficient d'extinction molaire.
P₀ : Puissance de la lumière monochromatique incidente.
 λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).
DO : Densité optique.
E_g : Energie de gap.
h : Constante de Planck ($J \cdot s^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$).
h⁺ : Trou positif.
DCO : Demande Chimique en Oxygène.
DCO₀ : Demande Chimique en Oxygène à l'instant $t = 0$.
HPLC : Chromatographie Liquide à Haute Performance.
mn : Minute.
pH_i : Potentiel d'hydrogène initial.
k : Constante de vitesse d'oxydation.
k_{app} : Constante de vitesse apparente, elle est exprimée en (mn^{-1}).
R : Rapport de $[H_2O_2] / [4NP]$.
R : Radical organique.
S : Substrat organique à dégrader.
s : Seconde.
T : Température.

T_i : Température initiale.

t : Temps de dégradation exprimé en mn.

V : Volume exprimé en mL.

v : Vitesse de la dégradation exprimée en mn⁻¹.

Φ : Rendement quantique.

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

L'idée d'une dégradation de l'environnement dans lequel vivent les êtres humains sur la terre est devenue largement majoritaire à la fin du XX^{ème} siècle. Plus qu'une idée, les faits démontrent que l'évolution de l'environnement est représentative d'une dégradation de l'habitat, imputable à l'activité humaine.

Les impacts de l'homme sur l'environnement sont liés à plusieurs facteurs, dont ceux évoqués le plus souvent sont la démographie et le développement économique. En effet, le lien entre la population et la pollution est évident : les impacts humains locaux sont proportionnels au nombre d'habitants d'une région, et il en est de même pour le nombre d'habitants sur la Terre. Mais la démographie n'est pas le seul facteur qui intervient dans cette équation. Le niveau de développement économique, les habitudes de vie, le climat et toute une multitude de facteurs, jouent un rôle très important dans les impacts sur l'environnement, ce qui amène de nombreux spécialistes à relativiser le rôle de la démographie et de la surpopulation dans les problèmes environnementaux.

Une des conséquences de l'impact humain sur ce qui l'entoure est la pollution des eaux issue de l'agriculture et de certaines industries (teintures, produits pharmaceutiques, etc...). Forte consommatrice de produits chimiques, l'agriculture a un impact considérable sur les milieux aquatiques. L'usage de pesticides, produits extrêmement nocifs aux êtres vivants, entraîne une dissémination de ces substances dans des milieux aquatiques, souterrains ou de surface, et provoque la mort de certaines espèces animales. Les nitrates et les phosphates, contenus en fortes quantités dans les engrais, entraînent des problèmes d'eutrophisation. Le fort développement de bactéries ou d'algues de surface, qui trouvent dans les nitrates et les phosphates les éléments nécessaires à leur développement, entraîne un manque d'oxygène dissous dans l'eau, ce qui conduit au final à la destruction de toute vie animale ou végétale en dessous de la surface.

Les pesticides ainsi que les teintures et les produits pharmaceutiques contiennent aussi des produits organiques très dangereux qui rentrent dans leur fabrication ou qu'ils se forment après leur dégradation telle que le 4-nitrophénol.

L'Agence de Protection Environnementale des Etats Unis (USEPA) a classé le para-Nitrophénol dans la première classe des produits dangereux, il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. De plus il est soluble, stable dans l'eau donc il peut affecter les sols. Le 4-NP a un effet nuisible sur la santé publique; il est mutagène et cancérigène et il s'accumule dans la chaîne alimentaire.

Ces vingt dernières années beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à L'émergence de nouveaux procédés de traitement ; parmi lesquels, les Procédés

Introduction générale

d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante, en effet, ils s'avèrent très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants en CO_2 , H_2O et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , etc...

L'objectif de cette étude est d'appliquer les procédés d'oxydation avancée à savoir, le Fenton, le photo-Fenton, photolyse (UV), photolyse de H_2O_2 , la photocatalyse homogène et hétérogène à la dégradation du 4-Nitrophénol.

Ce mémoire est ainsi consacré aux résultats obtenus de l'élimination de 4-NP, par les POA, en solution aqueuse. Il se compose de quatre chapitres, à travers lesquelles, nous présenterons d'abord, au premier chapitre, une synthèse bibliographique, subdivisée en deux grandes parties, en l'occurrence:

I : un aperçu sur le 4-NP ainsi que son utilisation, son impact sur l'environnement.

II : une revue sur les Procédés d'Oxydation Avancée; les différents types de POA, les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles, les réactions prépondérantes intervenants dans chaque procédé, et les paramètres influençant leur rendement notamment la concentration, la nature du milieu, le pH et le rapport de $\text{H}_2\text{O}_2/4\text{-NP}$ ainsi que les réactions parasites pouvant affecter ces techniques.

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

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats de la dégradation du 4-Nitrophénol par les différents procédés (Fenton, Photo-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV/Fe^{2+} et UV seul), et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation du p-NP, citons le pH du milieu, la concentration initiale de l'oxydant, et de polluant ainsi que la détermination des conditions optimales de minéralisation.

En dernier chapitre, une étude comparative entre les différents procédés d'oxydation avancée et l'effet des sels sur la dégradation du 4-NP seront étudiés.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

I-a) Etude bibliographique sur le 4-Nitrophénol

I-a-1- Introduction

Les composés nitroaromatiques (CNAs) sont largement distribués dans l'environnement dû à leur utilisation étendue comme herbicides, fongicides, insecticides, explosifs, et précurseurs pour des colorants et des plastifiants.[1] Les CNAs peuvent provoquer l'écotoxicité, mutagénicité, carcinogène, immunotoxicité, toxicité reproductrice et tumeurs de l'appareil urinaire. [2, 3]

Plusieurs nitroaromatiques sont bioactifs pour produire des carcinogènes et des promutagènes une fois métabolisé dans le foie et/ou dans l'intestin par la flore microbienne. [4] Habituellement, ils sont mal dégradés dans les systèmes de traitement biologiques conventionnels, mais peuvent l'être par adsorption sur le charbon actif. [5]

Parmi les mononitrophenols, le para-nitrophénol (p-NP, aussi connu sous le nom de 4-nitrophénol ou 4-NP), est le plus commun et le plus important polluant de l'environnement (en termes de quantités construites).

I-a-2-Les nitrophénols

I-a-2-1-Généralités

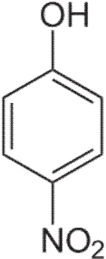
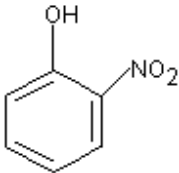
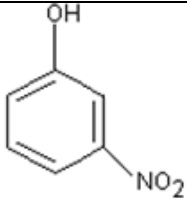
Les nitrophénols sont des composés nitroaromatiques nocifs. Ils peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques. L'exposition aux nitrophénols peut causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques.

La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le sol et les eaux souterraines pendant les mois d'hiver, qui peuvent endommager le développement des plantes pendant le printemps. Une voie alternative de transformation des nitrophénols dissouts dans les eaux de surface est représentée par les processus photochimiques, parmi eux la photolyse. [6]

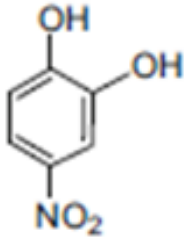
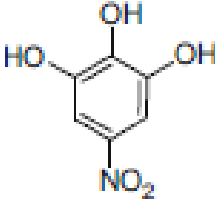
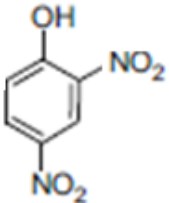
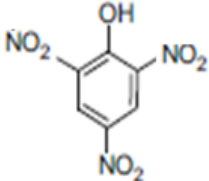
Chapitre I : synthèse bibliographique

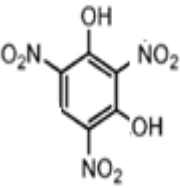
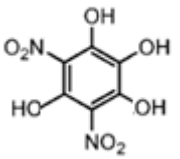
I-a-2-2-Quelques exemples des nitrophenols monocycliques : le tableau I-1 représente les nitrophenols les plus utilisés.

Tableau I-1: Les nitrophenols les plus communs; leurs utilisations et leurs origines.

Noms des composés	Formule brute	Structure chimique	Origines, Caractéristiques et Utilisations	Références
para-nitrophenol (4-Nitrophenol)	$C_6H_5NO_3$		-Il rentre dans la fabrication des herbicides, fongicides, insecticides, matières explosives, teintures. -Résulte aussi de la dégradation des produits pharmaceutiques et des résines.	[7]
Orthonitrophenol (2-Nitrophenol)	$C_6H_5NO_3$		-Il rentre dans la synthèse des colorants, des produits photochimiques, des pesticides, des préservatifs de bois, des explosifs et des traitements de cuir.	[5]
Métanitrophenol (3-Nitrophenol)	$C_6H_5NO_3$		-Résulte de la dégradation biologique des composés nitroaromatiques.	[8]

Chapitre I : synthèse bibliographique

<p>p-Nitrocatechol 4-Nitrocatechol</p>	<p>$C_6H_5NO_4$</p>		<p>-Produit secondaire de la dégradation des nitrophénols et principalement du p-NP.</p>	<p>[9, 10]</p>
<p>5-nitropyrogallol</p>	<p>$C_6H_5NO_5$</p>		<p>-Produit intermédiaire de la dégradation des nitrophénols.</p>	<p>[9, 10]</p>
<p>2,4- dinitrophénol (2,4-DNP)</p>	<p>$C_6H_4N_2O_5$</p>		<p>-Rentre dans la fabrication des pesticides et des teintures.</p> <p>-Le plus dangereux et le plus toxique par rapport aux autres nitrophénols.</p> <p>-Sa teneur permise dans l'eau est de l'ordre de quelques $\mu\text{g/L}$.</p>	<p>[6, 11]</p>
<p>2,4,6-trinitrophénol (acide picrique)</p>	<p>$C_6H_3N_3O_7$</p>		<p>-Produit intermédiaire de la dégradation des nitrophénols.</p>	<p>[12]</p>

2,4,6-trinitroresorcinol (acide styphnique)	$C_6H_3N_3O_8$		-Produit intermédiaire de la dégradation des nitrophénols.	[13]
1,2,3,4-tetrahydroxy-4,6-dinitrobenzène	$C_6H_4N_2O_8$		-Résulte de la dégradation du 4,6-o-dinitrocresol (DNOC).	[14]

I-a-3-Le para-nitrophénol

I-a-3-1-Généralités

Le 4-Nitrophénol (4-NP) aussi appelé *p*-nitrophénol (pNP) est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzylique. Sa formule moléculaire est $C_6H_5NO_3$ (figure I-1).

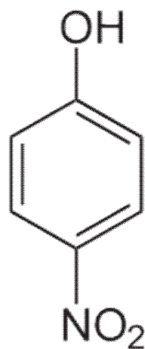


Figure I-1: Structure chimique du 4-nitrophénol.

Le 4-Nitrophénol est un solide très stable d'odeur caractéristique. Il apparaît sous forme de cristaux jaunes pâles.

Chapitre I : synthèse bibliographique

I-a-3-2-Utilisation

Le 4-NP rentre dans la fabrication des teintures, des textiles comme Il sert de précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, d'indicateur et de matière première pour les pesticides (comme le parathion et le méthyl –parathion). Il est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation des produits pharmaceutiques (exemple: paracétamol). Dans la synthèse de peptides, les esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénol peuvent servir d'activants. [7, 14]

I-a-3-3-Toxicité

Le p-NP peut atteindre l'être humain, comme produit hydrolytique, pendant la dégradation de plusieurs pesticides. [2]

Le 4-Nitrophénol, le phénol et l'aniline sont les polluants communs trouvés en particulier dans les effluents des pesticides, des produits pharmaceutiques, des substances pétrochimiques et d'autres industries. En raison de leur toxicité et leur réactivité, la présence des composés de phénol dans l'environnement a suscité une grande préoccupation. [15,16]

Dans le sol, le destin des pesticides est régi par la conservation, la transformation, les procédés de transport, et l'interaction de ces processus. En raison de la contamination agricole et industrielle des eaux souterraines par les produits chimiques organiques, l'attention accrue a été prêtée à ces facteurs influençant la réactivité et la mobilité des composés organiques par des sols. [17,18]

*Effets sur la santé : Le tableau I-2 résume les principaux effets du 4-NP sur la santé.

Tableau I-2 : les voies d'exposition possibles par le 4-NP et leurs conséquences sur la santé.

Voies d'exposition probables	Conséquences
-Contact avec les yeux	-Provoque des brûlures aux yeux. La blessure peut être permanente.
-Contact avec la peau	-Brûlure de la peau. La blessure peut être permanente. Peut être nocif si absorbé
-Inhalation	-Peut être nocif si inhalé.
-Ingestion	-Peut être nocif si avalé.

Chapitre I : synthèse bibliographique

<p>-Organes/systèmes ciblés</p>	<p>-Cette substance entraînera très probablement des changements dans les cellules sanguines, diminuant le pouvoir oxyphorique du sang. Cet état est appelé méthémoglobinémie. À mesure que ce problème évolue, le manque d'oxygène augmente (une cyanose se produit), ce qui cause des maux de tête, une faiblesse, une irritabilité, une somnolence, un essoufflement et une perte de connaissance. L'apparition de la méthémoglobinémie peut être retardée de six à douze heures au maximum après exposition.</p>
---------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

I-a-3-4- Précautions

*Précautions personnelles:

Il existe certains points qu'on doit prendre en considération lors de l'utilisation de ce produit dangereux (tableau I-3).

Tableau I-3: Précautions à prendre contre la toxicité du p-NP.

Type de protection	Les précautions à prendre
Protection des yeux	<ul style="list-style-type: none"> -Porter des lunettes de protection chimique. -Prévoir un bain oculaire à proximité de tout endroit où un contact avec les yeux est possible.
Protection des mains	<ul style="list-style-type: none"> -Prendre toutes les précautions en vue d'éviter tout contact avec la peau. -Porter des gants résistants aux produits chimiques.
Protection du corps	<ul style="list-style-type: none"> -Porter un vêtement de protection approprié. -S'il y a risque d'éclaboussures, porter des vêtements de protection. -Rincer rapidement la peau contaminée. -Laver les vêtements contaminés et nettoyer l'équipement de protection avant de les utiliser de nouveau.

Chapitre I : synthèse bibliographique

	-Prévoir une douche de sécurité à proximité de tout endroit où un contact avec la peau est possible.
Protection respiratoire	-Éviter de respirer la vapeur -Utiliser un équipement de protection respiratoire approuvé (masque complet recommandé) si la limite d'exposition est dépassée. -Respecter les limites d'utilisation de l'appareil respiratoire données par le fabricant
Aération	-Assurer une ventilation naturelle ou mécanique afin de minimiser l'exposition. Si possible utiliser une ventilation locale par air aspiré aux sources de contamination de l'air.

*Précautions environnementales: tout ce qu'on peut faire est d'éviter la contamination des égouts et des cours d'eau comme premier pas. [19]

I-b-Les procédés d'oxydation avancée

I-b-1-Généralités

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$), à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des $\text{OH}\cdot$. [20]

Les radicaux libres $\text{HO}_2\cdot$ et leur base conjuguée $\text{O}_2\cdot^-$ sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres.

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

- 1- Les procédés d'oxydation homogène : les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Chapitre I : synthèse bibliographique

- 2- La photolyse homogène UV : des procédés employant la photolyse UV de H₂O₂ et /ou O₃ en solution homogène pour générer les radicaux HO[•].
- 3- La photolyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photochimiques à la surface d'un semi-conducteur tel que TiO₂.
- 4- La radiolyse : des espèces HO[•], H[•], e⁻_{aq} sont générés par irradiation de forte énergie (rayons γ) des solutions à traiter.
- 5- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (électro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau). [21]

Le tableau I-4 présente les différents avantages et inconvénients des POA.

Tableau I-4: Les principaux avantages et inconvénients des POA.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Production in situ de radicaux réactifs • Pas ou peu de produits chimiques utilisés <ul style="list-style-type: none"> • Minéralisation des polluants • Pas de production de boues • Dégradation rapide 	<ul style="list-style-type: none"> • Procédés émergents • Problèmes économiques • Contraintes techniques • Non adapté au traitement de grands volumes

Les POA sont utilisés :

- 1- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- 2- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- 3- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO₅/DCO).
- 4- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L).

I-b-2-Le radical hydroxyle (HO[•])

I-b-2-1-Généralités

L'objectif de la plupart des POA est la production des radicaux hydroxyles dans l'eau, par exemple le radical [•]OH est capable d'oxyder les composés organiques à une vitesse 10⁹ plus grande que celle de l'ozone. [22]

Les radicaux hydroxyles sont formés par clivage d'une liaison (équation 1).

Chapitre I : synthèse bibliographique



Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (tableau I-5) car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- ne pas induire de pollution secondaire
- non toxiques
- non corrosifs pour les équipements
- être le plus rentable possible
- être relativement simple à manipuler

Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant (réaction 2) : c'est l'espèce ayant le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor (tableau I-5). Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux.



Tableau I-5: Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques.

Oxydant	Pouvoir oxydant, $E^\circ(\text{NHE}), \text{V}$
$2\text{OF}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{HF}$	3,29
$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,70
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	1,23

I-b-2-2-Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives à durée de vie très courte. Ils sont également peu ou pas sélectifs. Leur réaction avec la matière organique (substrat S) constitue l'étape d'amorçage de la dégradation oxydante (réaction 3)



Le tableau I-6 montre que ces réactions sont très rapides : les constantes de vitesse sont très élevées. En particulier, les réactions d'addition sur les aromatiques ont lieu avec des vitesses de réaction de l'ordre de $10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, à la limite de la vitesse de diffusion des molécules

organiques en milieu aqueux. Les radicaux hydroxyles réagissent sur les substances selon trois types de réaction :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène (réactions de déshydrogénation)
- Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (réaction d'hydrogénation)
- Transfert d'électron (réaction d'oxydoréduction). [24]

Le temps de demi-vie des radicaux HO[•] est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau. [25]

I-b-2-3-Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles

L'étape initiale de réaction du radical [•]OH sur les composés organiques conduit à la formation de radicaux R[•]. [21] Cette réaction est ensuite suivie par une série de réactions avant d'arriver à la minéralisation du polluant organique.

Plusieurs facteurs peuvent affecter la concentration des radicaux hydroxyles tels que le pH, la température, la présence des ions, le type de polluants, la présence des autres espèces concurrentes tels que les bicarbonates. [23]

La vitesse de l'étape initiale (celle de la réaction 3 entre les radicaux [•]OH et le substrat S) est décrite par une loi cinétique d'ordre 2 (équation 4) :

$$V = -d[S]/dt = -d[{}^{\bullet}\text{OH}]/dt = k [S] [{}^{\bullet}\text{OH}] \quad [22] \quad (4)$$

La constante cinétique (k) est généralement comprise entre 10⁷ et 10¹⁰ L mol⁻¹s⁻¹ en solution aqueuse. Elle dépend essentiellement de la nature du composé organique impliqué (influence de la structure aliphatique, aromatique, saturée ou insaturée, présence éventuelle de groupements activant (-NH₂, -OH) ou désactivant (-CN, -COOH). Le tableau I-6 met en évidence l'effet du groupement fonctionnel -R dans le cas des dérivés aliphatiques.

Dans le cas des substrats aromatiques, les constantes de vitesse ont des valeurs de l'ordre de 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹.

Chapitre I : synthèse bibliographique

Tableau I-6: Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieu aqueux sur les composés organiques aliphatiques et aromatiques.

Composés aliphatiques				
Composés aliphatiques			$k_{OH} \times 10^{-8} (M^{-1}s^{-1})$	
Acide formique			1,3	
Ion formate			3,2	
Acide acétique			0,2	
Ion acétate			0,85	
Acide oxalique			0,014	
Ion oxalate			0,077	
Acide glycolique			6,0	
Ion glycolate			8,6	
Acide maléique			>10	
Ethanol			19	
Acéthaldéhyde			73	
1,1,2-trichloroethane			1,3	
1,2-dichloropropane			3,8	
Composés aromatiques mono et polysubstitués				
Composés monosubstitués	Substituant	$k_{OH} \times 10^{-9} (M^{-1}s^{-1})$	Composés aromatiques polysubstitués	$k_{OH} \times 10^{-9} (M^{-1}s^{-1})$
Benzène	-H	07,8	Phthalates	4,0
Phénol	-OH	14,0	Trichlorobenzène	4,0
Aniline	-NH ₂	15,0	Dichlorobenzene	5,0
Anisole	-OCH ₃	05,4	Hydrocarbures aromatiques	1,0
Toluène	-CH ₃	03,0	Pololycycliques	
Ethylbenzène	-CH ₂ CH ₃	07,5	Pentachlorophenol	4,0
Acide benzoïque	-COOH	04,3		
Ion benzoate	-COO-	05,9		

Chapitre I : synthèse bibliographique

Benzaldéhyde	-CHO	04,4		
Acétophénone	-C(O)CH ₃	05,9		
Nitrobenzène	-NO ₂	03,9		
Benzamide	-CONH ₂	03,4		
Chlorobenzène	-Cl	05,5		
fluorobenzène	-F	10,0		

On peut déduire des valeurs des constantes cinétiques que :

- La constante de vitesse k est plus faible pour les composés aliphatiques que pour les composés aromatiques pour les quels les radicaux $\cdot\text{OH}$ ont plus d'affinité.
- Les radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements activant ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2\dots$) que sur ceux présentant des groupements désactivant ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}\dots$).
- Les radicaux réagissent plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les polysubstitués.
- Les $\cdot\text{OH}$ ont une faible réactivité vis-à-vis des composés aliphatiques tels que les acides carboxyliques. [22]

I-b-3-Les réactions indésirables (secondaires)

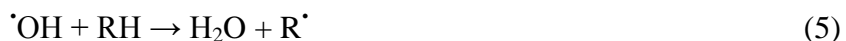
Au cours de la dégradation des polluants organiques des réactions parasites peuvent entrer en compétition avec l'oxydation des substrats et vont provoquer une diminution de l'efficacité du traitement ainsi qu'une conséquence négative sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation (tableau I-7).

Tableau I-7: Réactions de compétition impliquants la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ (par des ions minéraux) et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.

Réactions	k (L. mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Références
$\text{HO}\cdot + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HO}^- + \text{CO}_3^{\cdot-}$	$3,9 \times 10^8$	[24]
$\text{HCO}_3^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$8,5 \times 10^6$	[20, 24, 26]
$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$	[20, 25, 27]
$\text{HO}\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}^- + \text{Fe}^{3+}$	$3,2 \times 10^8$	[27]
$\text{Cl}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HOCl}^-$		[25]
$\text{HOCl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O}$		[25]
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^{\cdot-}$	$7,5 \times 10^9$	[20]

I-b-4-Mécanismes de dégradation

La réaction des radicaux hydroxyles sur les substrats organiques constitue l'étape d'amorçage d'une chaîne radicalaire; elle conduit à la formation de radicaux organiques R[•] selon la réaction suivante:



Ces radicaux R[•] peuvent participer à des réactions de propagations et de terminaison, on peut citer :

- La réaction de dimérisation (favorisée en absence oxygène)



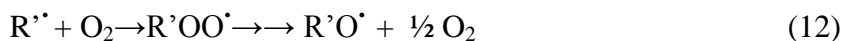
- La recombinaison avec un radical $\cdot\text{OH}$ pour former un dérivé hydroxylé



- Les réactions d'oxydo-réduction : par exemple; avec les ions Fe³⁺ et Fe²⁺ conduisant aux dérivés hydroxylés (oxydation) ou à la régénération du substrat initial (réduction).

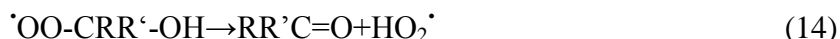


En présence d'oxygène dissous en solution, les radicaux organiques produits participent aux réactions de propagation. En effet, ils peuvent réagir avec d'autres composés organiques (10) ou avec l'oxygène dissous par une réaction biomoléculaire très rapide (11-12), avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10⁹ M⁻¹s⁻¹ pour former des radicaux peroxydes (ROO[•])[21]



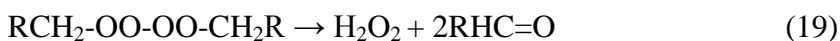
Les radicaux R[•], ROO[•] et RO[•] peuvent donner à leur tour des réactions de dismutation, en réagissant entre eux pour produire des molécules relativement stables ou avec des ions ferreux ou ferriques présents dans le milieu. Les radicaux ROO[•] sont généralement instables et se décomposent selon deux voies principales :

1- Une voie mono-moléculaire qui conduit à la libération de radicaux HO₂[•]/O₂^{•-} et à la formation de sous - produits d'oxydation ayant le même nombre d'atomes de carbone que le composé initial (réactions 13 et 14) [21]



2- Une voie bimoléculaire qui passe par la formation d'un intermédiaire tétroxyde de très courte durée de vie (voir les réactions 15 à 19) qui se décompose ensuite suivant plusieurs voies parallèles pour conduire à la formation :

- D'aldéhydes et de cétones qui possèdent le même nombre d'atomes de carbone que le composé initial (ROO·);
- De sous-produits possédant un nombre moins élevé d'atomes de carbone, par rupture de liaison carbone-carbone (alcools, cétones, aldéhydes, acides,...etc.) et/ou par élimination de O₂ ou H₂O₂.



Les intermédiaires organiques formés par la suite de la première étape d'oxydation peuvent réagir avec les radicaux ·OH et O₂· avec un processus global conduisant à la minéralisation avec comme produits finaux : CO₂, H₂O et acides inorganiques si le composé du départ contient des hétéroatomes. [21]

I-b-4-1-Mécanisme de minéralisation des composés organiques aromatiques

La cinétique et le mécanisme de réaction du radical ·OH avec les composés aromatiques sont maintenant bien connus ; la première étape est une addition électrophile très rapide (10⁹-10¹⁰ M⁻¹s⁻¹) du radical cyclohexadiényle.

En présence d'oxygène moléculaire, ce radical est oxydé en un dérivé monohydroxylé du substrat de départ. Ce dérivé, étant aussi, sinon plus réactif que le substrat de départ (addition d'un groupement activant -OH), est attaqué à son tour par des radicaux hydroxyles. Les étapes successives d'addition des ·OH et d'oxydation par O₂ conduisent à la formation des dérivés polyhydroxylés ou quinoniques qui subissent eux-mêmes, sous l'action d'O₂, une réaction d'ouverture du cycle aromatique déstabilisé.

Il en résulte la formation d'acides carboxyliques qui sont ensuite minéralisés sous l'action oxydante des $\cdot\text{OH}/\text{O}_2$, mais avec des vitesses de réaction plus faibles par rapport aux aromatiques.

I-b-5-Les différents procédés d'oxydation avancée

I-b-5-1-Procédés d'ozonation : qui peut être seul (Ozonation (O_3)) ou couplé à d'autres procédés (Peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$); etc...).

I-b-5-1-1-Ozonation(O_3)

L'ozone est produit dans des générateurs d'ozone par le biais de décharges électriques dans de l'air purifié et séché, ou directement dans de l'oxygène industriel.

L'ozone se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (20) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (21). En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (22).



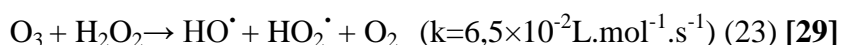
L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres.

Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la limitation de la solubilité de O_3 dans l'eau: environ 0,1 mM à 293K et son transfert de masse est un facteur limitant. [28]

I-b-5-1-2-Peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

C'est dans l'objectif d'améliorer le procédé d'ozonation et d'augmenter son rendement que le procédé de peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) est apparu.

Les espèces oxydantes principales de la peroxonation sont les radicaux $\cdot\text{OH}$, ils sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (réaction 23).



L'efficacité de ce procédé est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les $\cdot OH$ et le type de polluant. En revanche, l'ozonation et la peroxydation présentent l'avantage par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent. [22]

I-b-5-1-2-1-Utilisation de l'ozone pour la dégradation des nitrophénols

La dégradation des nitrophénols, en particulier le 4-nitrophénol (4-NP) ont fait l'objet de plusieurs études ces dernières décennies : (Adams et al ,1997), [30] (Masschelein et Goossens ,1984), [31] (Beltran et al ,1992), [32] (Oturant et al ,2000), [33] (Guiza et al ,2004), [34], (Hsu et al ,2004), [35] (Shi et al ,2005), [36] etc...

Le schéma réactionnel de la dégradation du 4-NP par le procédé d'ozonation a été établi par YU (2001); [37] où il ya deux chemins réactionnels possibles:

- Le 4-NP se décompose pour donner le 4-nitrocatechol et le catéchol qui vont donner par la suite des acides volatiles.
- La formation de l'hydroquinone et de la quinone.

Par la suite M. Kuosa et al (2009) [38, 39] ont proposé le mécanisme réactionnel suivant pour la dégradation du 4-NP par le procédé d'ozone (figure I-2).

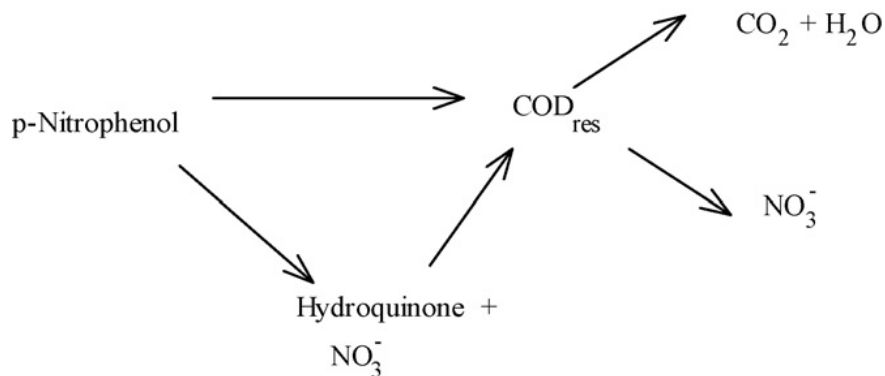


Figure I-2: Dégradation du 4-NP par le procédé d'ozonation. [38, 39]

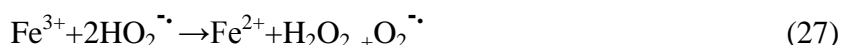
I-b-5-2-Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

I-b-5-2-1-Généralités

En 1894, Henry. J. FENTON a publié son projet concernant l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence d'ions ferreux. Il a constaté une

augmentation significative du pouvoir oxydant de H_2O_2 . Les travaux suivants ont montré que le mélange ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) nommé « réactif de Fenton », est un oxydant puissant pour une large variété de composés organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et des aromatiques polycycliques.[21]

En 1934, Harber et Weiss avaient constaté que l'oxydant actif généré par la réaction de Fenton est le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ selon une série de réactions: [23]

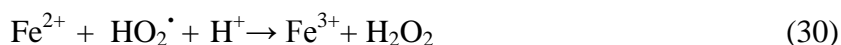


La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, et en particulier dans le traitement des eaux usées, n'a été abordée que dans les 20 dernières années.

I-b-5-2-2-Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse

a)- $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$:

La réaction spontanée entre Fe^{2+} et H_2O_2 dans une solution aqueuse et acide passe par l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} , en mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) (équation 24). Elle peut être suivie par plusieurs réactions (25, 28-31).



Cette série de réactions présente seulement les réactions majoritaires dans le procédé Fenton où le fer joue le rôle d'un catalyseur, sans prendre en considération les produits intermédiaires qui sont principalement des espèces binucléaires $[\text{FeOFe}]^{5+}$ (voir la figure I-3).

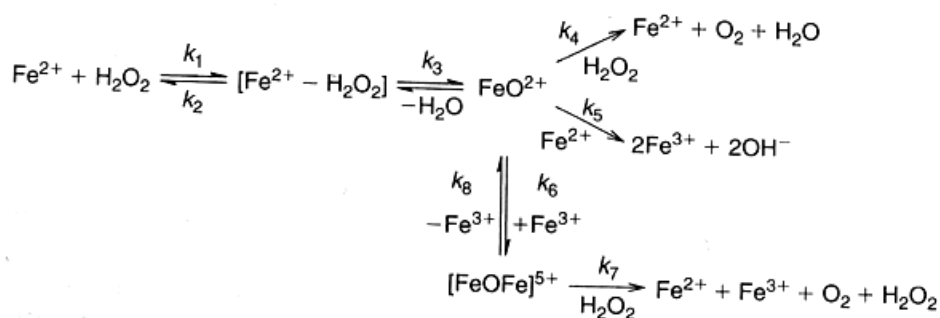


Figure I-3: Mécanisme de réaction de Fenton proposé par Kremer (1999). [24]

b)- $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$:

Le fer peut se trouver initialement dans le procédé Fenton sous deux formes Fe^{2+} ou Fe^{3+} mais il faut connaître que la vitesse de dégradation du polluant est plus faible dans le cas de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ que celle de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Cela est dû à l'étape de réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} avant la production des $\cdot\text{OH}$. [23]

* *Mécanisme*

Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le Fe^{2+} ou Fe^{3+} peuvent être découpées en quatre types (tableau I-8)

1- L'hydrolyse de Fe^{3+} (32-37)

2- Phase d'initiation du mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} inclut la formation des complexes Fe^{3+} -hydroperoxique : $[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$, en équilibre acido-basique à $\text{pH} \leq 3$ ($K=1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (39-41) et leur décomposition moléculaire en Fe^{2+} et radicaux hydroperoxyde HO_2/O_2^- (28, 42-44). $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ se forme à partir de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ (40) qui est l'espèce dominante à $\text{pH} > 2$ à 3 (32).

3- Les étapes de propagation de chaîne

L'étape initiale de Fenton (24) passerait par la formation d'un complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ou $[\text{Fe}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ qui se décomposerait en milieu acide en $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)_5]$ puis $[\text{Fe}(\text{HO}_2)_6]$ (38).

Dans les réactions 26, 29, 45, 46 et 47 le fer oscille entre les formes Fe^{2+} et Fe^{3+} par réaction avec les radicaux $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ et O_2^- , tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction (48) et les radicaux hydroperoxydes produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (49).

4- Les réactions de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (49 à 53).

Chapitre I : synthèse bibliographique

Tableau I-8: Mécanisme réactionnel et constantes de décomposition de H₂O₂ catalysée par Fe²⁺/Fe³⁺

N°	Réaction	Constante de réaction (M ⁻¹ s ⁻¹)	Référence
Hydrolyse Fe ³⁺			
(32)	Fe ³⁺ +H ₂ O= [Fe(OH)] ²⁺ +H ⁺	3,9×10 ⁻³ (pKa=2,3)	[40]
(33)	Fe ³⁺ +2H ₂ O= [Fe(OH) ₂] ⁺ +2H ⁺	7,62×10 ⁻⁷	[41]
(34)	[Fe(OH)] ²⁺ +H ₂ O= [Fe(OH) ₂] ⁺ +H ⁺	pKa=3,6	[42]
(35)	[Fe(OH) ₂] ⁺ +H ₂ O= Fe(OH) _{3(s)} +H ⁺	pKa=7,9	[43]
(36)	2Fe ³⁺ +2H ₂ O=[Fe ₂ (OH) ₂] ⁴⁺ +2H ⁺	0,8×10 ⁻³	[22]
(37)	Fe ³⁺ +3H ₂ O=Fe(OH) ₃ +3H ⁺	1×10 ⁻¹²	[41]
Initiation			
(24)	Fe ²⁺ +H ₂ O ₂ →Fe ³⁺ +HO ⁻ +HO [•]	53	[27, 43]
(38)	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ +H ₂ O ₂ →[Fe(HO ₂)(H ₂ O) ₅] ⁺ +H ⁺ [Fe(HO ₂)(H ₂ O) ₅] ⁺ →[Fe(HO)(H ₂ O) ₅]+HO [Fe(HO)(H ₂ O) ₅] →[Fe(H ₂ O) ₆]+H ₂ O		[22]
(39)	Fe ³⁺ +3/2 H ₂ O ₂ = [Fe(OH)(HO ₂)] ⁺ +H ⁺	3,1×10 ⁻³	[44]
(40)	[Fe(OH)] ²⁺ + H ₂ O ₂ = [Fe(OH)(HO ₂)] ⁺ + H ⁺	2,0×10 ⁻⁴	[44]
(41)	Fe ³⁺ +H ₂ O ₂ → [Fe(HO ₂)] ²⁺ + H ⁺	3,1×10 ⁻³	[42]
(42)	[Fe(HO ₂)] ²⁺ → Fe ²⁺ +HO ₂ [•]	2,3×10 ⁻⁴	[42]
(43)	[Fe(OH)(HO ₂)] ⁺ → Fe ²⁺ +HO ₂ +HO ⁻	2,7×10 ⁻³	[44]
(44)	[Fe(HO ₂)] ²⁺ + [Fe(HO)] ²⁺ → 2Fe ²⁺ +O ₂ +H ₂ O	5×10 ⁷	[42]
Phase de propagation →Réactions des radicaux oxygénés			
(28)	Fe ²⁺ + HO [•] →Fe ³⁺ + HO ⁻	4×10 ⁸	[1, 27, 42]
(45)	Fe ²⁺ + HO ₂ [•] → Fe ³⁺ + HO ₂ ⁻ + H ⁺	8×10 ⁵	[42]
(46)	Fe ³⁺ + HO ₂ [•] → Fe ²⁺ + O ₂ + H ⁺	< 2×10 ³	[1, 43]
(26)	Fe ³⁺ + O ₂ ^{-•} → Fe ²⁺ + O ₂	5×10 ⁷	[1, 22]
(47)	Fe ²⁺ + O ₂ ^{-•} + H ⁺ → [Fe(HO ₂)] ²⁺	1,2×10 ⁶	[43]

Chapitre I : synthèse bibliographique

(29)	$\text{HO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^7$	[27, 42]
(48)	$\text{O}_2^\cdot + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HO}_2$	1×10^{10} (pKa=4,8)	[44]
Réactions de terminaison			
(49)	$\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \times 10^6$	[42]
(50)	$\text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{HO}^\cdot$	$9,7 \times 10^7$	[44]
(51)	$\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$0,71 \times 10^{10}$	[21]
(52)	$\text{HO}^\cdot + \text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{O}_2$	$1,01 \times 10^{10}$	[21]
(53)	$\text{HO}^\cdot + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9$	[21]

Parmi ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton (24) est intéressante pour la production des radicaux HO^\cdot .

I-b-5-2-3-Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du procédé Fenton : la taille et la conception du réacteur utilisé dans le traitement des eaux ainsi que les conditions opératoires telles que les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, acide utilisé pour ajuster le pH, température, etc...), le rapport des réactifs et le mode d'injection, influencent fortement l'efficacité du traitement.

1- Effet du pH de milieu

Le pH est un facteur très important dans les POA et principalement dans le procédé Fenton car il influence directement sur la vitesse de dégradation du polluant. Ceci est dû à la spéciation du fer car la disponibilité du métal libre dépend de ce paramètre. En absence de H_2O_2 et dans un milieu fortement acide ne contenant que des ions non complexants tels que NO_3^- , ou ClO_4^- , le Fe^{3+} se trouve sous forme d'ion ferrique hexahydraté $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ que nous présenterons par la suite par Fe^{3+} .

En fonction de la concentration totale de fer, de la nature du contre ion du sel utilisé et de la force ionique du milieu, le Fe^{3+} donne des réactions d'hydrolyse par augmentation du pH du milieu selon la séquence de réactions suivantes :

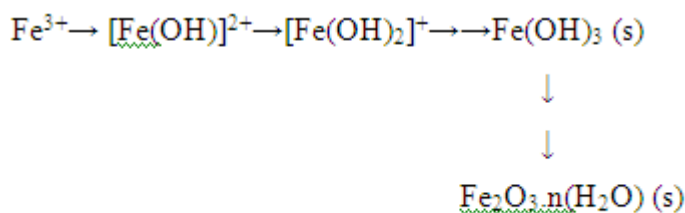


Figure I-4 : Séquence de réactions d'hydrolyse des ions Fe^{3+} .

D'après Chou et al (2001), l'efficacité de la dégradation est optimale pour des valeurs de pH comprises entre 2,8 et 4,5. [23]

2- Effet du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

La vitesse de la réaction augmente par augmentation de la concentration de H_2O_2 . Cependant le H_2O_2 réagit avec les ions Fe^{2+} non seulement pour former les $\cdot\text{OH}$ mais aussi pour les consommer (28, 29). Donc il est clair que le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ affecte les vitesses de production des $\cdot\text{OH}$ et par conséquent on doit utiliser un rapport optimal de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

3- Effet d'oxygène

La présence d'oxygène dans le milieu réactionnel provoque une diminution du rendement quantique de la production de Fe^{2+} (prévenant de la réduction de Fe^{3+}).

Bulmer et Sulzberger (1999) ont étudié ce facteur dont l'objectif est de maintenir une concentration typique d'oxygène constante d'un système naturel. [23]

Utset et al (2000) ont trouvé qu'on peut substituer le H_2O_2 par l' O_2 dans le procédé Fenton mais cette substitution ne peut être appliquée que dans des cas exceptionnels. [23]

Dans n'importe quel procédé d'oxydation avancée l'oxygène joue un rôle important dans la dégradation des polluants, en affectant les vitesses de dégradation, le type et la distribution des intermédiaires réactionnels et le niveau de la minéralisation du carbone organique. [23]

4- La concentration des ions inorganiques

La diminution de vitesse de dégradation par le procédé Fenton peut être due à la présence de certains ions comme : Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} qui consomment les radicaux hydroxyles ou forment des complexes de Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

Pignatello (1992) a trouvé que la présence des phosphates provoque une diminution de la réactivité de Fe^{3+} qui est dû à la formation des complexes du Fe^{3+} . [23]

Chapitre I : synthèse bibliographique

Des ions tels que ClO_4^- et NO_3^- n'exercent aucun effet négatif sur la réaction de Fenton. L'utilisation des acides HClO_4 ou HNO_3 pour ajuster le pH du milieu réactionnel avant le traitement peut donc augmenter l'efficacité du procédé.

5- Effet de la température

Peu de recherches ont étudié l'effet de ce paramètre important sur la dégradation des composés organiques par les procédés d'oxydation avancée. [45, 46]

I-b-5-2-4-Spéciation du Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction du pH

Le tableau ci-dessous représente les espèces prédominantes en fonction du pH du milieu réactionnel.

Tableau I-9: Spéciation du Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction du pH [21-23].

pH	Espèces prédominantes de Fe^{2+} et Fe^{3+}
pH < 2	Fe^{3+}
pH > 2, 3	$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$
pH > 5	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
pH < 6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ (K=9,5)
pH > 7	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$
pH ≥ 8	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ (s)

I-b-5-3-Procédés photochimiques

Au développement des sources lumineuses, les applications photochimiques dans la dégradation des polluants dangereux deviennent de plus en plus faisables à l'échelle commerciale. [47]

I-b-5-3-1- photodissociation directe (UV)

I-b-5-3-1-1-Généralités

Les procédés photochimiques sont largement appliqués, ceci est dû à l'effet des réactions primaires telles que: la photooxydation, photoionisation, etc... sur les polluants à dégrader.

Chapitre I : synthèse bibliographique

Les substances organiques absorbent sélectivement et fortement la lumière UV et elles se décomposent en donnant des produits plus réactifs ou des sous produits inertes. Les réactions qui ont lieu au cours de ce procédé sont les suivantes:



Le composé oxydé par la photoexcitation initiale réagit avec le dioxyde dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous produits inertes ou intermédiaires plus actifs. [23]

I-b-5-3-1-2-Energie transportée par les photons (Relation de Planck)

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

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

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

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

ν : Fréquence de la radiation (s⁻¹)

ν' : Nombre d'onde (m⁻¹)

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

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

$$E = N \frac{hC}{\lambda}$$

E : Energie en Joule.Einstein⁻¹ (1 Einstein = 1 mole de photons)

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

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

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

A 253,7 nm (raie principale des lampes basse pression à vapeur d'Hg), l'énergie est égale à 471,9 kJ.Einstein⁻¹. Ainsi les photons possèdent suffisamment d'énergie pour rompre quelques types des liaisons chimiques. [48]

I-b-5-3-1-3-Dégradation du 4-nitrophénol sous une irradiation UV ($\lambda=254\text{nm}$)

Le mécanisme de la dégradation du 4-NP exposé à l'irradiation UV-254 nm peut être expliqué comme suit :

Le 4-nitrophénol s'ionise photochimiquement en produisant un radical cationique (4-NP⁺) et un électron hydraté (e⁻)_{aq}. Dans une solution neutre le 4-NP⁺ va être déprotoné rapidement pour former son radical phenoxy (4-NP[•]) le quel va réagir avec l'oxygène pour la décomposition du noyau aromatique de 4-NP (Equations 54 à 58).

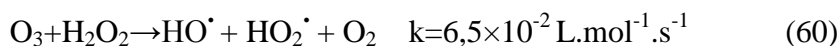
La dégradation du 4-NP par UV-254 nm est généralement faible. Pour cette raison on doit toujours combiner UV à d'autres procédés pour augmenter son efficacité. [47, 48]

I-b-5-3-2-Photolyse de l'ozone (O₃/UV)

Plusieurs études et recherches sont faites dont l'objectif est d'améliorer le procédé d'ozonation, en le combinant à d'autres procédés tels que l'UV pour former ce qu'on appelle la photolyse de l'ozone.

Ce procédé en solution aqueuse génère H₂O₂ (59) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (60). Ainsi l'irradiation UV permet d'augmenter la dégradation des polluants en formant des [•]OH (61).

L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation: les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante

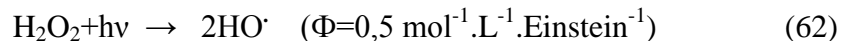


I-b-5-3-3-Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)

La dégradation photooxydative joue un rôle important dans la transformation des polluants contenus dans les eaux usées en produits ni toxiques ni néfastes à la santé humaine. D'autre part le procédé (H₂O₂/UV) est un système qui fonctionne sous une température ambiante.

Il est basé sur la génération des oxydants puissants (OH[•]) qui sont capables de réagir avec la plupart des substances organiques dissoutes dans les eaux usées ainsi que les eaux destinées à la consommation humaine. [49]

Selon Baxendale et Willson (1957); [23] la photolyse (UV-254 nm) de H₂O₂ implique la production des radicaux [•]OH par un procédé direct à un rapport de deux radicaux formés par un photon absorbé (62). Elle dépend des conditions de milieu telles que la température, le pH, la concentration de H₂O₂ et la teneur des espèces consommatrices des radicaux oxydants.



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

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

Δn : nombre de molécules de réactif transformé (ou de produit formé) pendant un temps t.

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

La réaction (62) peut être suivie par d'autres réactions (29, 49, 61 et 63). [24]



I-b-5-3-4-Photo-peroxonation (O₃/H₂O₂/UV)

Le procédé UV/H₂O₂/O₃ peut être appliqué dans le domaine de traitement des eaux à cause de sa capacité de :

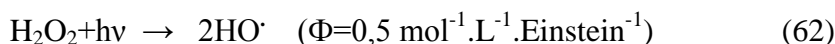
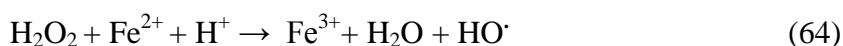
- Éliminer des micro et macro-polluants contenus dans les eaux potables.
- Éliminer des sous produits et des traces de la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine.
- Éliminer les traces des substances organiques toxiques présentes dans les eaux souterraines.
- Traiter à grande capacité et petit volume les eaux usées.
- Traiter des sols contaminés.
- Contrôler des émissions gazeuses après leur filtration (élimination des produits organiques volatiles). [23]

Dans ce procédé la réaction globale d'oxydation (61) est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation (59), photodécomposition directe (62) et décomposition radicalaire (60). Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé est lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 et de sa lente réactivité avec le peroxyde d'hydrogène.

I-b-5-3-5- Photocatalyse homogène (système $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)

Appelé aussi le photo-Fenton, est l'un des procédés d'oxydation avancée, utilisé pour le traitement des eaux usées, qui s'appuie sur la réaction de Fenton entre le H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (64) couplée à l'irradiation UV.

L'irradiation UV augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux $HO\cdot$ par réaction de Fenton (65) et par conséquent l'efficacité de la dégradation des polluants augmente. [50]



De nombreuses études concernant la dégradation des polluants organiques par la photolyse assistée (UV/H_2O_2) et en particulier par photocatalyse homogène (photo-Fenton) ont été reportées : citons par exemple la minéralisation des polluants aromatiques par photo-Fenton d'herbicide 2,4-D, la dégradation du 2- et 4-nitrophénols, la photodégradation des pesticides de la famille des carbamates ou des colorants azoïques, la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques ou encore l'oxydation complète de plusieurs insecticides organophosphorés tels que: le parathion et le méthyl de parathion par photo-Fenton. [7, 25, 51]

I-b-5-3-6- Photocatalyse hétérogène

I-b-5-3-6-1-Généralités

Parmi les techniques d'oxydation avancée, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des micropolluants présents dans l'eau. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO_2) par une source de lumière ultraviolette en phase aqueuse.

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique de la région UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) afin d'induire des réactions d'oxydo-réduction. On cherche dans ce

contexte à ce qu'une substance toxique se trouvant dans le milieu soit soumise à une oxydation qui modifie sa structure la rendant moins toxique et plus biodégradable.

I-b-5-3-6-2-Principe

L'irradiation par UV d'une particule d'un semi-conducteur conduit à une absorption de photons. Ces photons absorbés peuvent créer des paires (e^-/h^+) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap E_g ($h\nu \geq E_g$). [52]

Energie de gap E_g : c'est l'énergie correspondante à la bande interdite du photocatalyseur ($E_g = E_c - E_v$; E_c : énergie de la bande de conduction, E_v : énergie de la bande de valence). Dans le cas de TiO_2 $E_g = 3,23$ eV. [52, 53]

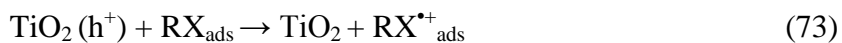


Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron ($h\nu/e^-$) libres dans la bande de conduction et en photon-trou ($h\nu/h^+$) dans la bande de valence.

En présence d'une phase liquide, une adsorption spontanée des contaminants organiques a lieu, il se produit un transfert d'électron: les ($h\nu/e^-$) vers les réactifs accepteurs et les ($h\nu/h^+$) vers les réactifs donneurs, et ce, en fonction du potentiel redox de chaque adsorbât. Chaque ion formé réagit en donnant des intermédiaires (ion radical superoxyde, hyperoxyde, peroxyde d'hydrogène, radical hydroxyle). [53, 54]



Ces derniers initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction (CO_2 , H_2O et sels minéraux) (figure I-5). [52]



De nombreuses recherches sur la photo catalyse hétérogène évoquées dans la littérature ont démontré que la plupart des composés organochlorés ainsi que les pesticides, herbicides, colorants, sont complètement oxydés en produits non toxiques, tels que CO_2 , HCl et H_2O .

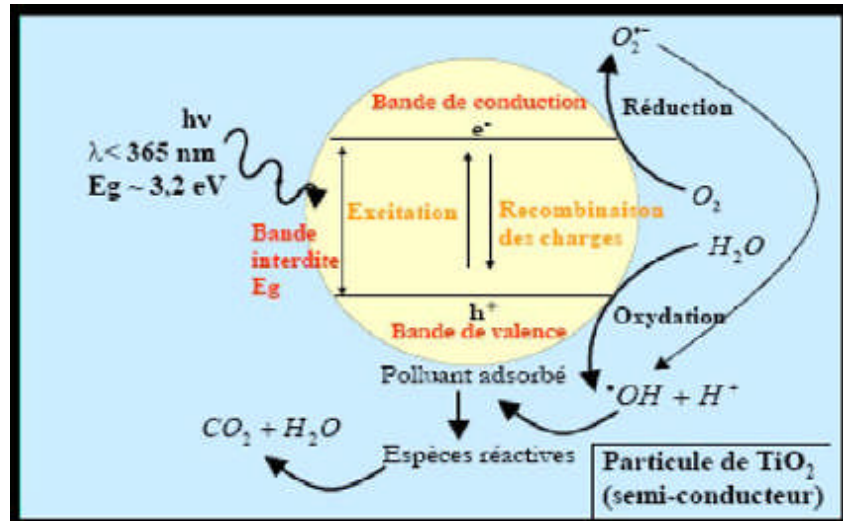


Figure I-5: Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur (TiO_2).

I-b-5-3-6-3-Aspect cinétique

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus: l'un chimique et l'autre physique. Le processus chimique consiste en une réaction de dégradation proprement dite, alors que le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. Les étapes décrivant la cinétique peuvent se résumer ainsi:[53]

- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur;
- Adsorption sur le catalyseur;
- Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées);
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique);
- Désorption du produit de la réaction;
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

I-b-5-3-7- Procédés électrochimiques

I-b-5-3-7-1- Généralités

Ces techniques consistent à éliminer les ions métalliques et les colorants sous l'influence d'un champ électrique. Cette dernière (électrochimie) constitue un outil propre et efficace pour produire, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton (électro-Fenton) des radicaux hydroxyles.

Elles utilisent très peu ou pas de réactifs chimiques. Elles présentent l'avantage de la récupération des métaux piégés et l'absence de production de boue. L'investissement de base

ainsi que les coûts d'exploitation varient en fonction de la taille de l'installation, et la mise en œuvre ne présente un intérêt que lorsque les concentrations en ions métalliques deviennent importantes, soit à partir de 2g/L. En dessous de ce seuil, le rendement du processus décroît avec la concentration et devient très mauvais en dessous de 5mg/L. En revanche, la perspective du traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressante, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas de réactifs chimiques.

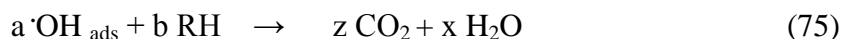
I-b-5-3-7-2- Les deux sortes de procédés électrochimiques

a) - L'oxydation anodique (directe)

Ce procédé électrochimique classique nécessite l'utilisation d'une anode à haute surtension d'O₂, comme Pt, IrO₂, Ti/SnO₂, PbO₂ ou bien le diamant dopé avec du bore (BDD) ; ces deux derniers sont les plus utilisés actuellement. Le potentiel d'oxydation de l'eau étant poussé vers des potentiels nettement plus positifs que le potentiel thermodynamique, ce type d'anode favorise la génération de radicaux hydroxyles à la surface d'électrode (réaction 74).



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



À cause de sa grande efficacité et compatibilité, ce procédé est utilisé dans la dégradation de plusieurs polluants organiques tels que : les phénols, l'aniline et les chlorophénols mais il porte un inconvénient principal qui est sa difficulté de minéraliser les intermédiaires produits.

[9]

b)- L'oxydation indirecte (procédé électro-Fenton)

Le procédé électro-Fenton a été développé afin d'étendre les domaines d'utilisation et de résoudre les problèmes portés par le procédé Fenton tout en assurant une bonne efficacité à moindre frais. En effet, l'électrochimie offre un moyen formidable pour effectuer la réaction

de Fenton de manière efficace, économique et écologique. Il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie. Les deux réactifs de la réaction de Fenton, à savoir H_2O_2 et Fe^{3+} sont générés électrochimiquement de manière continue dans la solution à traitée. Pour cela, il suffit de saturer la solution d' O_2 (air comprimé) en présence d'une quantité catalytique d'un sel de fer ferreux ou ferrique, et d'appliquer un potentiel (ou courant) cathodique à l'électrode de travail.

L'application d'un potentiel bien déterminé à la cathode déclenche le processus d'électrogénération du réactif de Fenton en milieu aqueux contaminé (réaction 76).



Par la suite, la réduction d'ions ferriques a lieu simultanément pour générer les ions ferreux selon la réaction $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ le réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) est ainsi produit in situ, et la réaction de Fenton prend place en milieu homogène pour produire des radicaux hydroxyles selon la réaction (24). [9, 27]

I-b-5-3-7-3- la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé électrochimique

L'application de ce procédé à la dégradation du 4-NP conduit à la minéralisation totale de ce produit et la formation des produits inorganiques: CO_2 , H_2O (figure I-6).

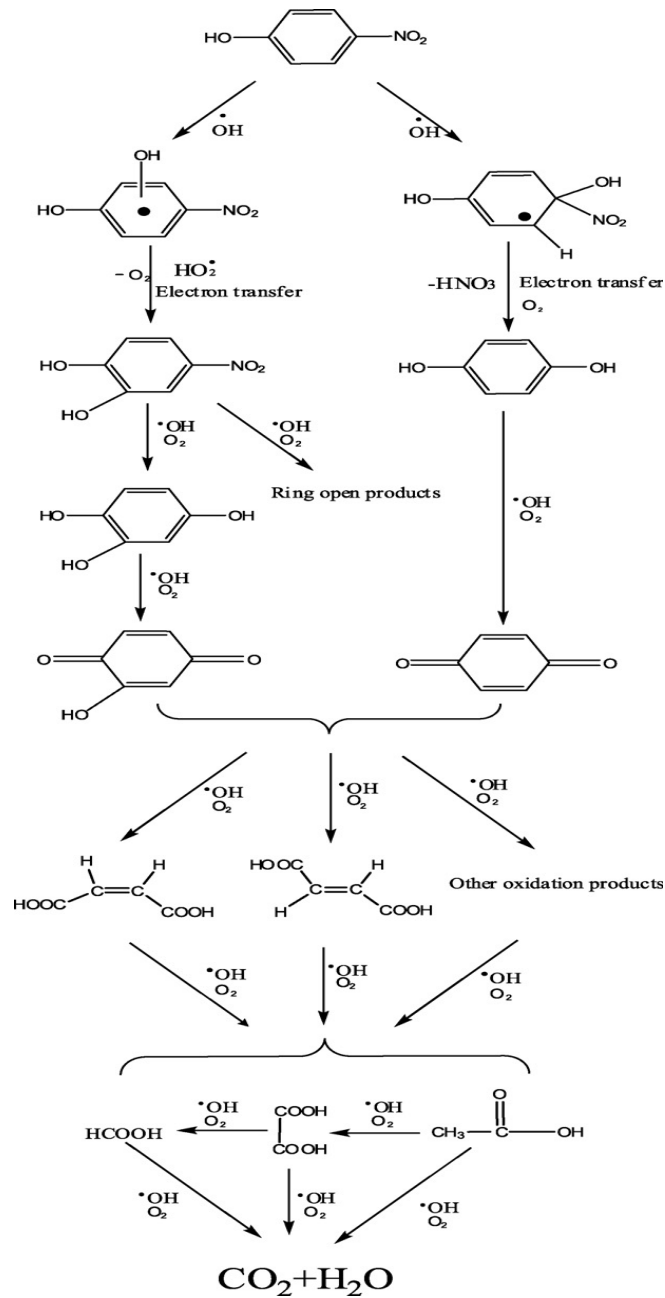


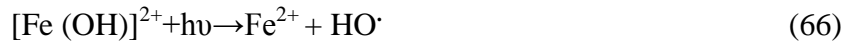
Figure I-6: Procédé d'oxydation électrocatalytique du 4-Nitrophénol. [55]

I-b-5-3-8- Photo-électro-Fenton

I-b-5-3-8-1-Généralités

Les capacités de traitement des composés organiques par le procédé électro-Fenton peuvent être accrues par couplage avec la photochimie. Les études montrent que les vitesses ainsi que les rendements de minéralisation augmentent lorsqu'une lampe UV est incorporée dans le système électrochimique. Sous radiations UV, le processus de minéralisation peut être accéléré par la photolyse de complexes de Fe^{3+} et par l'amélioration de la régénération de Fe^{2+}

due à la photo-réduction des espèces Fe^{3+} via la réaction photo-Fenton (66), qui prend place dans l'intervalle de longueur d'onde 320 - 480 nm.



Le photo-électro-Fenton est un procédé simple (voir le schéma ci-dessous), à prix raisonnable. Il est appliqué à la dégradation de plusieurs espèces comme : phénol, nitrobenzène; 4-chloro-aniline, les acides carboxyliques, etc...

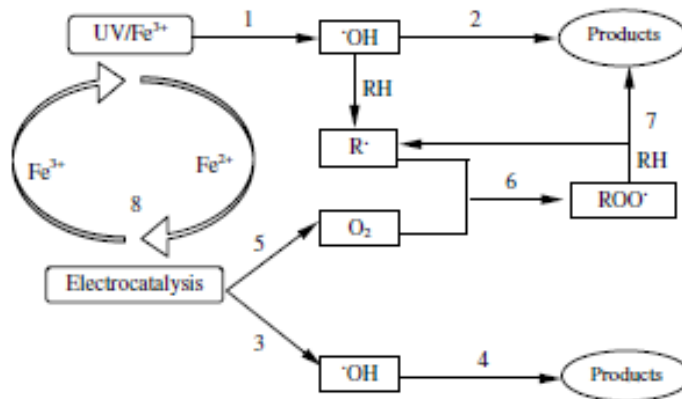


Figure I-7: Schéma du mécanisme réactionnel de la dégradation d'un polluant organique par le procédé photo-électro-Fenton. [9]

I-b-5-3-8-2-La dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe^{3+} couplé à l'électrocatalyse

La figure I-8 représente le mécanisme réactionnel de la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé électro-photo-Fenton.

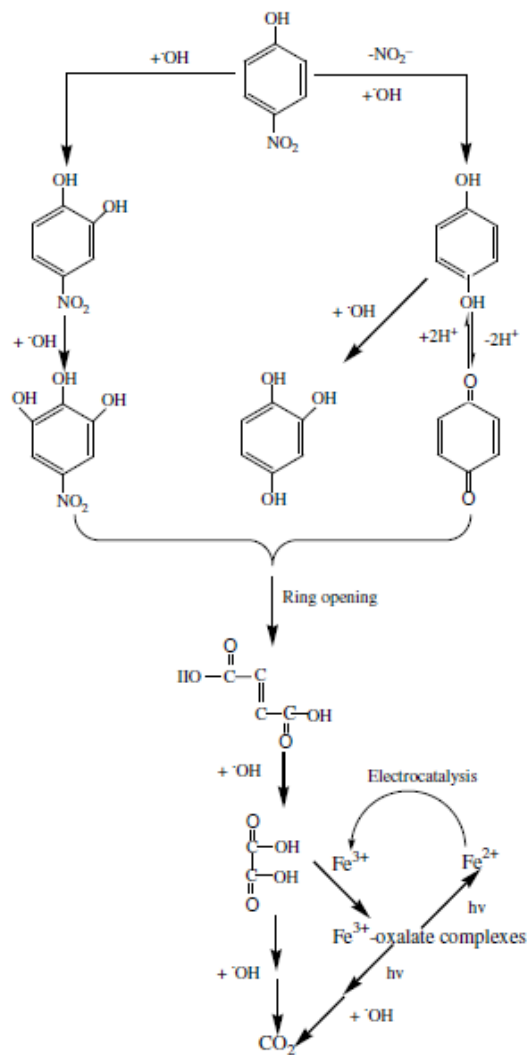


Figure I-8: Le processus réactionnel proposé pour la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé electro-photo-Fenton.[9]

I-b-5-3-9- Les procédés sonochimiques

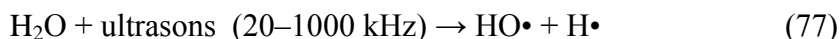
I-b-5-3-9-1-Généralités

L'application des ultrasons dans la protection environnementale fait l'objectif de plusieurs recherches récentes. Des substances organiques telles que les hydrocarbures chlorés, les pesticides, les phénols et les esters contenus dans des solutions aqueuses sont transformés en acides organiques à chaîne courte, CO_2 , et en ions inorganiques.

Les échelles de temps en traitement ultrasonore est de l'ordre de quelques minutes à des heures. Par exemple, l'élimination totale de H_2S à $\text{pH}=7$ est atteinte après 5mn de traitement.

Des études précédentes montrent que l'irradiation ultrasonore sous une pression et température élevées est une méthode effective pour la destruction des contaminants organiques présents dans le milieu aqueux. [56, 57]

Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($\nu > 20$ kHz). [28, 58]



Cette réaction (77) peut être suivie ou accompagnée par d'autres réactions:



I-b-5-3-9-2-Les ondes ultrasonores et l'effet piézo-électrique

La création de l'onde ultrasonore nécessite un transducteur, il s'agit d'un dispositif capable de transformer l'énergie disponible mécanique ou électrique en une vibration ; les plus utilisés sont les céramiques piézoélectriques notés PZT (Titane zirconate de plomb).

L'effet piézoélectrique se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel entre les faces de certains cristaux lorsqu'ils sont soumis à une déformation. Le fait d'appliquer une DDP alternative entre les deux faces d'un cristal permet de créer une succession de phase de compression et de détente génératrice de mouvement.

I-b-5-3-9-3-Bulle de cavitation acoustique

Depuis 1990, l'application des ultrasons dans le domaine de l'environnement suscite un intérêt croissant en recherche et développement. Les transformations chimiques induites par les ultrasons et qui sont à l'origine des applications dans le domaine de traitement des eaux s'expliquent par le phénomène de cavitation acoustique, à savoir la formation, la croissance et l'implosion de bulles par l'action des ultrasons.

Dans un liquide soumis à des fluctuations périodiques de pression. Les bulles de cavitation se forment à partir d'inclusion de gaz ou de vapeur piégée dans les microfissures de surface des parois de réacteur des particules en suspension et autres impuretés présentes en solution.

Lorsqu'une poche de gaz se trouve soumise à une phase de diminution de la pression hydrostatique moyenne, son volume augmente et peut donner naissance à une cavité, son évolution dépend de son volume initial et du champ de pression.

Les cavités en croissance peuvent coalescer pour former des bulles de gros volumes qui montent éclater à la surface du liquide c'est le principe de dégazage ultrasonore.

Le volume de cavité peut aussi augmenter jusqu'à atteindre une valeur critique pour la quelle elle entre en résonance avec l'onde incidente. Le volume s'accroît fortement dans la phase de dépression (10 à 100 fois son volume initial) et la bulle s'effondre brutalement au début de la phase de compression. [59, 60]

La compression rapide d'une durée comprise entre $0,1\mu\text{s}$ et $10\mu\text{s}$ s'effectue de manière adiabatique, ce qui conduit à l'implosion à des conditions extrêmes de température et de pression (figure I-9).

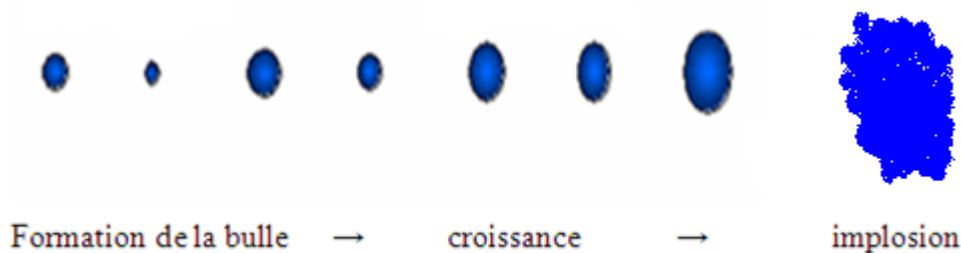


Figure I-9: La bulle de cavitation acoustique.

Les modes d'élimination des polluants organiques sont reliés aux caractéristiques physicochimiques des composés. Un composé volatil pénètre à l'intérieur de la bulle de cavitation et est incinéré lors de l'effondrement de la bulle, par contre les substances non volatiles ne rentrent pas dans la bulle de cavitation mais elles seront la cible de radicaux hydroxyles expulsés de la bulle.

Une substance hydrophobe est éliminée à l'interface bulle-solution alors qu'une substance hydrophile est éliminée à une moindre vitesse par des radicaux $\cdot\text{OH}$ au sein de la solution. [23, 58]

I-b-5-3-9-4-Traitements sonochimiques

Le traitement sonochimique peut être seul ou couplé à d'autres procédés dont l'objectif est d'augmenter l'efficacité de la dégradation des polluants organiques contenus dans les eaux.

1- Effets des ultrasons seuls

La plupart des systèmes étudiés sont des solutions aqueuses contenant des composés aromatiques et hydrocarbures halogénés, à titre d'exemple la dégradation des phénols (541kHz, 27°C, air) implique la formation d'hydroquinone et catéchol qui disparaissent au cours du traitement. De la même manière le para- nitrophénol se décompose en donnant les mêmes produits intermédiaires.

2- Ultrasons couplés à l'ozone (O_3/US)

Le couplage US/ O_3 engendre une amélioration de l'efficacité de dégradation des polluants en fournissant plus de radicaux hydroxyles par 3 sources :

- a- La décomposition sonochimique de l'eau
- b- La décomposition thermique de O_3 dans la bulle de cavitation acoustique
- c- La dégradation de O_3 .

3- Sono-électro-Fenton

La combinaison US/électro-Fenton est une nouvelle méthode de traitement qui a pour objectif de détruire les polluants organiques par action combinée des radicaux $\cdot OH$ formés par la réaction de Fenton et par différents processus provoqués par les ultrasons, comme la pyrolyse dans les bulles de cavitation et l'oxydation par les radicaux $\cdot OH$ formés lors de la sonolyse de l'eau. [61] Les deux effets (électrolyse et sonolyse) sont produits simultanément. La céramique qui produit les ultrasons est placée sous la base de la cellule électrochimique et un transducteur permet de transmettre les ultrasons à la solution sous traitement électro-Fenton.

I-b-5-3-10- Les micro-ondes

I-b-5-3-10-1- Généralités

Les fours à micro-onde sont utilisés depuis la fin des années 1990 dans les laboratoires de chimie (synthèse assistée par micro-ondes). Dans une réaction chimique, les micro-ondes vont activer directement les ions ainsi que la plupart des molécules qui possèdent un moment dipolaire. Étant donné que le transfert d'énergie entre les micro-ondes et les molécules est extrêmement rapide (de l'ordre de la nanoseconde), les molécules de réactif ou de solvant sont incapables de relaxer complètement (de l'ordre du dixième de microseconde) et d'atteindre l'équilibre thermique. Cela crée ainsi un état hors-équilibre qui se traduit par une température

instantanée des molécules. Cette température n'est pas directement mesurable, mais elle est bien plus grande que celle mesurée (celle du solvant, T_s).

La synthèse assistée par micro-ondes a trouvé ses premières applications en chimie organique, où certaines réactions se sont révélées 1000 fois plus rapides avec un chauffage micro-ondes qu'avec un chauffage traditionnel (bain d'huile, plaque chauffante, etc). Depuis 2000, les travaux se multiplient également dans le domaine de la synthèse de matériaux et nanomatériaux par chauffage micro-ondes. [62]

Actuellement cette nouvelle technique a été appliquée à la dégradation des produits organiques dangereux parmi eux le 4-Nitrophénol. [62]

I-b-5-3-10-2- La dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé de micro-onde.

La dégradation du 4-NP par micro-onde est un procédé très efficace comme il est récent, conduisant à la minéralisation totale de cette substance organique toxique. Son mécanisme réactionnel est très compliqué mais il est simplifié dans le schéma représenté ci-dessous :

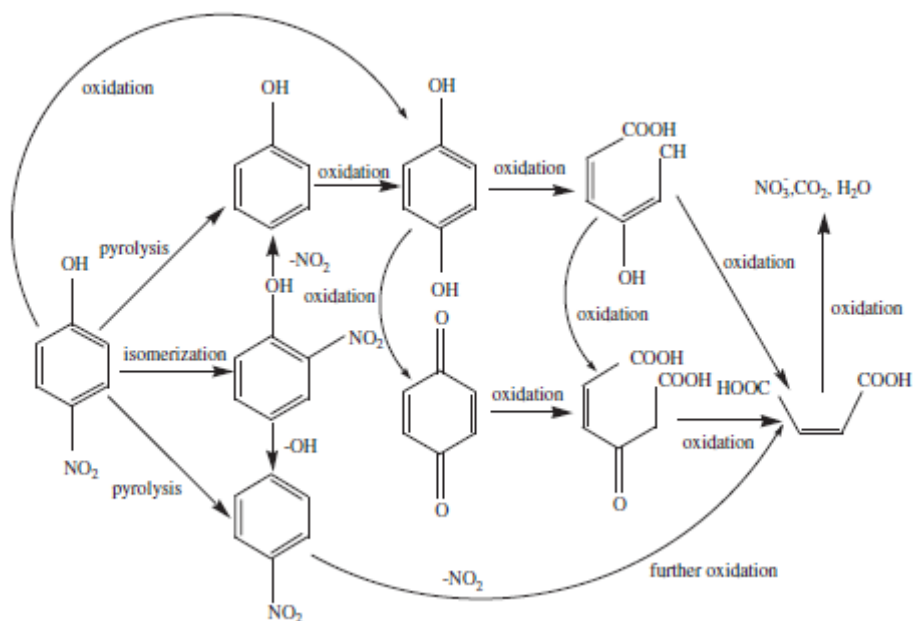


Figure I-10: Mécanisme réactionnel de la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé micro-onde. [62]

I-b-5-3-11- La radiolyse

I-b-5-3-11-1- Généralités

Des espèces HO•, H•, sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon-γ) exposé aux solutions à traiter. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H₂O) ou du phénomène d'ionisation. [28]



I-b-5-3-11-2- La minéralisation du 4-Nitrophénol en utilisant la radiolyse

La radiolyse du 4-NP conduit à la minéralisation complète de ce dernier en formant des produits inorganiques : CO₂, H₂O, NO₃, etc... selon le mécanisme représenté sur la figure I-11.

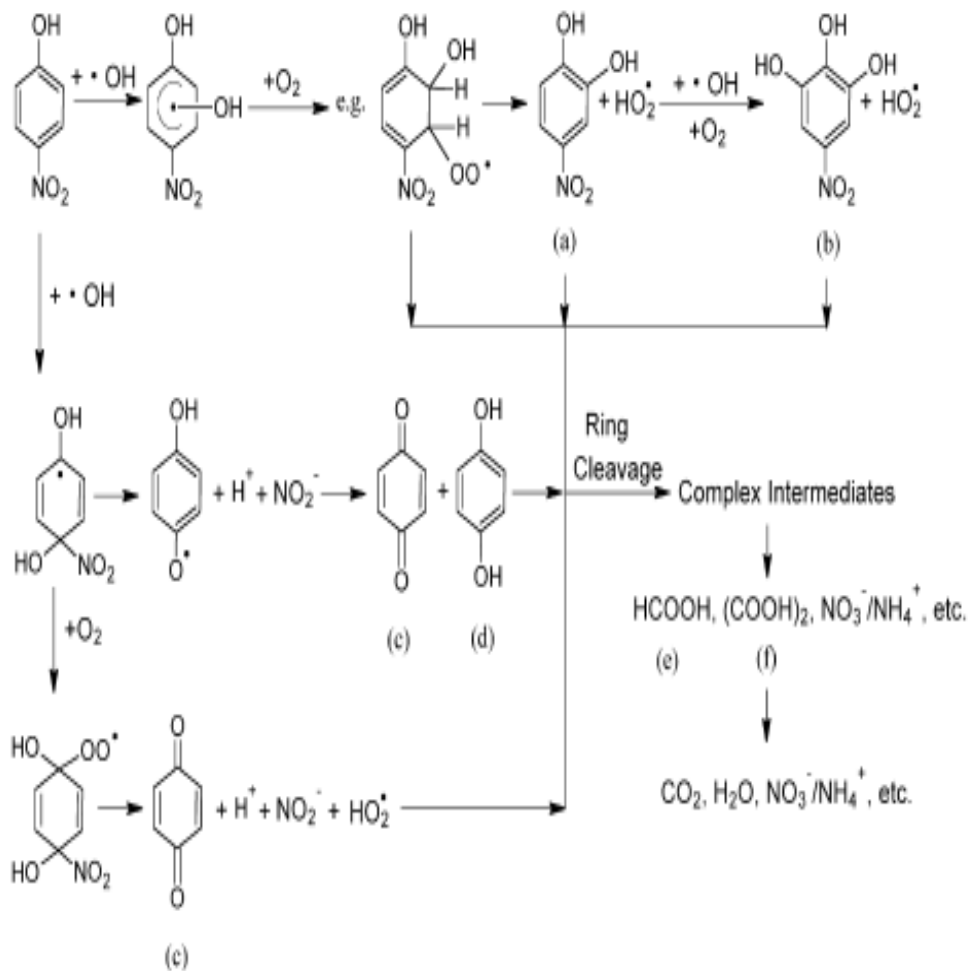


Figure I-11: Minéralisation du p-NP par les rayons γ dans une solution aqueuse. [10]

I-b-5-3-12-Plasma d'air humide : GLIDARC

I-b-5-3-12-1-Généralités

Le terme plasma a été utilisé pour la première fois en 1928 par le physicien américain Langmuir pour décrire la région centrale d'une décharge électrique. Le plasma définit un milieu partiellement ou totalement ionisé et électriquement neutre comportant des espèces légères qui sont les électrons et des espèces lourdes qui sont constituées par des ions, des molécules, des radicaux et des atomes. Toutes ces espèces sont dans des états électroniques excités ou bien à l'état fondamental donnant lieu à un mélange d'espèces chimiques artificielles, instables et complexes, appelé plasma.

Suivant leurs caractéristiques (pression, température, caractéristiques du champ d'excitation), les plasmas sont classés par les industriels en trois catégories:

- Les plasmas thermiques sont composés essentiellement d'espèces chargées. Ils sont caractérisés par la réalisation de l'équilibre thermodynamique local (ETL) entre les électrons et les espèces lourdes. Ceci signifie que la température des électrons est sensiblement la même que celles des espèces lourdes (de l'ordre de 5000 K). La pression est en général voisine de la pression atmosphérique ou légèrement supérieure. De tels plasmas sont réalisés par exemple dans les torches ou les pistolets à plasma.
- Les plasmas non thermiques: sont partiellement ionisés. L'équilibre thermodynamique local n'est pas réalisé. En effet, la température des espèces lourdes présentes dans le système (de l'ordre de 1000 K) est très inférieure à celle des électrons (de l'ordre de 10000 K). Ces plasmas fonctionnent en général sous basse pression (130 à 13000 Pa).
- Les plasmas tièdes: Aux alentours de la pression atmosphérique. L'équilibre thermodynamique local n'est pas rigoureusement réalisé, mais la température macroscopique des gaz demeure proche de l'ambiante. Cette catégorie de plasmas présente un intérêt particulier, du fait qu'ils permettent de modéliser les propriétés thermiques, tout en s'affranchissant des effets de température et surtout parce qu'il est possible de les mettre au contact des liquides.

On distingue ainsi les plasmas froids des plasmas thermiques, selon que les électrons et les espèces lourdes qui sont ou non en équilibre thermodynamique.

I-b-5-3-12-2-Plasma non thermique

Comme il a été décrit dans les paragraphes précédents, plusieurs méthodes de procédés d'oxydation avancée ont été appliquées pour la dégradation de polluants organiques.

Récemment, un nouveau procédé de décharge électrique appelé aussi décharge d'arc glissant "Glidarc", a été prouvé efficace pour la dégradation des polluants organiques aussi bien en solution qu'en phase gazeuse. En effet, un arc glissant est une décharge électrique qui prend naissance dans un champ électrique à haute intensité formé entre deux ou trois électrodes divergentes et glissant sous l'effet du gaz plasmagène. Cette décharge, appelée "plasma non thermique", mène à la formation des ions positifs, des ions négatifs, des électrons et de toute autre espèce chimiquement active. Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N_2 , O_2 , et H_2O . Des travaux de recherche ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et des radicaux $NO\bullet$, $\bullet OH$ et $HO_2\bullet$. [48, 63]

I-b-5-3-13-Procédé basé sur les radiations solaires (UV naturelle)

I-b-5-3-13-1-Généralités

Dans le domaine du traitement des eaux, même s'il est évident que les premiers hommes auraient exploité l'énergie solaire pour réchauffer l'eau de baignade, à notre connaissance, aucune utilisation du rayonnement solaire pour l'épuration chimique ou la désinfection de l'eau n'est signalée, ni par les mythologues ni par les historiens.

I-b-5-3-13-2-Principe de la photochimie

Cette source d'énergie (soleil) et des radiations propre, abondante, inépuisable et gratuite peut être exploitée dans le domaine du traitement des eaux selon le principe suivant: Les photons solaires sont captés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules. Comme chaque substance a une longueur d'onde optimale de captation, le spectre solaire (290-800 nm) qui est constitué des ondes ultra-violettes (UV), visibles et infrarouges, se prête donc à une large gamme de substances chimiques, bien que les réactions photochimiques n'aient lieu que dans le domaine situé entre 200 et 700 nm. [52]

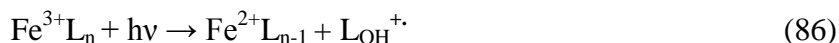
I-b-5-3-13-3-Photocatalyse homogène ($UV_{\text{solaire}}/Fe^{2+}/H_2O_2$)

Peu de recherches sont faites sur la dégradation des nitrophénols par le procédé $UV_{\text{solaire}}/Fe^{2+}/H_2O_2$. [64, 65]

L'efficacité de la dégradation des polluants organiques par le procédé photo-Fenton augmente. Ceci est dû principalement à l'irradiation UV qui augmente considérablement la

vitesse de formation des radicaux HO \cdot par réaction de Fenton entre le H $_2$ O $_2$ (agent oxydant) et Fe $^{2+}$ (catalyseur) (voir le cycle de Haber-Weiss: série d'équations de 24 à 27). [25]

La réaction de Fenton peut être accélérée par la présence des ligands (66 et 86)



Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ peuvent être formés par la photolyse de H $_2$ O $_2$ selon la réaction (62). [25]

I-b-5-3-13-4-Photocatalyse hétérogène (UV $_{\text{solaire}}$ /TiO $_2$)

Le traitement de l'eau par la photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ($\lambda < 400$ nm) afin d'induire des réactions d'oxydo-réduction. [52] Le principe et les réactions de ce procédé sont les mêmes que ceux décrivant la photocatalyse hétérogène (UV $_{\text{artificielle}}$ /TiO $_2$) (voir le paragraphe I-b-5-3-6).

I-b-6-Comparaison des POA

Les études précédentes permettent de dire qu'il n'existe pas un procédé parfait qui peut être plus efficace pour la dégradation et la minéralisation de tous les polluants.

L'application d'un tel ou tel procédé dépend du composé cible, de l'étendue et de la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé. Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique notamment les colorants. Dans leur étude sur les coûts opératoires correspondant à la réduction de 90% de la concentration initiale en nitrophénols, Goi et Trapido (2002) ont mis en évidence que pour les quatre procédés testés : UV, UV/H $_2$ O $_2$, Fe $^{2+}$ /H $_2$ O $_2$ et UV/Fe $^{2+}$ /H $_2$ O $_2$, les coûts les plus faibles sont obtenus pour les procédés Fenton et photo-Fenton. [9]

En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA (tableau I-10), il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. De plus, le taux de dépollution n'est pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant ou encore pour éliminer les boues formées.

Vu le souci principal des investisseurs d'obtenir le meilleur résultat à coût faible, ils demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs.

Chapitre I : synthèse bibliographique

Tableau I-10 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée. [22, 53, 66-68]

Technique	Avantages	Inconvénients
Ozonation (O ₃)	-Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	-Courte durée de vie. - Produit relativement cher.
H ₂ O ₂	-Coût très abordable.	-Stabilité à l'état pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur.
Fenton	-Efficace pour l'élimination des colorants. -Résistant à la biodégradation.	-Nécessité d'un apport constant en H ₂ O ₂ . -Régénération du catalyseur.
Electrochimie	-Elimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants.	-Coût énergétique élevé.
Photochimie	-Elimination des colorants; sans production de boue.	-Investissement de base relativement élevé; formation de sous produits.
O ₃ /UV	-Oxydant puissant. -Production relativement simple. -Formation de H ₂ O ₂ .	-Traitement très onéreux. -Réactions limitées par le transfert de masse de l'O ₃ . -Dégradation plus lente que radicaux ·OH. -Efficacité et durée de vie de lampe limitée. -Faible pénétration des UV dans les eaux troubles. -Minéralisation incomplète.
H ₂ O ₂ /UV,	-Source directe de radicaux hydroxyles. -Activation par UV et/ou sel de fer (II, III).	-Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ . -Ajout de réactif chimique. -Efficacité et durée de vie de

Chapitre I : synthèse bibliographique

H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	<ul style="list-style-type: none"> -Rendement quantique de la photolyse ~ 1. 	<ul style="list-style-type: none"> lampe limitée. -Coefficient d'absorption H₂O₂ faible. -Eaux usées troubles posent des problèmes.
Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe²⁺, Fe³⁺ par exemple). -Simple utilisation. -Minéralisation efficace des produits aromatiques. 	<ul style="list-style-type: none"> -Efficacité de courant diminue au court du traitement. -Evolution de la réaction parasite de production de H₂ pour des courants trop forts. -Précipitation de Fe³⁺ pour des pH trop élevés.
Plasma d' air humide	<ul style="list-style-type: none"> -Ne coûte pas cher. -Simple à utiliser. 	<ul style="list-style-type: none"> -Efficacité limitée pour certains polluants organiques. -Milieu corrosif.
Photocatalyse hétérogène (UV/TiO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> -Installation simple. -Dégradation efficace des polluants organiques. -Pas d'additif chimique. -TiO₂ synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique. 	<ul style="list-style-type: none"> -Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. -Limitation par le transfert de masse. -Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction. -Colmatages des filtres. -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. -Eaux usées troubles posent des problèmes.
Sonochimie	<ul style="list-style-type: none"> -La minéralisation est complète. -Pas d'additif chimique. 	<ul style="list-style-type: none"> -Procédé coûteux. -Pression et température élevées.

I-c-Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique d'un exemple de produits organiques dangereux qui affecte l'environnement et la santé humaine; c'est le 4-nitrophénol : un produit aromatique contenu dans les teintures, les pesticides ; les produits pharmaceutiques, etc..., et présent principalement dans les eaux usées.

L'EPA (l'agence de protection environnementale) a classé le 4-NP parmi les 114 polluants organiques où sa teneur doit être inférieure à 20ppm. Ce composé toxique crée des dommages dans le foie, les reins et le sang des êtres humains.

Le traitement des eaux usées contenant le 4-NP est très difficile parce qu'il est résistant aux techniques d'élimination traditionnelles, ce qui nécessite l'utilisation de nouveaux procédés.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) constituent une alternative prometteuse dans le domaine du traitement des eaux contaminées par des micropolluants organiques persistants.

Contrairement aux procédés physiques (ultrafiltration, osmose inverse ou adsorption sur charbon actif) qui séparent les polluants, les POA détruisent complètement les polluants présents en solution. Ils possèdent un grand pouvoir oxydant grâce à une espèce fortement oxydante et extrêmement réactive, le radical hydroxyle.

Les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ peuvent être générés par le biais de l'ozonation, la photochimie, les ultrasons, l'électrochimie, mais c'est par la réaction de Fenton entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux que leur formation est la plus simple. Cette réaction s'effectue dans des conditions particulières de pH (pH=3-4) et de concentrations en réactifs. Cette dernière peut être couplée à d'autres procédés pour aboutir à de nouvelles techniques de traitement tels que : électro-Fenton, photo-Fenton, photo-électro-Fenton, etc... dont l'objectif est d'augmenter l'efficacité de dégradation des polluants tout en évitant l'ajout de réactifs chimiques dans le milieu aqueux à traiter.

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

Les différents exemples exposés dans ce chapitre montrent l'efficacité de ces procédés dans le traitement des eaux contaminées par des micropolluants organiques toxiques tels que le 4-NP.

Les procédés électro-Fenton, photo-Fenton et photocatalyse hétérogène conduisent dans tous les cas à la minéralisation quasi complète des solutions traitées. Toute fois, il s'agit de procédés développés dans les dernières décennies, et malgré de nombreuses études avancées

au niveau de la paillasse, l'émergence de pilotes ou d'unités de traitement à l'échelle industrielle reste limitée.

La nécessité d'opérer à pH acide constitue un réel problème pour les procédés liés à la réaction de Fenton. Les procédés photochimiques souffrent à la fois de la consommation relativement élevée d'énergie électrique des lampes et de problèmes liés à une irradiation inhomogène du milieu (problème de turbidité). En ce qui concerne la photocatalyse hétérogène, le gêne créé par la présence de particules de TiO_2 dans le milieu semble être résolu par la fixation de ces particules sur des lits de matériaux. Couplée à l'énergie solaire (utilisation de collecteurs solaires), la photocatalyse solaire semble être un procédé assez intéressant.

CHAPITRE II

*Procédés expérimentaux et
méthodes d'analyse*

II-1-Produits chimiques et matériel utilisé

II-1-1-produits chimiques

Les différents réactifs utilisés au cours de cette étude sont inscrits dans le tableau suivant :

Tableau II-1: Produits chimiques utilisés et leurs fournisseurs.

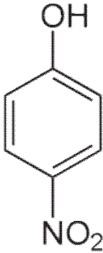
Produit	Fournisseur	Qualité
Acide oxalique ($H_2C_2O_4$)	Fluka	>99%
Acide perchlorique ($HClO_4$)	Fluka	>60%
Acide nitrique (HNO_3)	Sigma-Aldrich	69%
Acide sulfurique(H_2SO_4)	Fluka	95-97%
Bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$)	Gmbh	Normapur
Chlorure de sodium ($NaCl$)	Sigma-Aldrich	99,5%
Di-hydrogénophosphate de sodium (NaH_2PO_4)	Labosi	99%
Dioxyde de Titane (TiO_2)	Riedel - de Haën	99-100%
Hydroxyde de sodium($NaOH$)	Aldrich	99%
Hydrogénophosphate disodique (Na_2HPO_4)	Merck	98%
Oxalate de sodium ($Na_2C_2O_4$)	Riedel - de Haën	99,5%
p-Nitrophénol (pNP)	Fluka	$\geq 99,5\%$ HPLC
Peroxyde d'hydrogène(H_2O_2)	Préparé par Prochima	35%
Permanganate de potassium ($KMnO_4$)	Prolabo	99%
Sulfate ferreux, sept fois hydraté ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	Acros	99%
Sulfate de sodium(Na_2SO_4)	Prolabo	Normapur

Chapitre II : procédés expérimentaux et méthodes d'analyse

II-1-1-1-Propriétés physico-chimiques du 4-Nitrophénol

Les propriétés physico-chimiques du 4-Nitrophénol sont présentées dans le tableau II-2.

Tableau II-2: Propriétés physico-chimiques du 4-Nitrophénol.

Nom	4-Nitrophénol, p-Nitrophénol
Formule brute	$C_6H_5NO_3$
Structure chimique	
État physique	Solide cristallin
Couleur	Jaune pâle
Masse molaire (g/mol)	139,11
Densité (à 20°C)	1,48
Solubilité dans l'eau à $T \approx 20^\circ C$ (mg.L ⁻¹)	11600
pKa	7,15
Température d'ébullition (T _{éb})	279°C
Température de fusion (T _f)	169°C
Coefficient d'extinction ($\epsilon_{253,7\text{ nm}}$) L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	1514
Réactivité vis-à-vis de $\cdot OH$ (M ⁻¹ .s ⁻¹)	$3,8 \times 10^9$

II-1-1-2-Propriétés cristallines et physico-chimiques du dioxyde de Titane

a- Structure et paramètres cristallins du dioxyde de titane TiO₂

Le dioxyde de titane utilisé est sous la forme allotropique d'anatase. Cette structure possède un réseau tétraédrique, ou chaque ion Ti⁴⁺ est au centre d'un octaèdre formé par six

ions O^{2-} , et chaque octaèdre d'oxygène possède huit voisins (Piscopo, Chaplins, 2000) (figure II-1). [53]

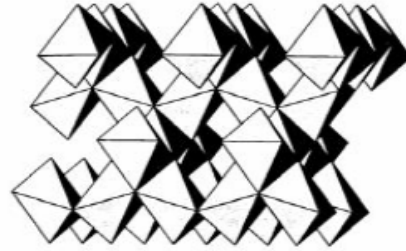


Figure II-1: Structure cristallographique de l'anatase [53].

Dans le tableau II-3, on décrit les paramètres cristallins pour l'anatase :

Tableau II-3: Paramètres cristallins de structure d'anatase du TiO_2 (Piscopo; Chaplins, 2000). [53]

Paramètres cristallins	Valeurs
Liaison Ti-O équatoriale (A°)	1,934
Liaison Ti-O axiale (A°)	1,980
O-Ti-O ($^\circ$)	78,100
Ti-O-Ti ($^\circ$)	156,200
Eg (ev)	3,200
ρ (g/cm^3)	3,894
ΔG_f (kCal/mol)	-211,600

b- Propriétés physico-chimiques de TiO_2

Le tableau II-4 dresse quelques caractéristiques physiques de la forme anatase de TiO_2 .

Tableau II-4 : Propriétés physiques du dioxyde de Titane utilisé.

Composition	Anatase
Surface spécifique (m^2/g)	12
Taille des cristaux (nm)	300

II-1-2-Dispositifs expérimentaux

II-1-2-1-Montage utilisé

a- Réacteur

Pour les différents procédés d'oxydation avancée, la dégradation du 4-Nitrophénol est effectuée dans le même réacteur, représenté sur la figure II-2 avec un volume maximal de 500ml. C'est un dispositif en verre borosilicaté, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système est fabriqué par Somiver. Le volume de traitement est de 300 ml.

b- Lampe

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamps group, type (25W, 18mA). Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur principale d'émission est située à 254 nm. La lampe est contenue dans un tube en quartz Supracil plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

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

La solution est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel (figure II-2).

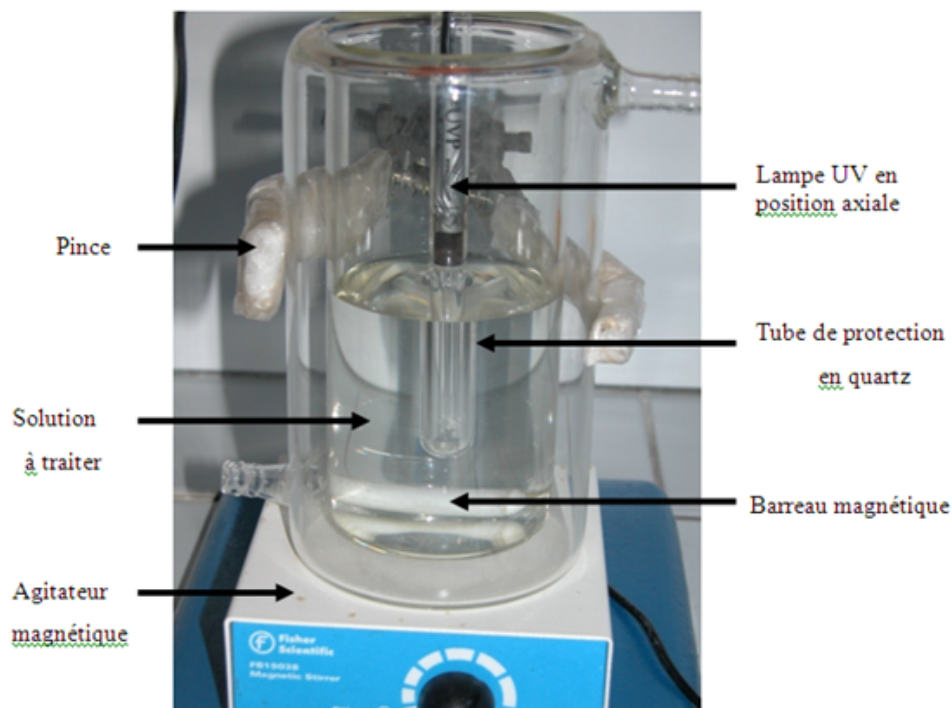


Figure II-2 : Montage utilisé.

II-2-Méthodes d'analyse

II-2-1- Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde.

Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO est en fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire (ϵ) et de la longueur du trajet optique (ℓ).

$$DO_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \ell C$$

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide de deux spectrophotomètres (JENWAY 6300) et (OPTIZEN POP UV/Vis), le spectre du p-Nitrophénol est représenté ci-dessous (figure II-3).

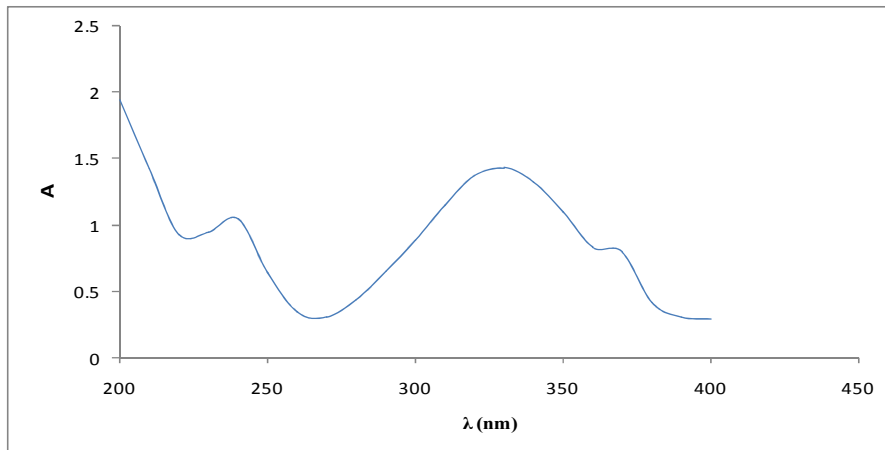


Figure II-3 : spectre d'absorption du p-NP dans une solution aqueuse.

II-2-2-Mesure de la demande chimique en oxygène(DCO)

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène consommé par les matières existant dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation de matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures).

Elle est fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives; des possibilités de l'oxydation, etc... il est bien évident que la reproductibilité des résultats et leur interprétation ne pourront être satisfaisantes que dans des conditions de méthodologie bien définies et strictement respectées. Dans la technique, le rôle du catalyseur est de faciliter l'oxydation mais celle-ci n'est cependant pas totale en présence de composés organiques stables (urée, pyridine, dérivés aromatiques, etc...).

La DCO est une des mesures principales des effluents pour les normes de rejet. Elle est utilisée beaucoup en France. Les DRIRE (Directions Régionales de l'Industrie de la Recherche et de l'Environnement) demandent en fonction des cas:

- une valeur limite de 2000mg/L (rejet en station d'épuration urbaine).
- une valeur inférieure à 2000mg/L, pouvant descendre jusqu'à 125mg/L pour les rejets des eaux issues de carrières dans le milieu naturel.

L'oxydant employé classiquement est le dichromate de potassium, et la réaction se fait sous chauffage à reflux en milieu fortement acidifié pour avoir des conditions d'oxydation très sévères, d'où il résulte qu'une majeure partie des substances oxydables dissoutes dans l'eau

sont consommées par la réaction. La DCO mesure la totalité des substances oxydables, ce qui inclut celles qui sont biodégradables.

Dans notre étude nous avons déterminé la valeur de la DCO selon le mode opératoire suivant :

- Mettre 5 mL d'échantillon dans une éprouvette, ajouter 95 mL d'eau distillée et verser le mélange dans un erlenmeyer de 300 mL;
- Ajouter 5 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 (1eq.g/L);
- Ajouter 10 mL de $KMnO_4$ (1/40eq.g/L), puis chauffer dans un bain marie entre 60 et 80°C durant 30 mn;
- Ajouter 10 mL de la solution d'oxalate de sodium($Na_2C_2O_4$) (1/40eq.g/L);
- Effectuer le titrage avec $KMnO_4$ (1/40eq.g/L), en maintenant la solution à $T=60^\circ C$ à $80^\circ C$;
- Effectuer un deuxième essai pour l'eau distillée (essai à blanc) dans les mêmes conditions opératoires.

Cette manipulation a été suivie par une application numérique de l'expression ci-dessous en utilisant les résultats du dosage effectué.

*Formule utilisée:

L'expression de la DCO est donnée par la relation suivante :

$$DCO(mg/L) = 0,2(V_1 - V_2)1000/V$$

Avec :

V_1 : volume en mL de $KMnO_4$ nécessaire pour le dosage.

V_2 : volume en mL de $KMnO_4$ pour l'essai à blanc.

V : volume en mL de l'échantillon.

II-2-3-Mesure de pH

Le potentiel d'hydrogène (pH) correspond, pour une solution diluée, à la concentration d'ions H_3O^+ . Il mesure l'acidité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse.

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 301) muni d'une électrode de verre combinée (HANNA Hi 1131B). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).

Pour ajuster le pH de la solution de 4-Nitrophénol, on utilise soit :

- Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1éqg/L) ou
- Une solution d'hydroxyde de sodium $NaOH$ (1éqg/L).

II-2-4-Homogénéisation de la solution hétérogène (4-NP/TiO₂)

Connaissant que les solutions à analyser par un spectrophotomètre doivent être homogènes, et que le mélange TiO₂/4-NP est hétérogène donc la centrifugation de chaque prise d'essai de la solution hétérogène étudiée est nécessaire avant de faire les analyses UV/Vis.

Dans notre travail la centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse (Sigma 1-6P).

CHAPITRE III

*Dégradation du 4-Nitrophénol
par des procédés d'oxydation
avancée*

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

III-1-Introduction

Cette partie sera consacrée à l'étude de la dégradation d'une solution aqueuse du 4-Nitrophénol par quelques procédés d'oxydation avancée à savoir, UV seul, H_2O_2/UV , H_2O_2/Fe^{2+} , UV/Fe^{2+} , $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$, UV/TiO_2 et $UV_{solaire}/TiO_2$. Elle a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible et représentée par une diminution progressive des bandes maximales d'absorption en fonction du temps de traitement. Pour une durée de temps suffisamment long, on obtient une absorbance nulle.

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage qui représente les valeurs d'absorbance en fonction des concentrations de 4-NP (voir la figure III-1).

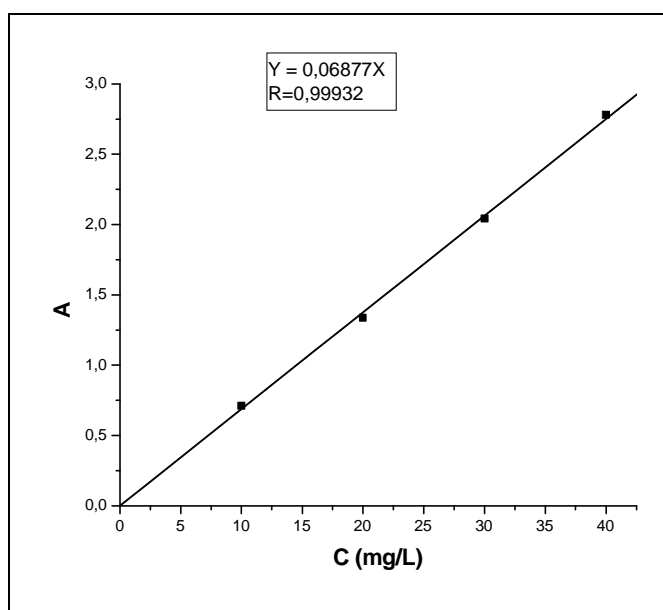


Figure III-1 : Courbe d'étalonnage de 4-NP.

L'obtention d'une droite ($A = a \times C$) de pente a et d'ordonnées à l'origine $(0, 0)$, nous a permis de dire que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans notre étude pour des faibles teneurs en chromophore ($C \leq 50 \text{ mg/L}$), ce qui permet de relier la concentration du chromophore à son absorbance.

$$\text{à } t=0, \quad A_0 = \varepsilon \cdot l \cdot C_0 \quad (87)$$

$$\text{au temps } t : \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (88)$$

En faisant le rapport (88)/(87) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0 \quad (89)$$

C/C_0 : représente le pourcentage de 4-Nitrophénol dégradé.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Cette étude a été complétée par un dosage manganométrique en suivant l'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) dont l'objectif principal est de déterminer le taux de minéralisation du p-Nitrophénol.

* En premier lieu, nous avons étudié la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ainsi que l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le taux de minéralisation du 4-NP et l'efficacité de ce système sur l'élimination du polluant organique.

* En deuxième lieu, nous avons suivi l'oxydation du p-NP par les procédés photochimiques à savoir : UV seul, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{2+} , UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/ TiO_2 , UV_{solaire}/ TiO_2 .

Les objectifs de cette étude sont :

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

III-2-Oxydation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton

Le procédé Fenton se base sur l'oxydation d'un substrat par un agent oxydant très puissant qui est le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en présence des ions ferreux jouant le rôle de catalyseur. L'oxydation des ions Fe^{2+} par le H_2O_2 conduit à la formation du radical HO^\bullet suivant la réaction de Fenton :



III-2-1- Effet du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [4\text{-NP}]$

L'effet du rapport R (agent oxydant / polluant) sur la dégradation du p-Nitrophénol sur la dégradation par le procédé Fenton a été étudié en le variant de 3 à 12.

Les taux d'oxydation et d'abattement de la DCO sont présentés sur la figure III-2 et valorisés dans le tableau III-1.

Tableau III- 1: Effet du rapport R sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé Fenton.

R ($\text{H}_2\text{O}_2/4\text{-NP}$)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R=3	10%	3%
R= 6	83%	80%
R=12	84%	80%

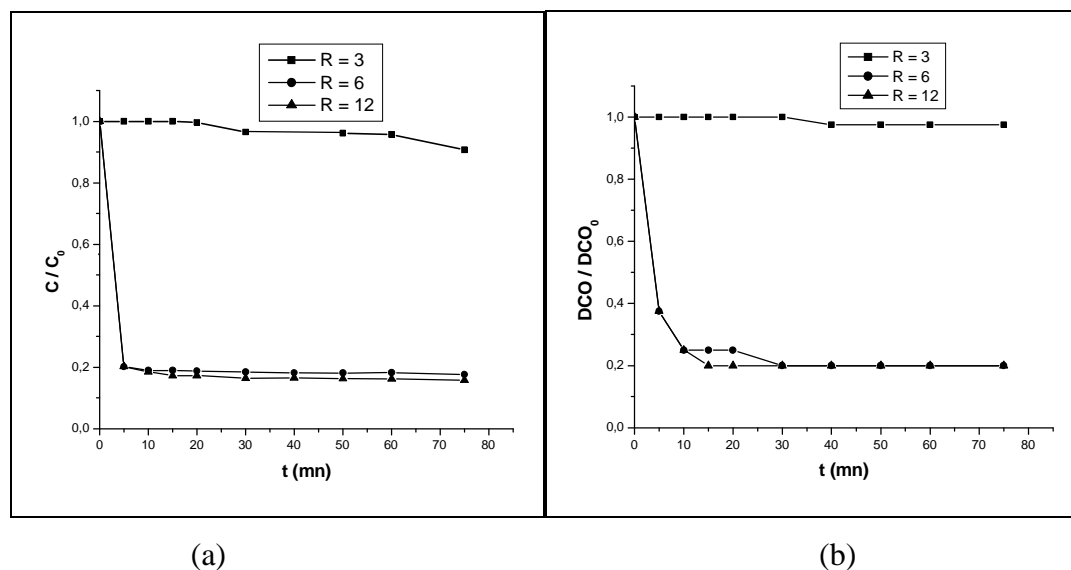


Figure III-2: Effet du rapport R ($\text{H}_2\text{O}_2/4\text{-NP}$) sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton; $[4\text{-NP}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{mL}$, $T=20^\circ\text{C}$.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

En examinant la figure III-2 et le tableau III-1, on peut dire qu'une augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène provoque une augmentation de la quantité des $\cdot\text{OH}$, dans le milieu étudié et par conséquent elle augmente le rendement de dégradation et le taux de minéralisation de la matière organique.

Il est à noter aussi que la quantité du polluant organique chute brusquement après cinq minutes du traitement de 4-NP en présence d'un excès de H_2O_2 . Cette grande efficacité est due principalement à la rapidité de formation des radicaux hydroxyles et la facilité d'attaque entre une grande quantité de l'agent oxydant et une teneur convenable du 4-NP.

De même l'augmentation du taux d'abattement de la DCO d'une valeur de 3% pour $R=3$ à une valeur de 80% à $R=6$ et 12 nous a permis de dire que l'ouverture du noyau aromatique et la transformation des aromatiques en produits aliphatiques seront plus rapides en présence d'une quantité importante de H_2O_2 .

III-2-2- Effet du pH

Le pH du milieu étudié est l'un des paramètres les plus importants qui influent sur la dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée. Dans le procédé Fenton, il influe sur la spéciation du fer donc sur la disponibilité des ions Fe^{2+} libres.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

L'étude de l'effet de pH sur le procédé Fenton a été réalisée pour une concentration initiale de $[4\text{-NP}] = 20\text{mg/L}$, un rapport $R=12$ et une teneur en $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{ M}$.

Les résultats de la dégradation de 4-NP par le procédé Fenton sont présentés dans la figure III-3.

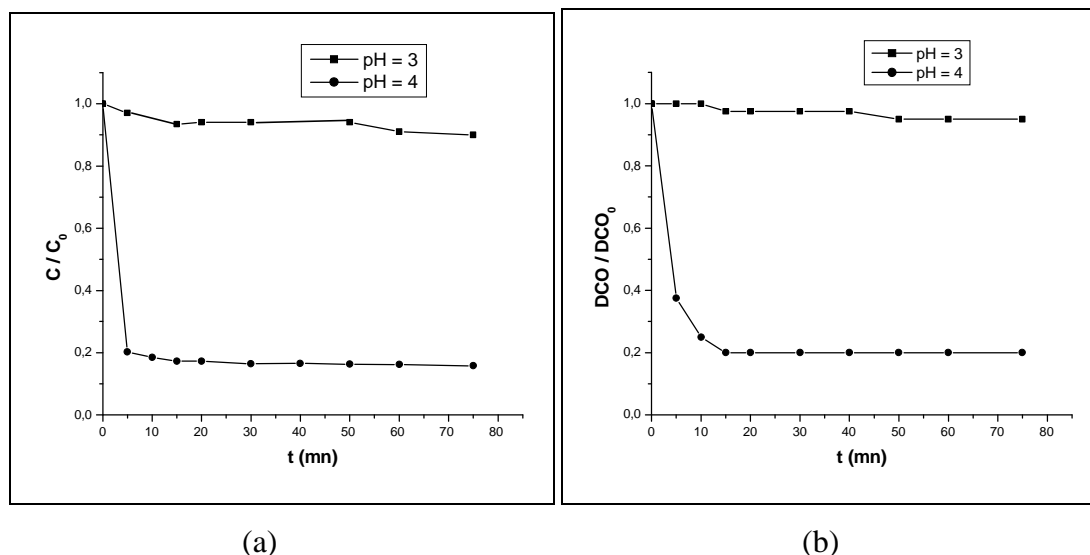


Figure III- 3: Effet de pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton; $[4\text{-NP}] = 20\text{mg/L}$, $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [4\text{-NP}] = 12$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $V = 300\text{mL}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Les résultats montrent que pour une valeur de $\text{pH}=3$, on obtient un rendement de dégradation du 4-NP de 10% et un taux d'abattement de la DCO de 5% après 75 mn de traitement qui sont très inférieurs à ceux qui sont trouvés dans le cas où le pH est égal à 4 où le rendement d'oxydation est de 84% et un taux d'abattement de la DCO de 80%, ce qui nous permet de dire que la valeur optimale de pH est égale à 4.

Le faible rendement de dégradation obtenu à $\text{pH}=3$ peut être dû à la faible régénération du Fe (II) à ce pH. De plus les faibles valeurs de pH favorisent la réaction de consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène selon Tang et Huang (1996). [69]

III-2-3- Effet de la concentration des ions de Fe(II)

Il a été démontré que les ions de fer sont les catalyseurs les plus utilisés pour l'oxydation des polluants organiques dans le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) dû à ses critères historiques, environnementaux et économiques. [27]

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Dans notre travail, nous avons étudié l'influence de la teneur en Fe^{2+} sur la dégradation du p-NP en faisant varier la concentration de Fe^{2+} de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ à $2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau III-2 et illustrés dans la figure III-4.

Tableau III-2 : Effet de $[\text{Fe}^{2+}]$ sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus dans le procédé Fenton.

Concentration des ions de Fe^{2+} ajouté (M)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
5×10^{-5}	80%	80%
10^{-4}	84%	80%
2×10^{-4}	76%	63%

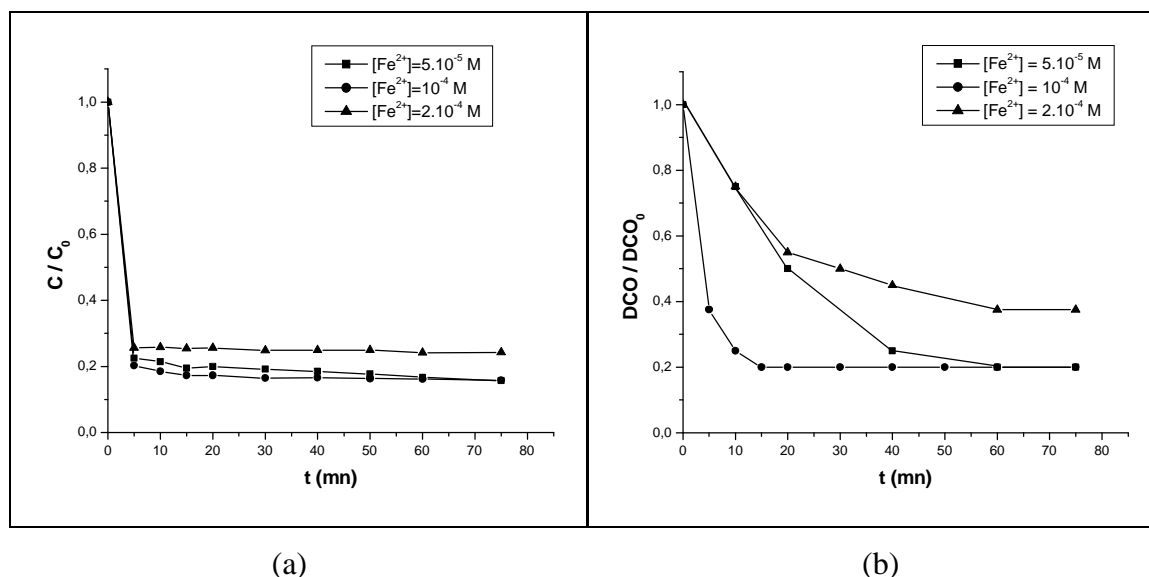


Figure III-4: Effet de $[\text{Fe}^{2+}]$ sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton;

[4-NP]=20mg/L, pH=4, R=12, V= 300mL, T = 20°C.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Le tableau III-2 et la figure III-4 montrent que l'augmentation de la concentration du fer ferreux, jouant le rôle du catalyseur, dans ce procédé implique l'augmentation du rendement de dégradation ainsi que du taux d'abattement de la DCO pour atteindre une valeur optimale de $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$. L'excès de Fe est défavorable car il conduit à la formation des hydroxydes de Fer ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) empêchant l'efficacité du procédé.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

III-2-4- Effet de l'acide utilisé pour fixer le pH

Si le pH est un facteur qui contrôle l'efficacité du procédé Fenton, l'acide employé pour régler ce pH peut également être un facteur déterminant du bon déroulement du traitement. Pour vérifier ce point de vue, l'incidence de trois acides forts (H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4) sur la cinétique et le rendement du traitement du 4-NP, est testée en présence de H_2O_2 et de fer ferreux.

Le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO sont présentés dans la figure III-5 et mentionnés dans le tableau III-3.

Tableau III-3: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement du 4-NP par le procédé Fenton en fonction de l'acide utilisé pour l'ajustement du pH.

Acide utilisé	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
H_2SO_4	84%	80%
HNO_3	78%	75%
HClO_4	90%	83%

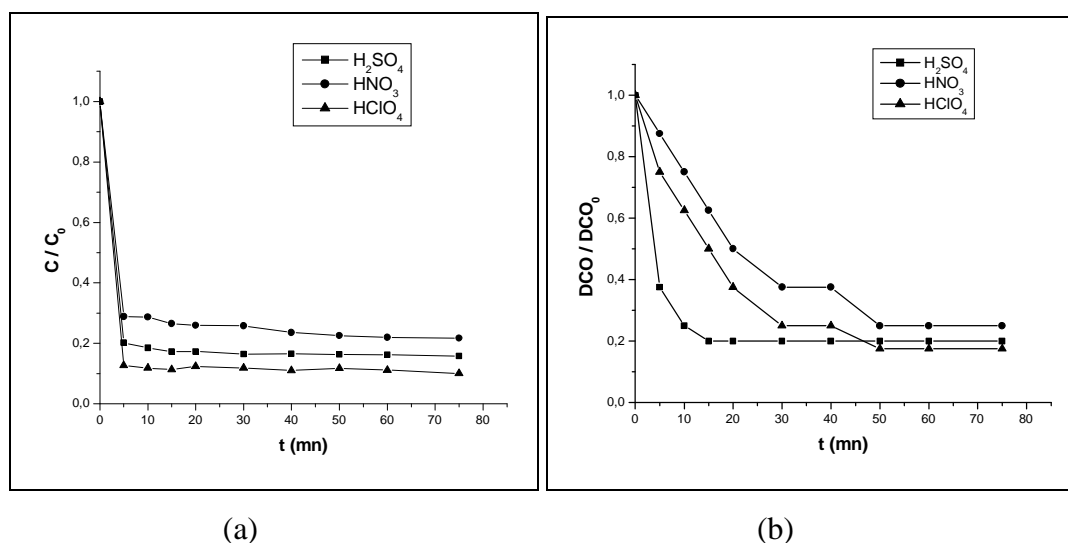


Figure III-5: Effet de l'acide utilisé pour fixer le pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{pNP}]=20\text{mg/L}$, $V=300\text{mL}$, $\text{pH}=4$, $R=12$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

A partir des résultats trouvés, on peut classer les trois acides utilisés selon leur influence sur l'efficacité du procédé Fenton comme suit : $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$ c'est-à-dire que l'acide perchlorique est le meilleur acide utilisé pour l'ajustement du pH pour lequel

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO sont optimaux suivi de l'acide sulfurique et ensuite l'acide nitrique.

Il est clair maintenant que l'effet de l'acide ajouté au milieu traité par le procédé Fenton est très important car il influe sur le mécanisme de dégradation de 4-NP, sur la forme de Fe; par exemple en absence de H₂O₂ et dans un milieu fortement acide ne contenant que des ions non complexant NO₃⁻ ou ClO₄⁻, le Fe(III) se trouve sous forme d'ion ferrique hexahydraté [Fe(H₂O)₆]³⁺ (selon M. A. Oturan). [21]

III-2-5- Effet de la concentration du p-Nitrophénol [4-NP]

La quantité de la matière à dégrader est l'un des facteurs qui détermine l'efficacité du procédé de traitement.

Dans ce paragraphe, l'influence de [4-NP] sur l'efficacité du procédé Fenton à dégrader ce polluant organique a été étudié dans les conditions suivantes : pH=4, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R= 12 et tout en variant la concentration de p-NP de 10 à 40 mg/L (tableau III-4, figure III-6).

Tableau III-4 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé Fenton en fonction de [4-NP].

Concentrations du 4-NP (mg/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
10	64%	50%
20	84%	80%
30	87%	85%
40	64%	44%

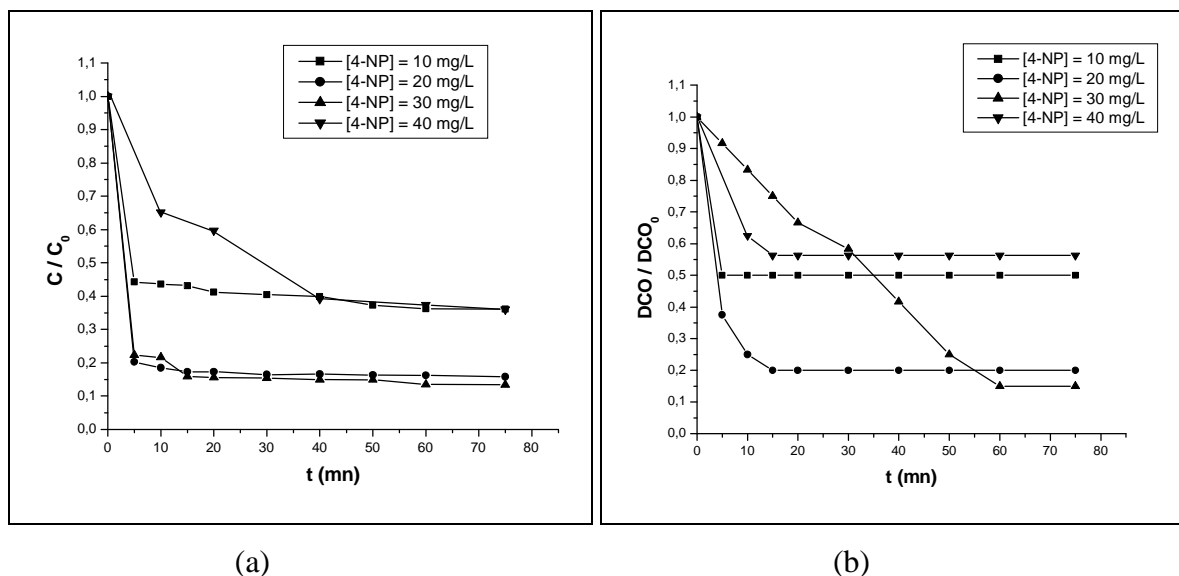


Figure III-6: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé Fenton; $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 4$, $R = 12$, $V = 300 \text{ mL}$, $T = 20^\circ \text{C}$.
(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Une augmentation de la concentration du 4-Nitrophénol augmente le rendement de dégradation ainsi que le taux d'abattement jusqu'à atteindre un taux maximal d'oxydation (87%) et d'abattement de DCO (85%) à une concentration de [p-NP] = 30 mg/L. Au-delà de cette valeur, une augmentation de la quantité de la matière polluante abaisse le taux de minéralisation.

III-3-Oxydation du p-Nitrophénol par le procédé UV seul ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

Le traitement du 4-NP par UV seul implique la photolyse de ce polluant puis sa minéralisation en produisant des produits inorganiques (CO_2 , H_2O , NO_3^- , ...).

La dégradation du p-NP a été réalisée en utilisant une lampe UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Nous avons étudié l'effet de quelques paramètres qui peuvent influencer sur le taux de dégradation et de minéralisation du 4-NP.

III-3-1- Effet du pH

Comme il a été mentionné précédemment, le pH est un paramètre très important dans notre travail, pour cette raison nous avons étudié son influence sur ce procédé.

En variant le pH entre 4 et 10, la dégradation du p-NP ainsi que le taux de minéralisation changent suivant la variation du pH (voir le tableau III-5 et la figure III-7).

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Tableau III-5: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV en fonction du pH.

pH	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
pH du milieu=5,9	58%	50%
pH = 4	70%	63%
pH = 10	47%	47%

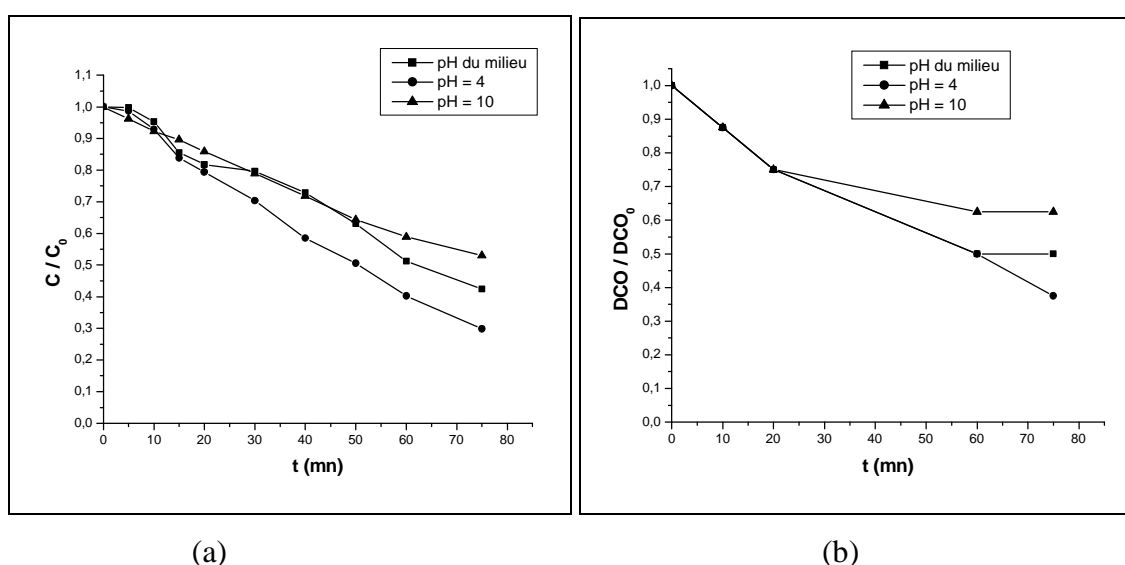


Figure III-7: Effet du pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV seul; [4-NP]=20mg/L, V= 300mL, T = 20°C.
(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

D'après la figure III-7 et le tableau III-5, on constate que la dégradation du 4-NP dépend de la valeur du pH. Ces résultats montrent que le 4-NP peut atteindre un rendement de 70% et un taux d'abattement de la DCO de 63% à un pH égal à 4, et ils diminuent progressivement par augmentation du pH ce qui implique que la photolyse de 4-NP à $\lambda=254$ nm est défavorable dans un milieu basique. Ceci peut être expliqué comme suit : le 4-NP est un acide faible ($pK_a=7,15$) qui se trouve sous sa forme moléculaire à pH acide ou neutre et sous sa forme basique (phénate) dans un milieu basique, donc l'attaque de la molécule de 4-NP sous sa forme acide est plus rapide que la forme de phénate. [47]

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

*Nos résultats sont meilleurs que ceux publiés par Daneshvar et al (2007) et Wan et al (1994) où ils ont trouvé que le 4-nitrophénol est un composé très peu photolysable (ou très lentement) par photolyse à 254 nm. [48]

III-3-2- Effet de la concentration du *p*-Nitrophénol [4-NP]

La concentration du polluant traité est un facteur déterminant dans notre étude car il influe sur le rendement du traitement. Pour vérifier ce point de vu nous avons étudié la photolyse du 4-nitrophénol pour différentes concentrations de [4-NP] (10 à 40mg/L). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-6 et la figure III-8.

Tableau III-6: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV en fonction de [4-NP].

[4-NP] (mg/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
10	96%	90%
20	58%	50%
30	25%	25%
40	23%	20%

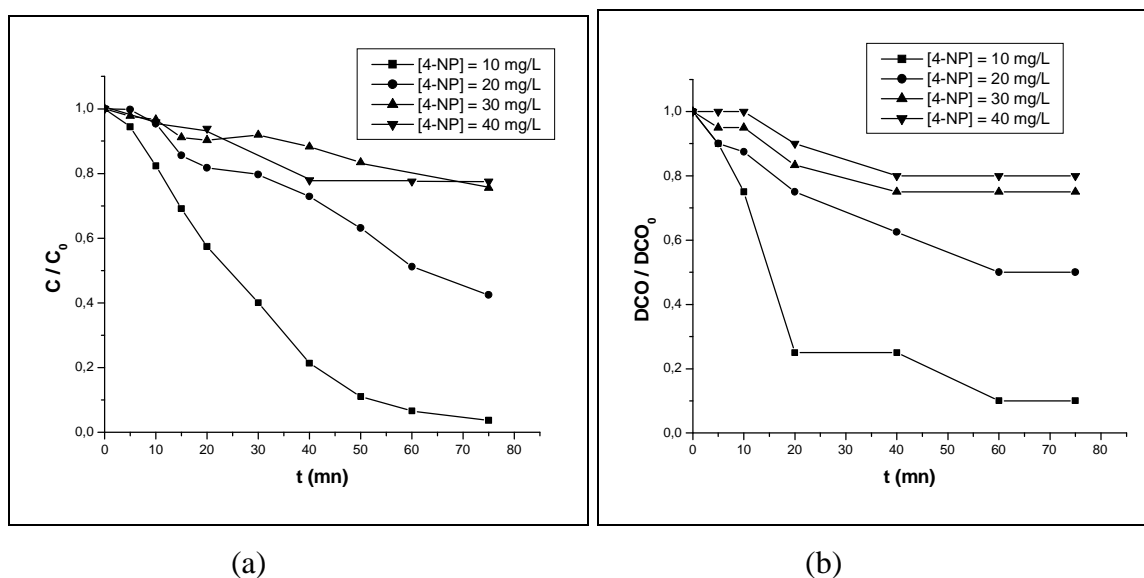


Figure III-8: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV seul; pH du milieu, V= 300mL, T=20°C.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation (pour le même pH et la même durée de traitement) diminue lorsque la concentration en 4-NP augmente dans la solution à traiter, ceci peut être dû à l'imperméabilité de la solution traitée aux radiations ultraviolettes, ainsi que la formation des produits intermédiaires. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par N. Daneshvar et al. (2007) [23]

III-4-Oxydation du p-Nitrophénol par le procédé UV/ H₂O₂

Une voie d'amélioration de l'efficacité du procédé UV consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans le milieu à traiter. En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles (62) à des vitesses et concentrations contrôlables.



III-4-1- Effet du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [4\text{-NP}]$

L'influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène sur le taux de dégradation et de minéralisation d'une solution de 4-NP (20mg/L) a été étudiée en fonction du temps d'irradiation. Les résultats de ce traitement sont présentés dans la figure et le tableau ci-dessous.

Tableau III-7 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂ en fonction de R (H₂O₂/4-NP).

R (H ₂ O ₂ /4-NP)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R = 0	58%	50%
R = 3	93%	87%
R = 6	100%	100%
R = 12	100%	100%

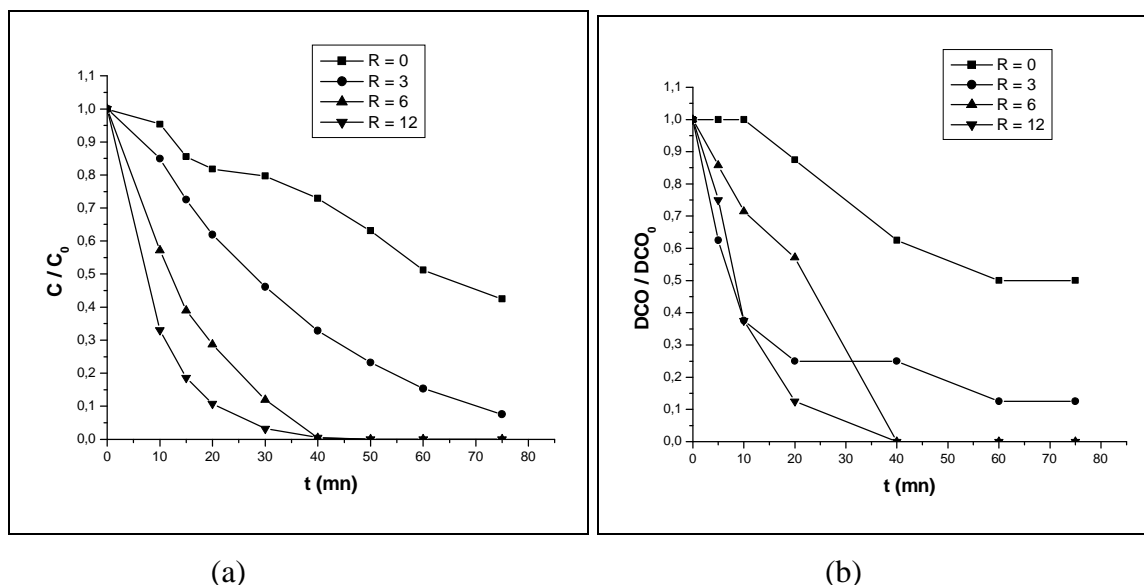


Figure III-9 : Effet du rapport R (H₂O₂/4-NP) sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/H₂O₂; [4-NP]=20mg/L, pH du milieu, V= 300mL, T = 23°C.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Les résultats trouvés montre qu'une augmentation de R de 3 à 12 provoque une augmentation des taux de dégradation et d'abattement de la DCO pour atteindre une minéralisation totale de ce polluant organique à des valeurs de R égales à 6 et 12 après 40 mn du traitement. Ils sont très importants par rapport à ceux qui sont trouvés par Daneshvar et al. (2007) où ils ont obtenus un rendement de 60% et ils ont montré que le rendement d'oxydation de ce composé augmente avec la concentration en H₂O₂ en prenant en considération l'effet de l'irradiation UV. Les principaux sous-produits de dégradation du 4-NP sont les ions nitrates et nitrites selon Garcia-Einschlag et al. (2003), [70] l'hydroquinone et le 4-nitrocatéchol selon Daneshvar et al (2007). [24]

* Approche cinétique

Comme il a été montré précédemment, le 4-NP est un composé photolysable à 254 nm. En présence de H₂O₂, l'équation cinétique globale comprend en fait deux composantes, la photolyse directe et la dégradation par les radicaux hydroxyles formés :

$$\frac{-d[4NP]}{dt} = \left\{ \frac{-d[4NP]}{dt} \right\}_{\text{photolyse}} + \left\{ \frac{-d[4NP]}{dt} \right\}_{\text{HO}^\bullet} \quad (90)$$

La photolyse à 254 nm peut être représentée par une loi cinétique de pseudo-premier ordre.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

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

$$\frac{-d[4NP]}{dt} = k_{app,HC} \cdot [4NP] \sim k_{app,tot} \cdot [4NP] \quad (91)$$

Avec $(k_{app,\cdot\text{OH}} + k_{app,Photo}) \cdot t = k_{app,tot} \cdot t$

L'équation cinétique globale devient donc :

$$\ln \frac{[4-NP]_t}{[4-NP]_0} = -k_{app(4-NP)} \cdot t \quad (92)$$

L'application de cette simple loi du premier ordre aux résultats de l'effet du rapport R conduit à une application très correcte, comme le montre la Figure III-10 et le tableau III-8.

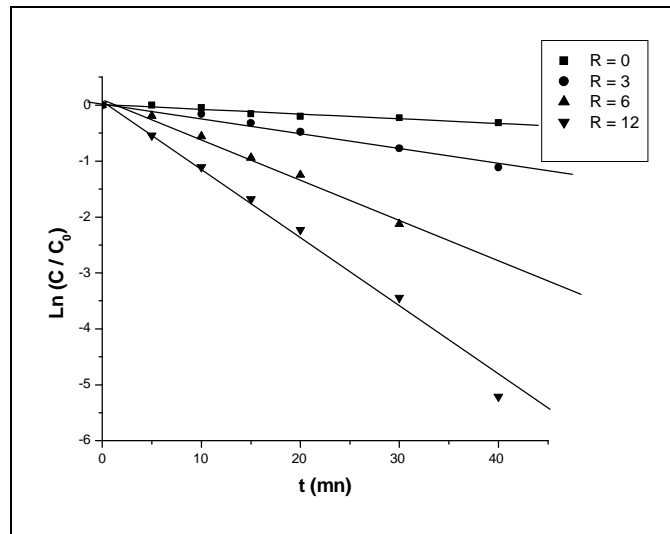


Figure III-10: Exploitation cinétique de l'effet de R sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂; [4-NP]=20mg/L, pH du milieu, V=300ml, T=20°C.

Tableau III-8: Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) de 4-NP par le procédé d'UV/H₂O₂ en fonction de R.

R (H ₂ O ₂ /4-NP)	Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) (mn ⁻¹)
R = 0	$0,84 \times 10^{-2}$
R = 3	$2,86 \times 10^{-2}$
R = 6	$12,45 \times 10^{-2}$
R = 12	$12,71 \times 10^{-2}$

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

L'énergie des photons à la longueur d'onde $\lambda=254\text{nm}$ est suffisamment élevée pour provoquer la décomposition de H_2O_2 en radicaux hydroxyles, à raison de deux moles de HO^\cdot formées par photon absorbé (Legrini et al (1993), [71] Venkatadri et Peters (1993)). [72] Ce qui explique nos résultats trouvés, c'est-à-dire une augmentation du rapport R accélère la constante de vitesse d'élimination du 4-NP.

III-4-2- Effet du pH

Le pH joue un rôle important et complexe dans le système de couplage UV/ H_2O_2 (Tace (1992) [73]). Pour étudier son influence sur la dégradation du p-NP nous avons effectué plusieurs expériences tout en variant la valeur du pH de 4 à 10. La figure et le tableau suivants présentent les résultats de cette étude.

Tableau III-9 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2 en fonction de pH.

pH de 4-NP	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
pH du milieu=5,9	100%	100%
pH = 4	96%	95%
pH = 10	97%	97%

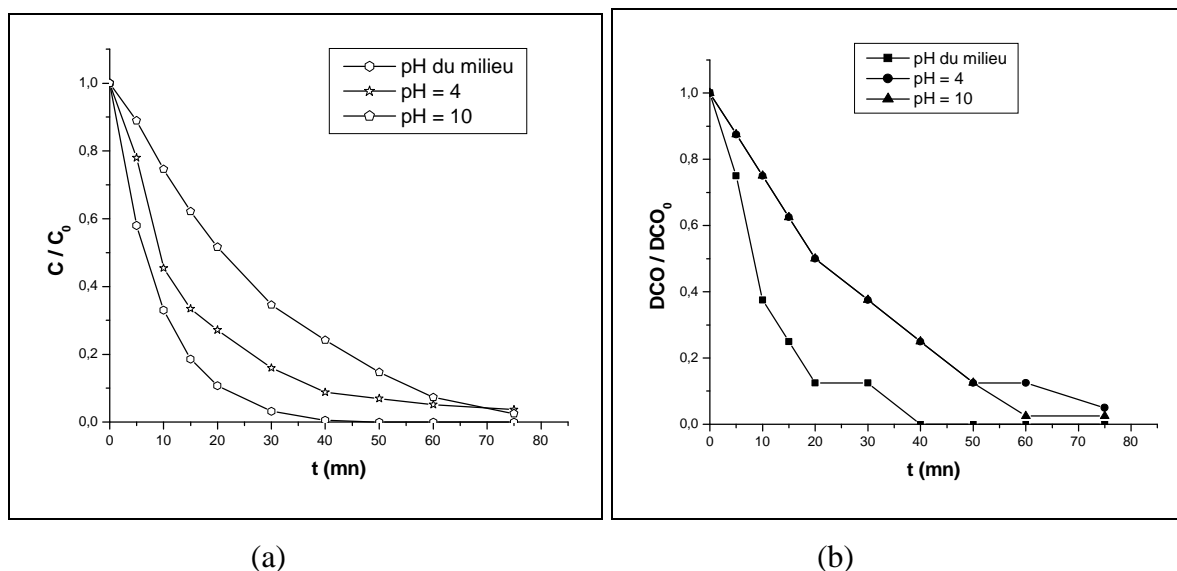


Figure III-11 : Effet du pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/ H_2O_2 ; [4-NP]=20mg/L, R =12, V= 300mL, T = 23°C.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Les résultats montrent que les rendements du traitement restent toujours très importants dans les trois cas. Mais ça ne veut pas dire qu'on peut ignorer leur changement selon le pH du milieu étudié.

Le taux de dégradation augmente par augmentation du pH dans un milieu acide faible, jusqu'à atteindre l'objectif désiré c'est à dire la dégradation totale au pH d'environ 6 de la solution de 4-NP et diminue dans un milieu alcalin (pH = 10).

En effet, le pKa de H_2O_2 est de 11,7 et à partir de pH=8,5, l'effet de la présence de HO_2^- est significatif. Il y a donc deux effets antagonistes :

- l'augmentation de la vitesse d'oxydation du composé organique due à l'accélération de la réaction de photolyse de HO_2^- ($\epsilon_{HO_2^-} = 240 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{H_2O_2} = 18,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), donc à l'augmentation de la production de radicaux $\cdot OH$;
- la diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique compte tenu de la compétition plus élevée de la réaction des radicaux $\cdot OH$ avec HO_2^- , puisque la constante de vitesse du radical $\cdot OH$ avec l'ion HO_2^- est 100 fois plus grande qu'avec la molécule de peroxyde d'hydrogène.

III-4-3- Effet de la concentration de p-Nitrophénol [4-NP]

En maintenant le rapport constant $R = 12$, nous avons fait varier la concentration initiale du 4-NP, les résultats de l'influence de la quantité du 4-NP sur le procédé UV/ H_2O_2 sont présentés dans le tableau III-10 et la figure III-12.

Tableau III-10 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2 en fonction de [4-NP].

[4-NP] (mg/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
10	100%	100%
20	100%	100%
30	98%	92%
40	66%	63%

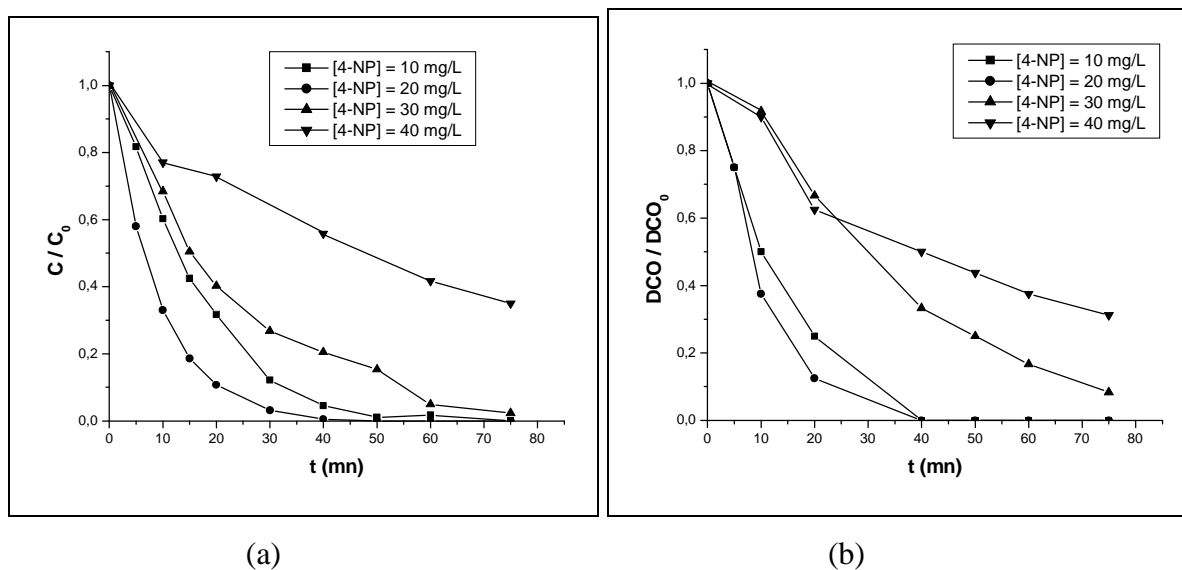


Figure III-12 : Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé de UV/H₂O₂; pH du milieu, R =12, V= 300mL, T = 23°C.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

En examinant le tableau et la figure ci-dessus, on peut dire que plus la concentration initiale du composé est importante, plus le temps d'irradiation nécessaire augmente, évidemment. Par exemple, pour un temps d'irradiation de 75 minutes, la dégradation totale d'une concentration du [4-NP] ≤ 20 mg/L est obtenue.

Cette observation est en accord avec les données de la littérature qui précisent que le 4-NP est tout d'abord transformé par le radical $\cdot\text{OH}$ en premiers sous-produits (ion nitrite et nitrate, nitro-catéchol, nitro-o-benzoquinone) puis en acides aliphatiques (acide oxalique et acide acétique) et en dioxyde de carbone (Kavitha et Palanivelu (2005)). [64]

* Approche cinétique

La cinétique de dégradation de la solution de 4-NP a été étudiée en fonction de la concentration [4-NP] dans les conditions opératoires signalées dans le paragraphe précédent et les résultats obtenus sont présentés dans la figure III-13 et le tableau III-11.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

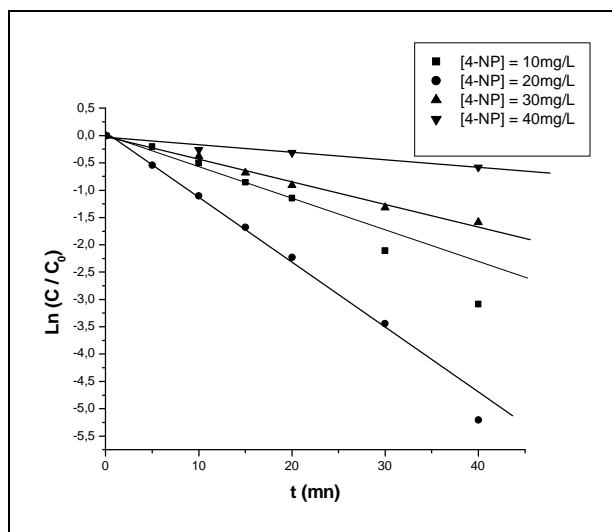


Figure III-13: Exploitation cinétique de l'effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-NP par le procédé de UV/H₂O₂; pH du milieu, V= 300mL, T = 20°C.

Tableau III-11 : Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) de 4-NP par le procédé UV/H₂O₂ en fonction de [4-NP].

[4-NP] (mg/L)	Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) (mn^{-1})
10	$7,80 \times 10^{-2}$
20	$12,71 \times 10^{-2}$
30	$4,10 \times 10^{-2}$
40	$1,37 \times 10^{-2}$

Les résultats montrent que pour un rapport R= 12 et un pH du milieu, l'efficacité de minéralisation ainsi que la constante de vitesse de la réaction diminue lorsque la concentration en 4-NP augmente dans la solution à traiter car cette augmentation de [4-NP] accroît le nombre de 4-NP dans le milieu étudié pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution du taux et de la vitesse d'élimination de p-NP. Ce résultat est en accord de celui trouvé par Lê Vinh Hoang [48] lors de la dégradation du 4-Chlorophénol par le couplage UV/H₂O₂.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

III-5-Oxydation du p-Nitrophénol par le procédé UV/ Fe²⁺

III-5-1- Effet du pH

Sachant que le pH est un facteur très important déterminant la spéciation du fer donc son contrôle est nécessaire dans notre étude. Pour cette raison nous avons étudié son influence sur le traitement du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺ tout en variant les valeurs de pH de la solution traitée de 3 à 4. Les résultats sont présentés ci-dessous (tableau III-12 et figure III-14).

Tableau III-12 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/ Fe²⁺ en fonction de pH.

pH de 4-NP	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
pH = 3	87%	75%
pH = 4	67%	63%

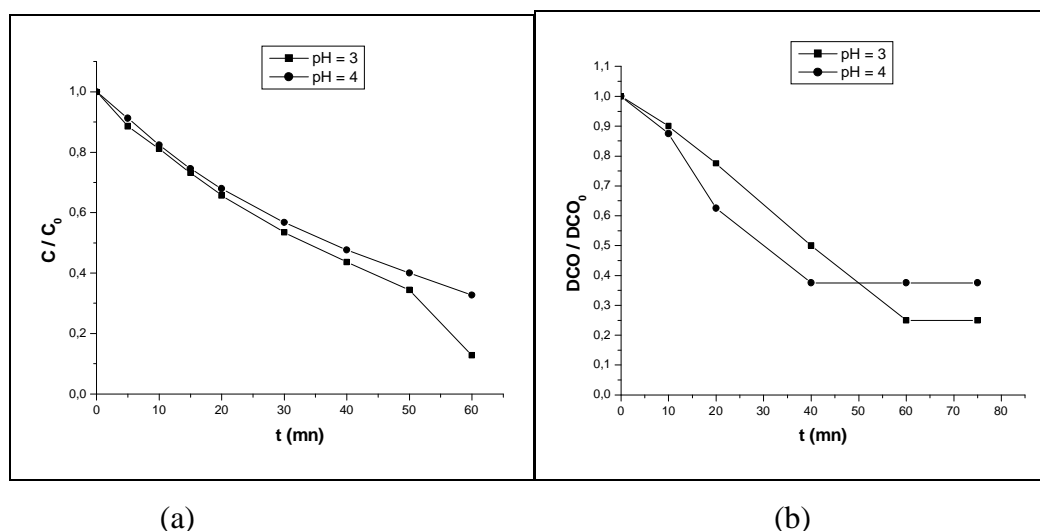


Figure III-14: Effet de pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe²⁺;

[4-NP]=20mg/L, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M, V= 300mL, T = 23°C.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Des résultats obtenus, on constate que le pH optimal dans ce procédé est égal à 3 ; c'est le domaine de la prédominance de [Fe(OH)]²⁺. Cette espèce provoque la réaction de photolyse pour produire des radicaux hydroxyles (66) qui vont oxyder la matière organique.



Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

D'autre part, si on compare le rendement de dégradation du procédé UV seul (70%) (voir le tableau III-5) à celui de UV/Fe²⁺ (67%) à la même valeur de pH=4, on peut dire que les ions de fer ferreux joue le rôle d'un inhibiteur à cette valeur de pH.

III-5-2- Effet de la concentration des ions de Fe(II)

Comme le pH, la présence du fer ferreux et sa teneur dans le milieu étudié sont des paramètres déterminants dans le procédé UV/ Fe²⁺. Donc l'étude de l'influence de cette espèce est nécessaire.

En maintenant le pH=3 et la concentration du 4-Nitrophénol [4-NP]=20mg/L, nous avons fait varier les concentrations [Fe²⁺] de 5×10⁻⁵M à 2×10⁻⁴M. Les résultats trouvés sont présentés dans le tableau et la figure suivants.

Tableau III-13 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/Fe²⁺ en fonction de [Fe²⁺].

[Fe ²⁺] (mol.L ⁻¹)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0	58%	50%
5×10 ⁻⁵	62%	50%
10 ⁻⁴	87%	75%
2×10 ⁻⁴	81%	75%

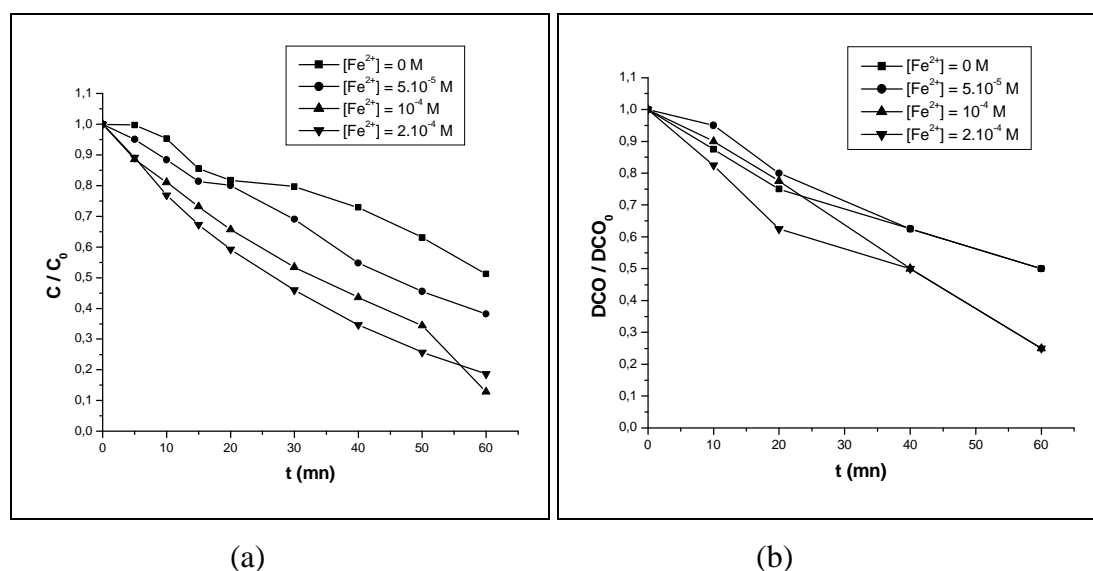


Figure III-15: Effet de [Fe²⁺] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe²⁺;

[4-NP]=20mg/L, pH=3, V=300mL, T=21°C.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Les résultats de la figure III-15 et du tableau III-13 montrent qu'une augmentation de la concentration de $[\text{Fe}^{2+}]$ jouant le rôle du catalyseur dans ce procédé augmente l'efficacité de minéralisation jusqu'à atteindre un rendement maximale de dégradation à une teneur de 10^{-4} M de Fe^{2+} tandis qu'un accroissement des ions du fer ferreux provoque une diminution du taux de minéralisation qui est dû principalement au phénomène de complexation c'est-à-dire que l'excès de Fe^{2+} forme des complexes de Fe^{2+} et Fe^{3+} et principalement le $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

* Approche cinétique

La cinétique de dégradation de la solution de 4-NP a été étudiée en fonction de la concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ (dans les conditions opératoires citées précédemment) supposée du pseudo-premier ordre. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III-16 et le tableau III-14.

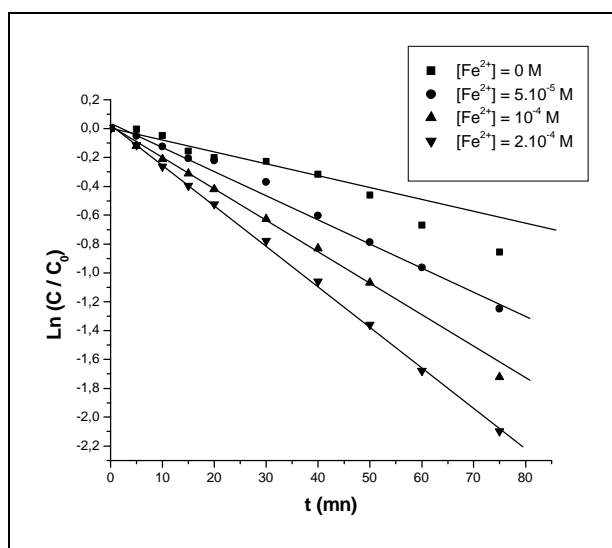


Figure III-16: Exploitation cinétique de l'effet de $[\text{Fe}^{2+}]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/ Fe^{2+} ; $[\text{4-NP}] = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3$, $V = 300 \text{ mL}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Tableau III-14 : Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) de 4-NP par le procédé UV/ Fe^{2+} en fonction de $[\text{Fe}^{2+}]$.

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mol.L^{-1})	Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) (mn^{-1})
0	$1,13 \times 10^{-2}$
5×10^{-5}	$1,68 \times 10^{-2}$
10^{-4}	$2,25 \times 10^{-2}$
2×10^{-4}	$2,81 \times 10^{-2}$

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Du tableau III-14 et la figure III-16, on peut dire que l'augmentation de la concentration de $[\text{Fe}^{2+}]$ engendre la régénération des Fe(II) et par conséquent la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ et accélère la vitesse de dégradation du 4-NP.

III-5-3- Effet de la concentration du p-Nitrophénol [4-NP]

Pour étudier l'influence de la concentration en 4-NP sur le procédé UV/ Fe^{2+} , nous l'avons fait varier de 10 à 40mg/L sous les conditions optimales de $\text{pH}=3$ et de $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$. Les résultats trouvés sont présentés dans le tableau et la figure suivants.

Tableau III-15 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/ Fe^{2+} en fonction de [4-NP].

[4-NP] (mg/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
10	100%	100%
20	87%	75%
30	52%	42%
40	43%	40%

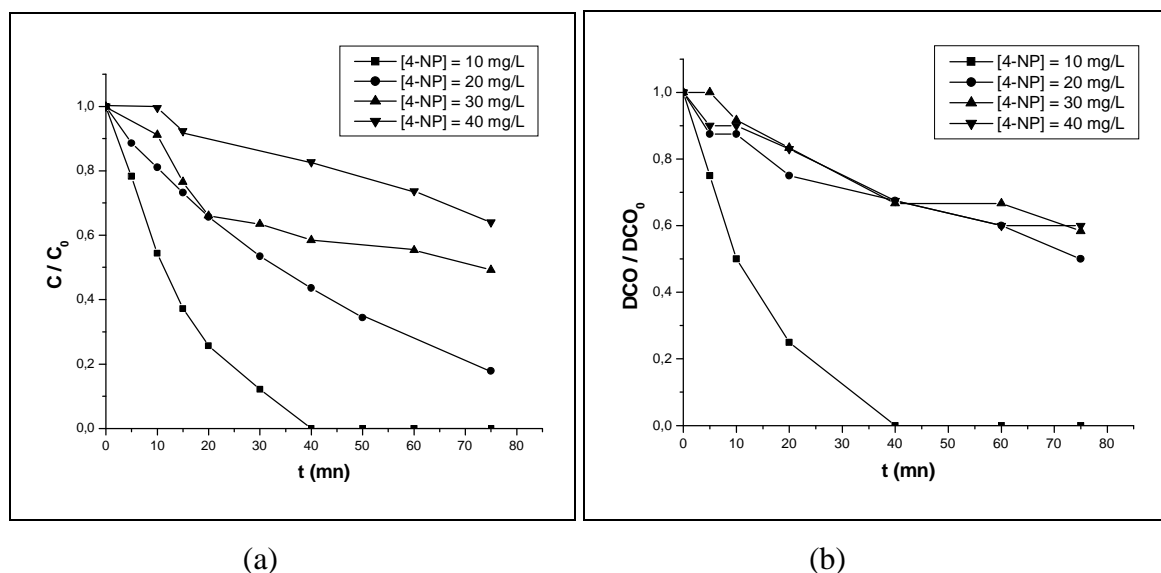


Figure III-17: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/ Fe^{2+} ; $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $\text{pH} = 3$, $V = 300\text{mL}$, $T = 21^\circ\text{C}$.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration du [4-NP] provoque une diminution de l'efficacité du traitement ce qui nécessite un prolongement de la durée du traitement.

* Approche cinétique

La cinétique de dégradation de la solution de 4-NP a été étudiée en fonction de la concentration [4-NP] (dans les conditions opératoires citées précédemment) supposée du pseudo-premier ordre. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III-16 et le tableau III-18.

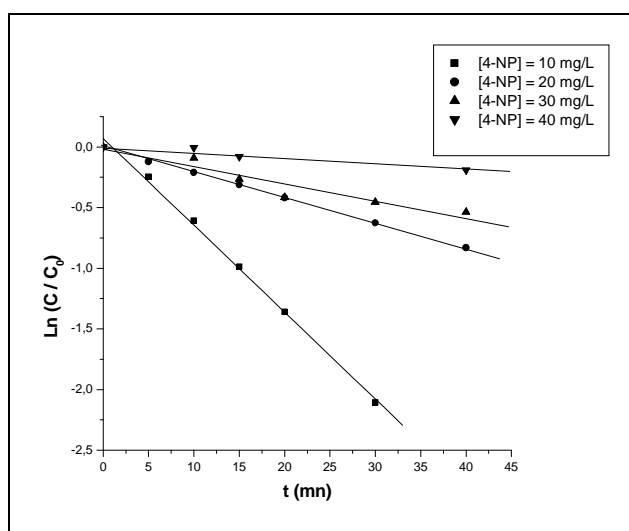


Figure III-18: Exploitation cinétique de l'effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/ Fe²⁺; pH=3, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, V=300mL, T=20°C.

Tableau III-16 : Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) de 4-NP par le procédé UV/ Fe²⁺ en fonction de [4-NP].

[4-NP] (mg/L)	Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) (mn ⁻¹)
10	$7,16 \times 10^{-2}$
20	$2,25 \times 10^{-2}$
30	$1,42 \times 10^{-2}$
40	$0,51 \times 10^{-2}$

L'augmentation de la concentration de la matière organique polluante engendre une diminution de la vitesse de dégradation.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

III-6-Oxydation du p-Nitrophénol par le procédé photo-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺)

La photocatalyse homogène est basée sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement illustrée par les équations (62,64-66) du chapitre I.

Dans cette partie de ce chapitre nous avons étudié l'efficacité de ce procédé à dégrader le 4-NP, ainsi que ses paramètres déterminants.

III-6-1- Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[4-NP]$

La dégradation du 4-NP (20mg/L) a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour différents rapports $[H_2O_2]/[4-NP]$ ($R=3$ à 12) et sous les conditions opératoires de $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-5} M$ et $pH=4$. Les résultats sont présentés dans le tableau III-17 et la figure III-19.

Tableau III-17 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂/Fe²⁺ en fonction de R ($[H_2O_2]/[4-NP]$).

R ($[H_2O_2]/[4-NP]$)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
R = 0	82%	75%
R = 3	95%	95%
R = 6	95%	95%
R = 12	100%	100%

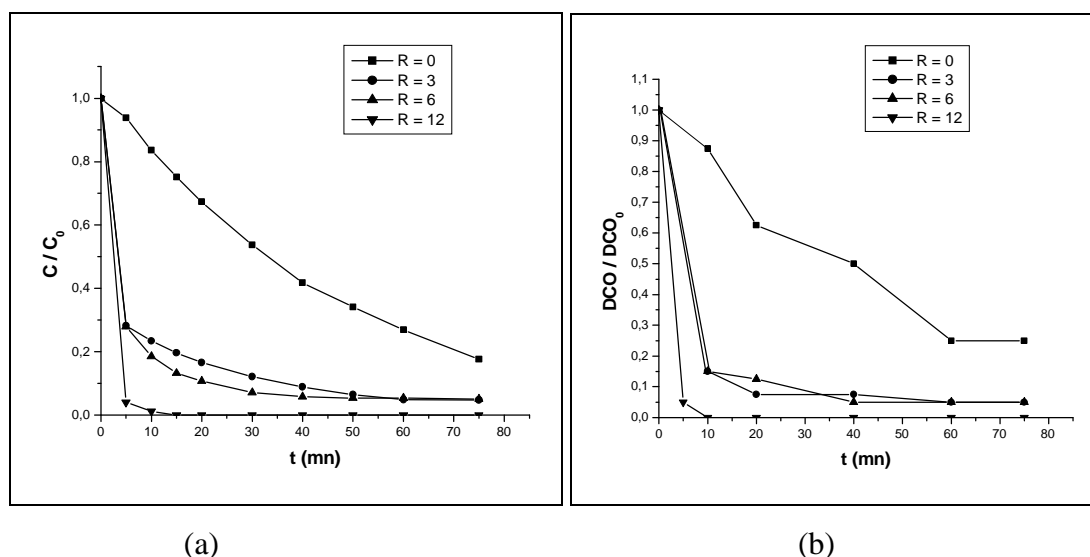


Figure III-19: Effet du rapport R ($H_2O_2/4-NP$) sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂; $[4-NP]=20mg/L$, $pH = 4$, $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-5} M$, $V = 300mL$, $T = 23^\circ C$.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène c'est-à-dire de la quantité des radicaux hydroxyles produits augmente l'efficacité du traitement, puisque ce réactif influence directement sur le rendement de la dégradation.

III-6-2- Effet de la concentration des ions de Fe(II)

L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation du 4-NP (20mg/L) par le procédé photo-Fenton a été effectuée en faisant varier les concentrations de $[Fe^{2+}]$ de 5×10^{-5} à 2×10^{-4} M.

La cinétique de dégradation et les taux d'abattement de la DCO sont présentés graphiquement sur la figure III-20 et numériquement dans le tableau III-18.

Tableau III-18 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂/Fe²⁺ en fonction de $[Fe^{2+}]$.

$[Fe^{2+}]$ (mol.L ⁻¹)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0	100% à t = 40mn	100%
5×10^{-5}	100% à t = 15mn	100%
10^{-4}	91% à t = 75mn	80%
2×10^{-4}	77% à t = 75mn	63%

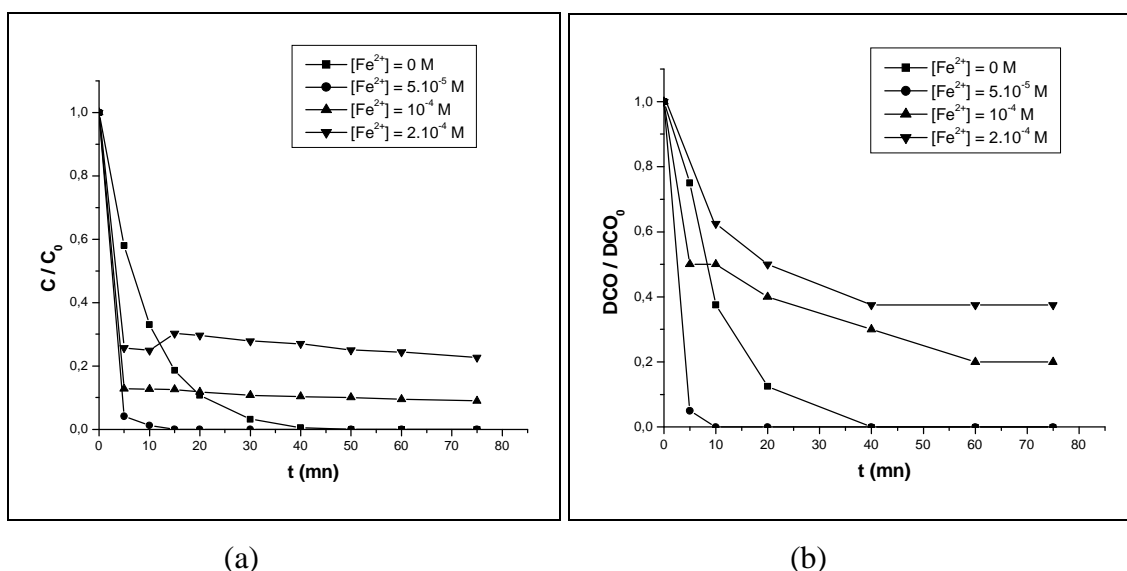


Figure III-20: Effet de $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂; [4-NP]=20mg/L, pH = 4, R=12, V= 300mL, T = 21°C.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

En examinant la figure III-20 et le tableau III-18, on peut dire que la valeur optimale de Fe^{2+} est de 5×10^{-5} M pour la quelle la dégradation et l'élimination de p-NP sont optimales et qu'une augmentation en Fe^{2+} provoque une diminution des taux de dégradation et d'abattement de la demande chimique en oxygène.

Nos résultats trouvés montrent qu'une addition plus élevée de sel du fer a pour conséquence d'une coloration brune de la solution qui gêne l'absorption de la lumière UV nécessaire pour la photo-décomposition. De plus, l'utilisation de quantités importantes de fer est déconseillée, puisqu'elle exige une étape additionnelle de traitement pour éliminer le fer qui reste en solution.

III-6-3- Effet du pH

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système photo-Fenton. Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité des ions Fe^{2+} dépend du pH du milieu.

L'influence de ce paramètre sur l'efficacité de ce procédé a été étudié, tout en variant le pH de 3 à 4 sous les conditions opératoires de $[\text{4-NP}] = 20$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ M, $R = 12$.

Tableau III-19: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2 / Fe^{2+} en fonction de pH.

pH	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
3	93%	93%
4	100%	100%

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

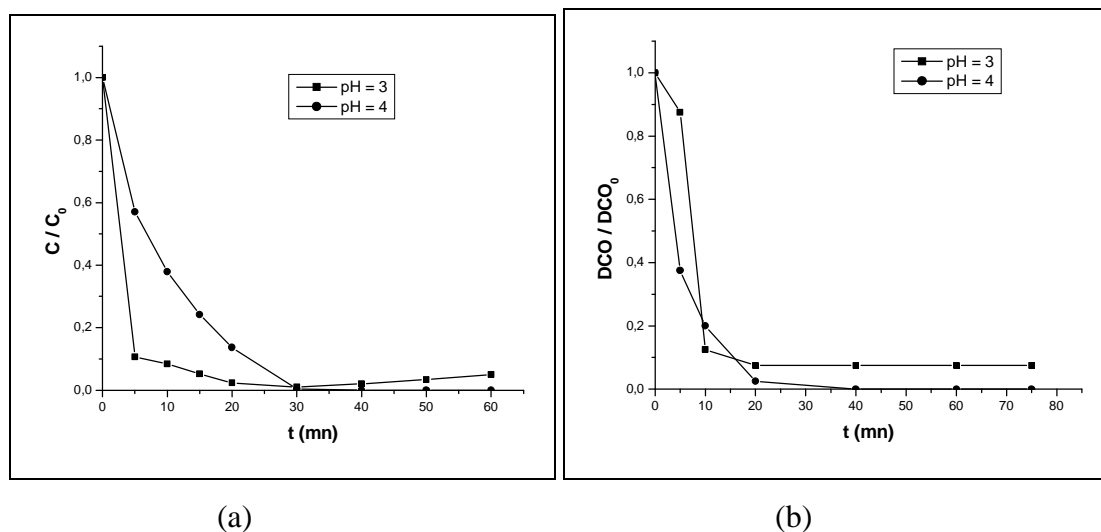


Figure III-21: Effet de pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂; [4-NP]=20mg/L, R=12, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, V=300mL, T=23°C.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Les résultats montrent que pour une même concentration de [4-NP], pH et R, on obtient une dégradation totale du polluant traité à un pH=4, tandis qu'elle est de 93% pour une valeur de pH=3.

III-6-4- Effet de l'acide utilisé pour fixer le pH

L'acide employé pour réguler le pH peut également être un facteur déterminant du bon déroulement du traitement. Pour vérifier ce point de vue, l'incidence de trois acides inorganiques (H₂SO₄, HClO₄ et HNO₃) le rendement du traitement, a été étudié sous les conditions suivantes : [4-NP]=20mg/L, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M et R=12.

Les résultats du traitement sont présentés dans la figure III-22 et le tableau III-20.

Tableau III-20 : Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé photo-Fenton en fonction de l'acide utilisé pour l'ajustement du pH.

Acide utilisé	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
H ₂ SO ₄	100%	100%
HClO ₄	89%	87%
HNO ₃	96%	93%

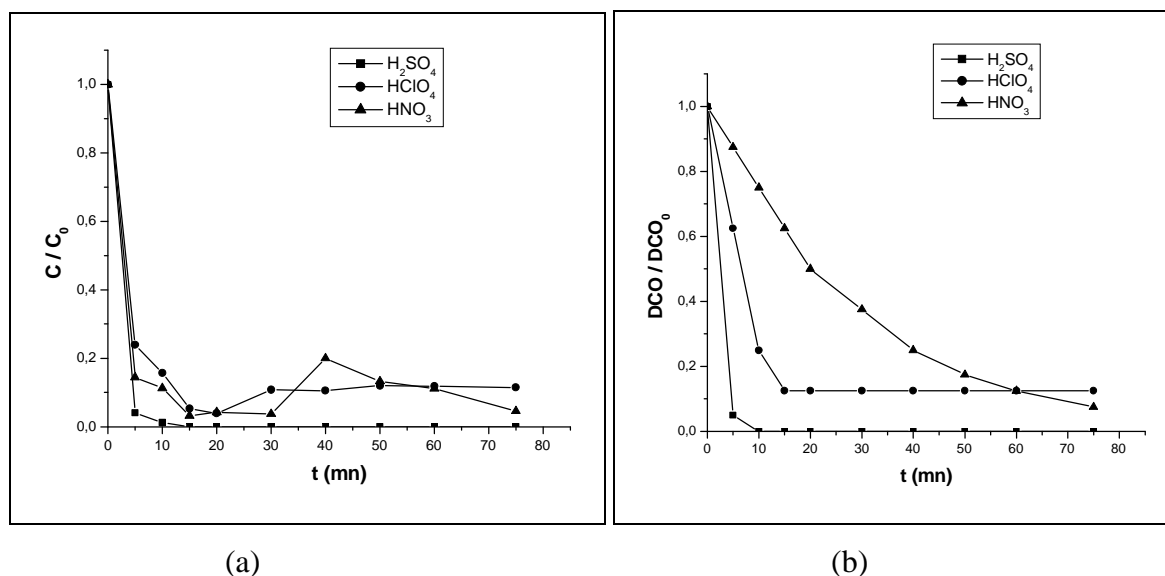
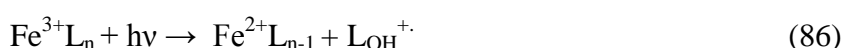


Figure III-22: Effet de l'acide utilisé pour fixer le pH sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [pNP]=20mg/L, V=300mL, pH=4, R=12, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M.
(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Les résultats obtenus dans le tableau et la figure précédents montrent que le meilleur acide à utiliser pour avoir un bon rendement de dégradation est le H₂SO₄ pour le quel le polluant est totalement dégradé; suivi par l'acide nitrique (96%) puis l'acide perchlorique (89%) en troisième position. Ceci peut être dû à la nature et la présence des ligands formés et conduisant à la réaction de photo-Fenton sous l'effet de l'irradiation lumineuse (66-86).



La présence de Fe sous cette forme de complexes et de l'irradiation UV provoque une augmentation de la quantité de ·OH produite. [25]

Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Zawlotzki guivarch (2004) [22] qui a montré que, la dégradation et la minéralisation étaient plus rapides en présence de H₂SO₄ et HNO₃.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

III-6-5- Effet de la concentration de p-Nitrophénol [4-NP]

Dans ce paragraphe, nous avons proposé de montrer l'influence de la concentration de 4-NP sur son taux de minéralisation par le procédé photo-Fenton. Les résultats ainsi obtenus, pour une concentration constante des ions ferreux ($[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), un $pH = 4$ et un rapport $R = 12$ constants pour toutes les manipulations introduites dans cette partie d'étude.

Tableau III-21: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé photo-Fenton en fonction de [4-NP].

[4-NP] (mg/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
10	80%	75%
20	100%	100%
30	94%	72%
40	59%	50%

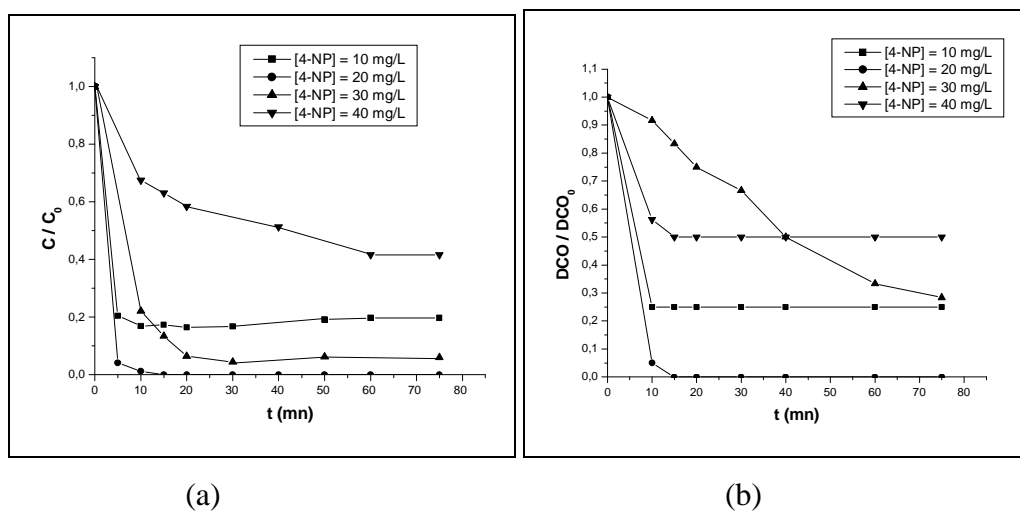


Figure III-23: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 ; $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $pH = 4$, $R = 12$, $V = 300 \text{ mL}$, $T = 21^\circ \text{C}$.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

De cette figure et ce tableau on constate qu'une augmentation de la concentration de 4-NP engendre un accroissement de l'efficacité du procédé de photo-Fenton pour une concentration inférieure ou égale à la concentration de $[4-NP] = 20 \text{ mg/L}$.

Le taux de minéralisation de la matière polluante atteint son maximum (abattement total) à une concentration de 20 mg/L de 4-NP, c'est la valeur optimale dans ce traitement.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Ainsi, pour une concentration supérieure à 20mg/L le taux de dégradation diminue progressivement.

Selon Daphne Hermosilla et al (2009) les sous produits de dégradation des phénols et 4-NP par le procédé photo-Fenton sont : l'acide maléique, l'acide oxalique et l'acide fumarique. [51]

III-7-Oxydation du p-Nitrophénol par photocatalyse hétérogène (UV/TiO₂)

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1972, quand Fujishima et Honda ont rapporté la décomposition photocatalytique de l'eau sur les électrodes TiO₂, ce dernier a été employé avec succès dans la dégradation d'une grande variété de contaminants, y compris les alcanes, les alcools, les acides les carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les hydrocarbures aromatiques, les alcanes et alcènes halogénés, les agents tensioactifs, et les pesticides (Lapertot, 2006; Kuo, 2004). [53]

Dans cette partie de notre travail, nous avons essayé de faire une étude comparative de l'efficacité de deux sources lumineuses (solaire naturelle (UV_{solaire}) et artificielle (UV)) et en présence de dioxyde de titane jouant le rôle d'un catalyseur de la dégradation du 4-NP.

III-7-1- Procédé (UV/TiO₂) basé sur l'irradiation ultra-violet émise par la lampe UV

L'influence de la concentration de TiO₂ sur la photocatalyse hétérogène (UV artificielle) de 20mg/L du 4-NP a été réalisée en variant la concentration de dioxyde de Titane de 0,025 à 1g/L. Les résultats sont représentés dans le tableau III-22 et la figure III-24.

Tableau III-22: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV/TiO₂ en fonction de [TiO₂].

Concentrations de TiO ₂ (g/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0,025	93%	93%
0,25	92%	85%
0,5	89%	89%
0,75	84%	83%
1	75%	75%

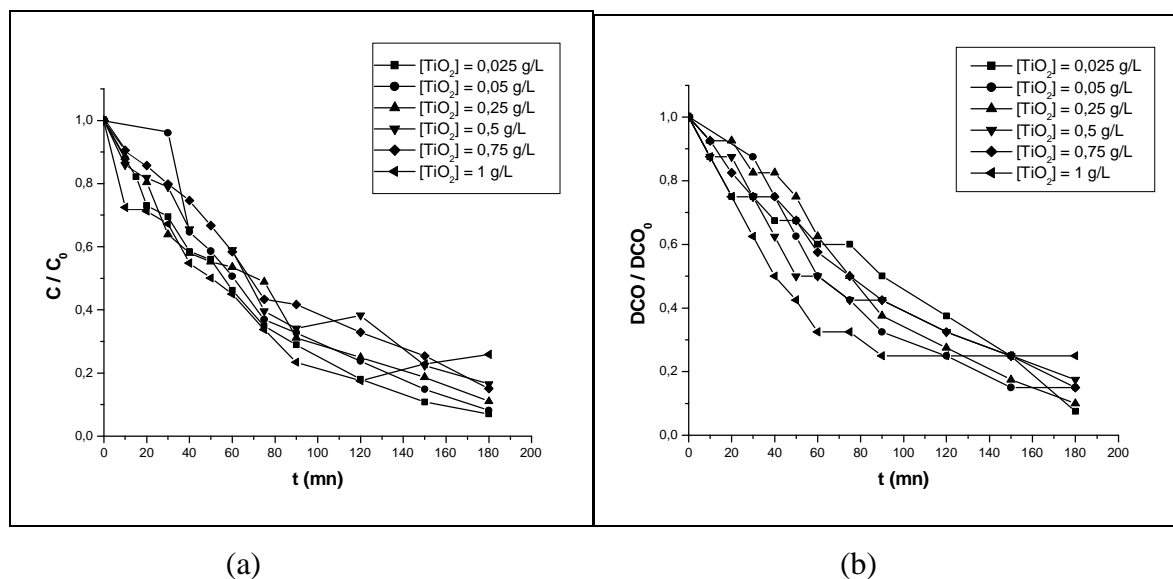


Figure III- 24: Effet de [TiO₂] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV/TiO₂, [pNP]₀=20mg/L, V=300mL, pH du milieu.
(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Dans un milieu acide, les radicaux hydroxyles peuvent être constitués par réaction entre les ions hydroxydes et les trous positifs qui sont les principales espèces d'oxydation ainsi que la réduction par des électrons de la bande de conduction qui peut jouer un rôle très important dans la dégradation du 4-NP. Les particules de TiO₂ tendent à s'agglomérer dans les conditions d'un pH acide et la superficie disponible pour l'adsorption du 4-Nitrophénol et l'absorption de photons serait réduite.

Les résultats de notre étude montrent qu'une augmentation de la masse de photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié, en masquant une partie de la surface photosensible, diminuant donc l'activité photocatalytique. De plus une augmentation de la concentration de TiO₂ anatase au-delà de 0,025g/L favorise l'agglomération des particules microniques, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique.

Nos résultats sont en accord avec ceux publiés dans la littérature (Silva et al (2003)). [74]

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

III-7-2- Procédé (UV/TiO₂) basé sur l'irradiation solaire

Une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs. [53]

L'influence de la concentration de TiO₂ sur la photocatalyse hétérogène (UV solaire naturelle) de 20mg/L du 4-NP a été réalisée en variant la concentration de dioxyde de Titane de 0,025 à 1 g/L. Les résultats sont représentés dans le tableau III-23 et la figure III-25.

Tableau III-23: Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO du 4-NP par le procédé UV_{solaire}/TiO₂ en fonction de [TiO₂].

Concentrations de TiO ₂ (g/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0,025	17%	15%
0,25	67%	63%
0,5	76%	70%
0,75	81%	80%
1	93%	93%

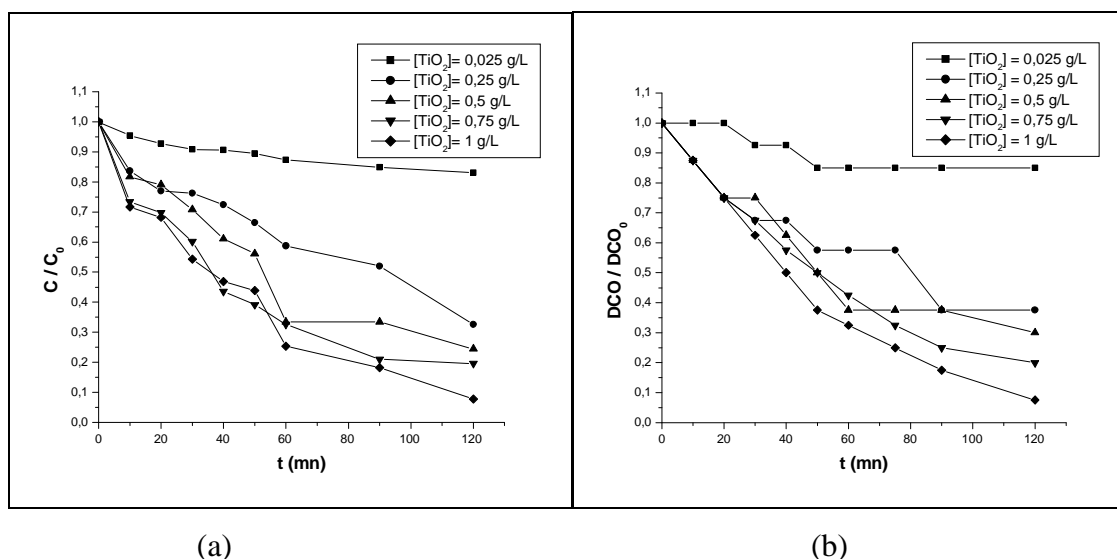


Figure III-25: Effet de [TiO₂] sur la dégradation du 4-Nitrophénol par le procédé UV_{solaire}/TiO₂, [pNP]₀=20mg/L, V=300mL, pH du milieu, T = 28 °C.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Les résultats montrent que le taux de dégradation est affecté par la masse du photocatalyseur, celui-ci augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une masse en photocatalyseur égale à 1 g/L.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Ces résultats sont en contradiction avec les résultats précédents ce qui implique que l'efficacité de la dégradation est affectée par la nature de l'irradiation (solaire naturelle ou artificielle) et la capacité et l'intensité de la source lumineuse.

III-8-Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée mis en jeu

III-8-1-Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée (Fe^{2+}/H_2O_2 , UV seul, UV/ Fe^{2+} , UV/ H_2O_2/Fe^{2+} , UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , UV_{solaire}/ TiO_2)

Dans cette partie de ce chapitre, nous avons essayé de faire une comparaison des rendements de dégradation et des taux de minéralisation entre les procédés utilisés pour la dégradation du 4-NP durant notre travail.

L'étude comparative est représentée dans le tableau III-24 et la figure III-26.

Tableau III-24: Comparaison des rendements de dégradation et des taux d'abattement du 4-NP entre les procédés d'oxydation avancée (Fe^{2+}/H_2O_2 , UV seul, UV/ Fe^{2+} , UV/ H_2O_2/Fe^{2+} , UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , UV_{solaire}/ TiO_2).

Procédé	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
Fe^{2+}/H_2O_2 (pH=4)	84%	80%
UV seul (pH du milieu)	58%	50%
UV/ Fe^{2+} (pH=3)	87%	75%
UV/ H_2O_2 (pH du milieu)	100%	100%
UV/ H_2O_2/Fe^{2+} (pH=4)	100%	100%
UV/ TiO_2 (pH du milieu)	65%	40%
UV _{solaire} / TiO_2 (pH du milieu)	77%	75%

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

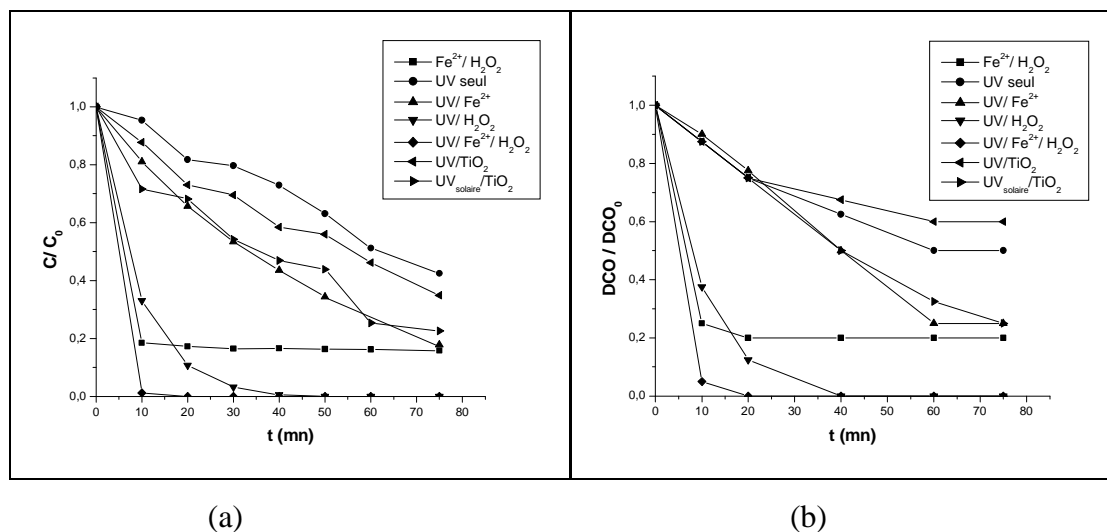


Figure III- 26: Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée (Fe^{2+}/H_2O_2 , UV seul, UV/ Fe^{2+} , UV/ H_2O_2/Fe^{2+} , UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , UV solaire/ TiO_2) ; [4-NP] = 20 mg/L, R= 12, V=300mL.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Les résultats montrent que l'efficacité de la photolyse directe peut être améliorée par l'ajout d'un agent oxydant (H_2O_2); c'est le cas du procédé UV/ H_2O_2 , ou par un catalyseur homogène (Fe^{2+}) dans le cas de la photocatalyse homogène (UV/ H_2O_2/Fe^{2+}) ou hétérogène (TiO_2) dans le procédé UV/ TiO_2 .

Ils montrent aussi que le procédé photo-Fenton reste le plus efficace, le plus rapide parce qu'on peut obtenir une élimination totale du 4-NP dès les premières quinze minutes. Suivi par la photochimie assistée (à 40 minutes).

On constate aussi que les radiations solaires sont plus efficaces à dégrader le p-Nitrophénol en présence d'une quantité importante de TiO_2 comparée à celle (faible quantité) utilisé dans le cas de l'irradiation UV artificiel.

III- 9-Conclusion

L'étude expérimentale de la dégradation du 4-NP pour chaque procédé d'oxydation avancée (UV seul, H_2O_2/UV , H_2O_2/Fe^{2+} , UV/ Fe^{2+} , UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 , UV/ TiO_2 et UV solaire/ TiO_2) ainsi que les paramètres déterminants l'efficacité de chacun d'eux ont été étudiés.

Le couplage du peroxyde d'hydrogène (agent oxydant) et des rayonnements ultraviolets avec les ions ferreux (catalyseur) permet d'améliorer le taux d'élimination d'un polluant organique en produisant plus des radicaux hydroxyles dans le milieu étudié.

Chapitre III : Dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée

Cette étude décrit aussi un nouveau procédé de traitement du 4-NP qui est la photocatalyse hétérogène: c'est une combinaison d'un catalyseur semi-conducteur, le dioxyde de titane, TiO_2 avec une source de lumière ultraviolette naturelle (les radiations solaires) et de comparer son efficacité à celle dans le cas d'utilisation d'une source artificielle.

En fin de ce chapitre une étude comparative a été réalisée pour déduire le procédé le plus efficace et le plus rapide. Elle a montré qu'on peut minéraliser totalement le 4-NP par le procédé photo-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) dans un temps très court.

CHAPITRE IV

*Effet de différents sels sur la
dégradation du 4-Nitrophénol*

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

IV-1- Introduction

Sur terre l'eau se comporte comme un solvant quasi universel et un véhicule de la plupart des substances se trouvant à la surface ou à l'intérieur de la croûte terrestre (exemple : sels minéraux). On pourrait donc dire que dans les eaux naturelles on peut retrouver, au moins à l'état de très faibles traces, tous les corps (ou les produits de leur dégradation) que les eaux ont pu rencontrer au cours de leur cheminement. Ces substances influent directement sur la qualité de l'eau donc sur ses traitements parmi eux: la dégradation des polluants organiques (exemple : 4-NP) et pour vérifier cette dernière nous avons étudié l'influence de quelques ions inorganiques (HCO_3^- , $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, SO_4^{2-} , Cl^-) les plus communs dans l'eau sur l'efficacité des deux procédés: UV seul et UV/ H_2O_2 destinés à l'élimination du 4-NP.

IV-2- Effet de bicarbonates (HCO_3^-) sur la dégradation du 4-NP

IV-2-1-Effet des ions bicarbonates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul

Nous avons étudié l'effet de bicarbonates sur la dégradation du 4-NP pour une concentration initiale de $[\text{4-NP}] = 20\text{mg/L}$ et un pH initial d'environ 8, tout en variant la concentration du sel ajouté de 0,25 à 1g/L. les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-1 et la figure IV-1.

Tableau IV-1 : Effet de $[\text{NaHCO}_3]$ sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV seul.

$[\text{NaHCO}_3]$ (g/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0	58%	50%
1	36%	25%
0,75	27%	20%
0,5	32%	25%
0,25	37%	33%

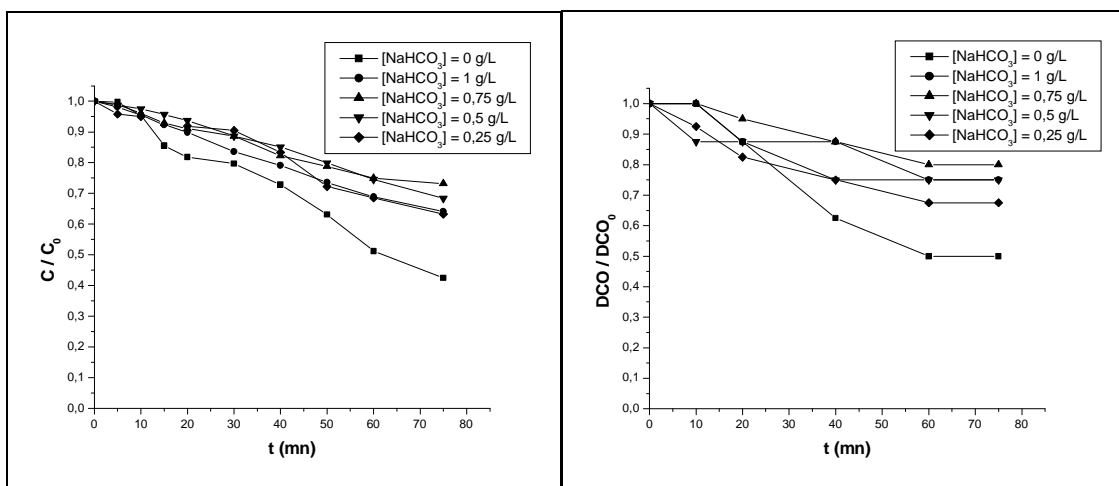


Figure IV-1: Effet de $[\text{NaHCO}_3]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul; $[\text{4-NP}] = 20 \text{ mg/L}$, $V = 300 \text{ mL}$.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Les résultats obtenus montrent que la présence des ions bicarbonates a un effet défavorable sur les rendements de dégradation et de minéralisation du 4-NP. Ils sont en accord avec les travaux de Daneshvar et al (2007) [24] qui ont trouvé que la présence de ce sel provoque une diminution de la vitesse de dégradation du p-NP.

* Approche cinétique

La cinétique de dégradation de la solution de 4-NP en présence de bicarbonates a été étudiée en fonction de la concentration $[\text{NaHCO}_3]$ dans les conditions opératoires signalées dans le paragraphe précédent et les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV-2 et le tableau IV-2.

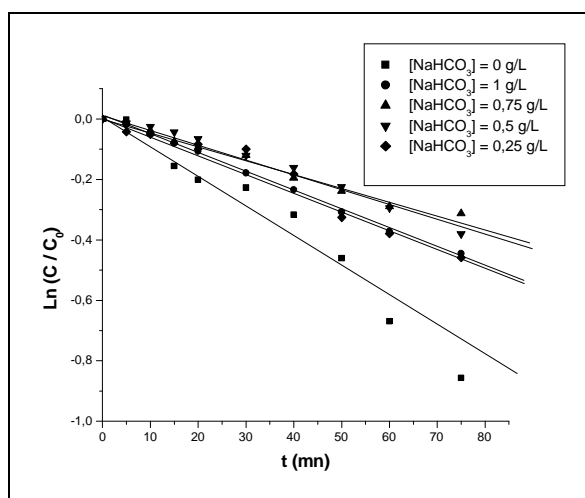


Figure IV-2: Exploitation cinétique de l'effet de $[\text{NaHCO}_3]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul; $[\text{4-NP}] = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5,9$, $V = 300 \text{ mL}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

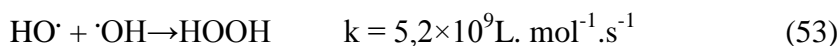
Chapitre IV : Effet de différents sels sur la dégradation de 4-Nitrophénol

Tableau IV-2: Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) de 4-NP par le procédé UV seul en fonction de $[NaHCO_3]$.

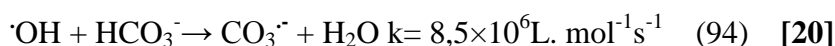
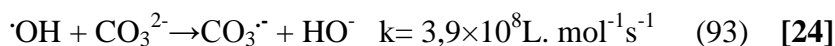
$[NaHCO_3]$ (g/L)	Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) (mn^{-1})
0	$1,13 \times 10^{-2}$
1	$0,62 \times 10^{-2}$
0,75	$0,45 \times 10^{-2}$
0,5	$0,52 \times 10^{-2}$
0,25	$0,62 \times 10^{-2}$

La figure IV-2 et le tableau IV-2 montrent que la présence de bicarbonates (HCO_3^-) dans le milieu étudié est connue comme ayant un effet inhibiteur sur l'efficacité de la dégradation des composés organiques.

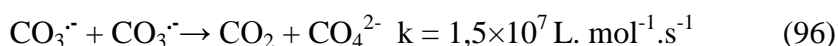
Les études précédentes montrent aussi que pour de faibles concentrations en 4-NP, la combinaison des radicaux $\cdot OH$ est la réaction dominante (53) :



Le radical carbonate ($CO_3^{\cdot -}$) résulte de la réaction entre le radical hydroxyle et les carbonates (93) ou bien les anions de bicarbonates (94) :



A cause de la faible valeur de pK_a , aucune protonation de $CO_3^{\cdot -}$ ne doit être observée dans la gamme de pH entre 0-10 (réaction 95) :



IV-2-2-Effet des ions bicarbonates sur la dégradation de 4-NP par le procédé UV/H₂O₂

L'influence de la présence et de la teneur en bicarbonates a été étudiée dans les mêmes conditions citées préalablement et avec un rapport R=12. Les rendements de dégradation et les taux d'abattement de la DCO sont présentés dans le tableau IV-3 et la figure IV-3.

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

Tableau IV-3 : Effet de $[\text{NaHCO}_3]$ sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de DCO obtenus par le procédé UV/ H_2O_2 .

$[\text{NaHCO}_3]$ (g/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0	100%	100%
1	100%	100%
0,75	96%	95%
0,5	86%	85%
0,25	29%	25%

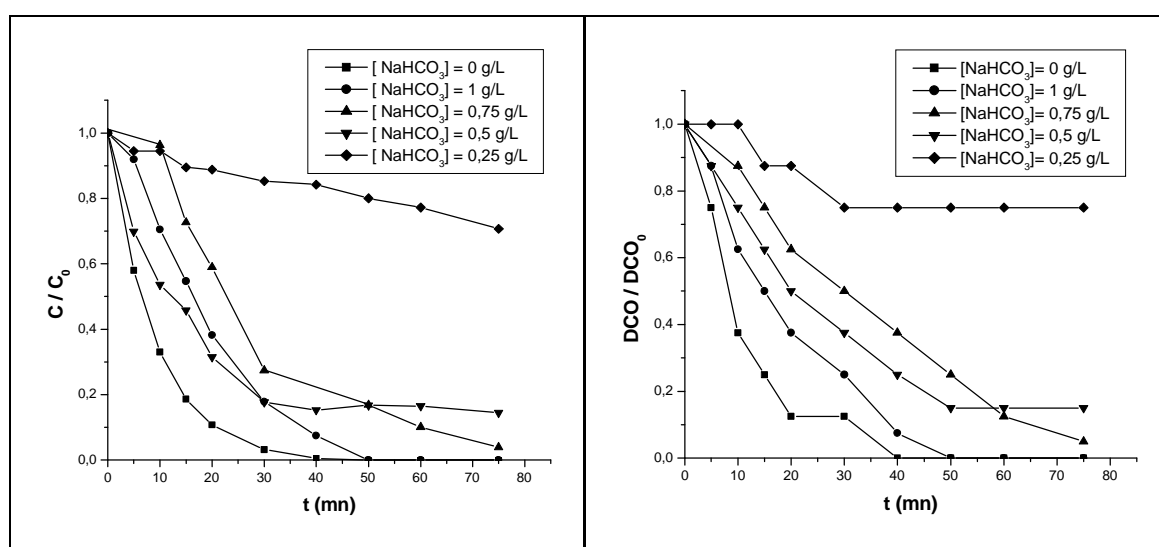


Figure IV-3 : Effet de $[\text{NaHCO}_3]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2 ;

$[\text{4-NP}] = 20 \text{ mg/L}$, $R = 12$, $V = 300 \text{ mL}$.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

En examinant les résultats du tableau IV-3 et de la figure IV-3, on peut dire qu'une augmentation de la concentration du bicarbonate provoque une augmentation du rendement de dégradation et du taux d'abattement de la DCO jusqu'à atteindre une minéralisation totale du milieu étudié en présence de 1 g/L de bicarbonates de sodium.

Donc les ions bicarbonates jouent un double rôle selon sa teneur dans le milieu étudié :

- Catalyseur de la photolyse de H_2O_2 pour des concentrations de $[\text{HCO}_3^-] = 1 \text{ g/L}$
- inhibiteur de la photolyse de H_2O_2 pour des concentrations de $[\text{HCO}_3^-] < 1 \text{ g/L}$.

* Approche cinétique

La cinétique de la dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂ a été étudiée en variant la concentration en sel de bicarbonates. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-4 et le tableau IV-4.

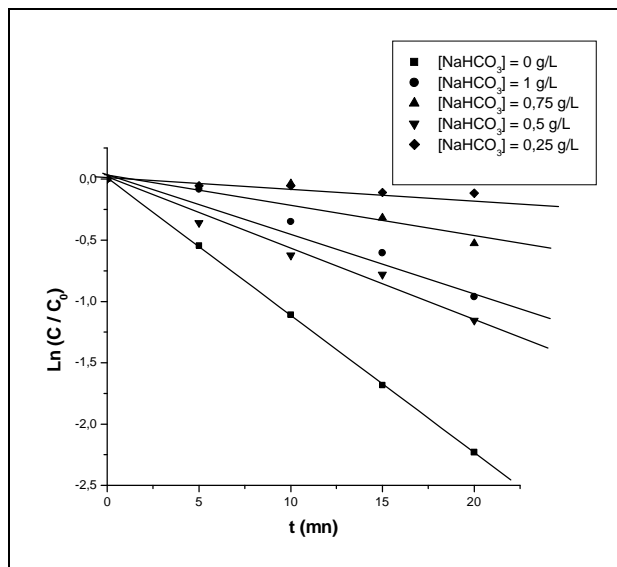


Figure IV-4 : Exploitation cinétique de l'effet de [NaHCO₃] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂ ; [4-NP]=20mg/L, pH=5,9, R=12, V=300mL, T=20°C.

Tableau IV-4 : Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) de 4-NP par le procédé UV/H₂O₂ en fonction de [NaHCO₃].

[NaHCO ₃] (g/L)	Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) (mn ⁻¹)
0	$11,19 \times 10^{-2}$
1	$4,88 \times 10^{-2}$
0,75	$2,63 \times 10^{-2}$
0,5	$5,46 \times 10^{-2}$
0,25	$0,58 \times 10^{-2}$

Les résultats trouvés montrent que la constante de vitesse de la dégradation la plus élevée est celle obtenus dans le cas de la photolyse de H₂O₂ sans ajout de bicarbonates puisque l'irradiation UV engendre une production rapide des [•]OH selon la réaction connue de la photolyse de H₂O₂. Ceci implique que les bicarbonates ralentissent la vitesse de l'élimination de ce polluant organique.

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

IV-3- Effet des ions sulfates (SO_4^{2-}) sur la dégradation du 4-NP

IV-3-1-Effet des ions sulfates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul

Nous avons étudié l'effet des sulfates sur la dégradation du 4-NP pour une concentration initiale de $[\text{4-NP}] = 20 \text{ mg/L}$ et sous un pH du milieu, tout en variant la concentration du sel ajouté de 0,25 à 1 g/L. les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-5 et la figure IV-5.

Tableau IV-5 : Effet de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV seul.

$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (g/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0	58%	50%
1	41%	37%
0,75	41%	35%
0,5	43%	35%
0,25	38%	35%

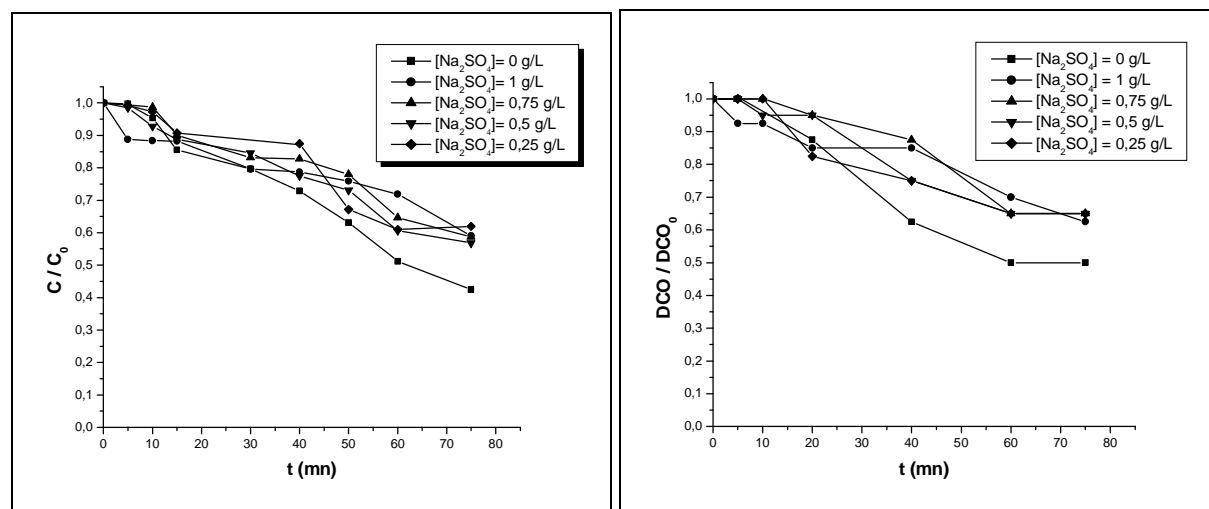


Figure IV-5 : Effet de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul;

$[\text{4-NP}] = 20 \text{ mg/L}$, $V = 300 \text{ mL}$.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Les résultats montrent que l'efficacité de la dégradation augmente par augmentation de la concentration des ions SO_4^{2-} présents en solution, pour atteindre une valeur maximale de 43% à $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,5 \text{ g/L}$, au-delà de cette teneur le taux d'élimination diminue puis il se stabilise à 41%. En comparant ces valeurs à celle obtenus en absence de ces ions, on peut dire que la présence des sulfates inhibe l'oxydation du 4-NP par le procédé UV.

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

IV-3-2-Effet des ions sulfates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂

Nous avons étudié l'effet des sulfates sur la dégradation du 4-NP, pour un rapport R=12 et pour une concentration initiale en p-NP de 20mg/L. les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau et la figure suivants.

Tableau IV-6 : Effet de [Na₂SO₄] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV/H₂O₂.

[Na ₂ SO ₄] (g/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0	100%	100%
1	100%	100%
0,75	100%	100%
0,5	94%	93%
0,25	100%	100%

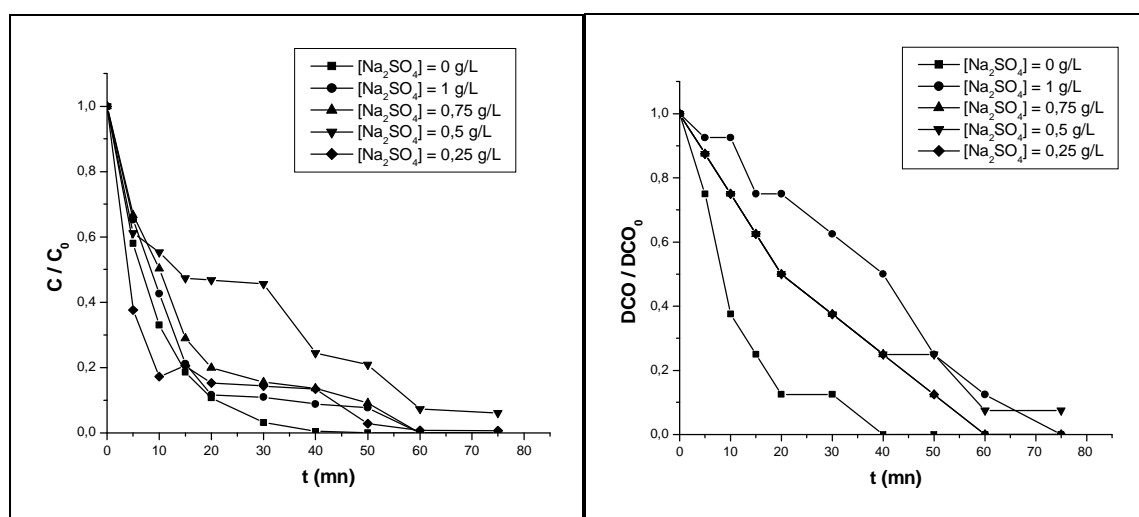


Figure IV-6 : Effet de [Na₂SO₄] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂;

[4-NP]=20 mg/L, R=12, V=300 mL.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

En comparant les résultats obtenus en présence de sulfates à celle obtenus en absence de ces ions, on constate que leur présence n'a aucune influence sur le taux de minéralisation sauf dans le cas d'une concentration de [SO₄²⁻]=0,5g/L où elle a un effet défavorable sur l'efficacité de la dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂.

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

IV-4-Effet des ions chlorures (Cl⁻) sur la dégradation du 4-NP

IV-4-1-Effet des ions chlorures sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV

Nous avons étudié l'influence de la présence des ions Cl⁻ et leur concentration sur la dégradation du 4-NP, pour une concentration initiale en p-NP de 20mg/L et à pH du milieu. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-7 et illustrés dans la figure IV-7.

Tableau IV-7: Effet de [NaCl] sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV seul.

[NaCl] (g/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0	58%	50%
1	39%	33%
0,75	17%	15%
0,5	40%	33%
0,25	25%	33%

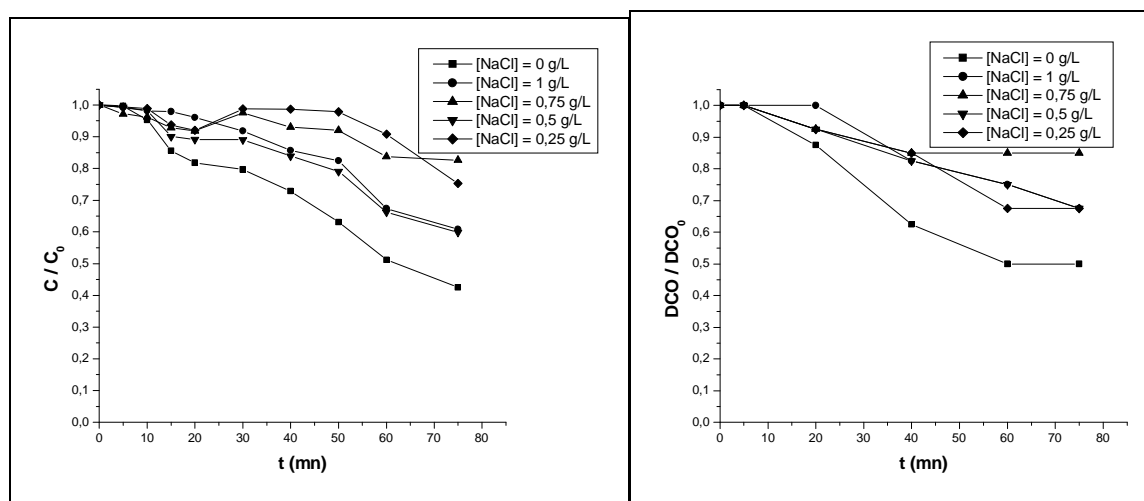


Figure IV-7 : Effet de [NaCl] sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul;

[4-NP]=20mg/L, V=300mL.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Des résultats trouvés, on constate que la valeur optimale de la concentration des ions Cl⁻ est de 0,5 g/L. une augmentation ou une diminution à cette concentration des ions chlorures provoque une diminution de la dégradation et de l'élimination du polluant.

Si on compare ce résultat optimal (40%) à celui trouvé en absence des ions chlorures (58%), on conclut que la présence de ces ions empêche la dégradation du 4-NP. Ces résultats sont les mêmes que ceux trouvés par Daneshvar et al (2007) [24] où ils ont montré que la présence

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

de NaCl diminue la vitesse de dégradation du 4-Nitrophénol. Ces mêmes auteurs mentionnent que l'ajout d'ion Cl^- conduit également à une légère diminution de la vitesse de sa dégradation.

IV-4-2-Effet des ions chlorures sur la dégradation de 4-NP par le procédé UV/H₂O₂

En maintenant le rapport $R=12$ et $[4\text{-NP}]=20\text{mg/L}$ constants, on fait varier la concentration de Cl^- de 0,25 à 1g/L. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau IV-8 et la figure IV-8.

Tableau IV-8: Effet de $[\text{NaCl}]$ sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV/H₂O₂.

$[\text{NaCl}]$ (g/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0	100%	100%
1	100%	100%
0,75	100%	100%
0,5	94%	87%
0,25	100%	100%

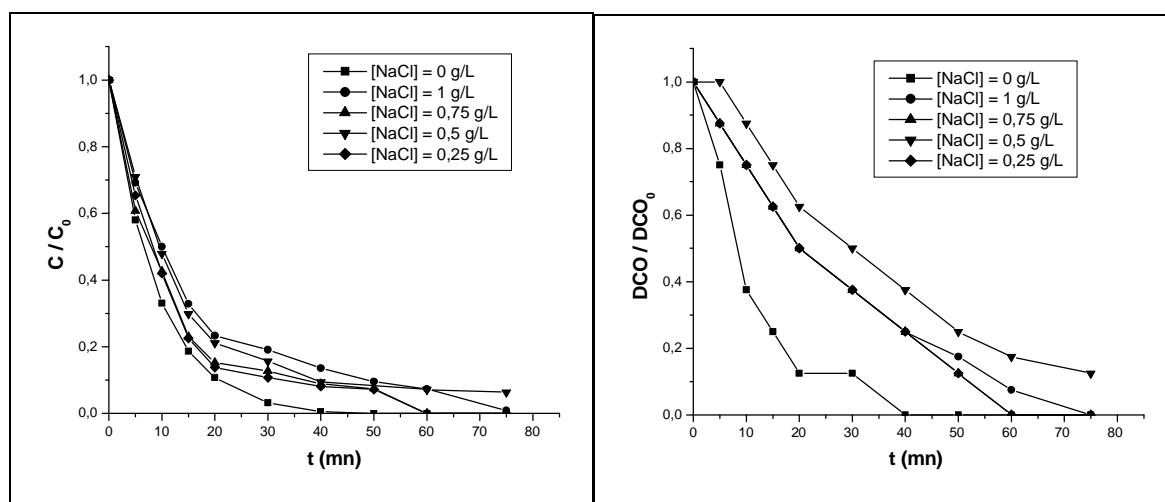


Figure IV-8: Effet de $[\text{NaCl}]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂;

$[4\text{-NP}]=20\text{ mg/L}$, $R=12$, $V=300\text{ mL}$.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Des résultats obtenus, on constate que l'ajout des ions Cl^- conduit à la dégradation totale du 4-NP à des concentrations de: 1g/L, 0,75 g/L et 0,25 g/L ce qui permet de dire que

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

les ions chlorures n'affectent pas le traitement du 4-NP pour des concentrations inférieure ou supérieure à la valeur de $[Cl^-] = 0,5\text{g/L}$.

La figure IV-8-b qui représente l'abattement de la DCO montre aussi que la minéralisation complète des produits organiques présents dans la solution est atteinte après 75mn de la photolyse de H_2O_2 pour les trois concentrations des ions chlorures.

* Approche cinétique

La cinétique de la dégradation de 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2 a été étudiée en variant la concentration de chlorures de sodium de 0,25 à 1g/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-9 et dressés dans le tableau IV-9.

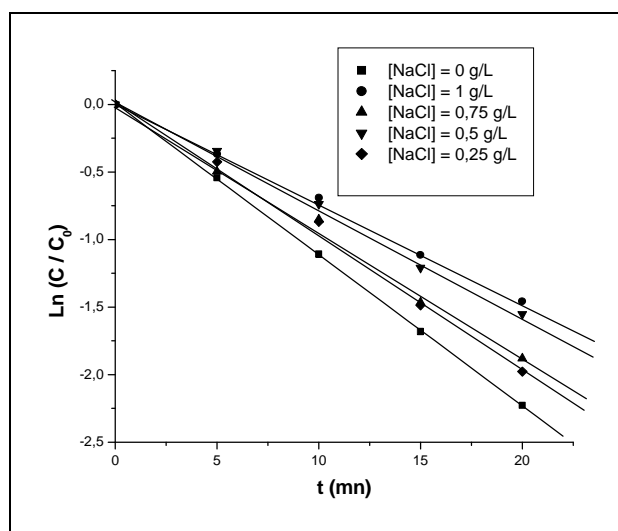


Figure IV-9: Exploitation cinétique de l'effet de $[\text{NaCl}]$ sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2 ; $[\text{4-NP}] = 20\text{mg/L}$, $\text{pH} = 5,9$, $R = 12$, $V = 300\text{mL}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Tableau IV-9: Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) de 4-NP par le procédé UV/ H_2O_2 en fonction de $[\text{NaCl}]$.

$[\text{NaCl}]$ (g/L)	Constantes de vitesse de la dégradation (K_{app}) (mn^{-1})
0	$11,19 \times 10^{-2}$
1	$7,32 \times 10^{-2}$
0,75	$9,45 \times 10^{-2}$
0,5	$7,94 \times 10^{-2}$
0,25	$10,04 \times 10^{-2}$

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

Les résultats de la figure IV-9 et du tableau IV-9 montrent que les ions Cl^- affectent négativement la vitesse de dégradation du 4-NP. Cet écart peut être acceptable ($[\text{p-NP}] = 0,25 \text{ g/L}$ ou $[\text{p-NP}] = 0,75 \text{ g/L}$) ou important ($[\text{p-NP}] = 0,5 \text{ g/L}$ ou $[\text{p-NP}] = 1 \text{ g/L}$). Ces résultats sont en accord que ceux trouvés par N. Daneshvar et al (2007) [24] où ils ont montré que l'addition de NaCl n'affecte pas significativement la vitesse de dégradation du p-Nitrophénol. Ils ont montré aussi que la faible diminution de l'efficacité de l'élimination est due à l'habileté des radicaux hydroxyles à réagir avec les ions chlorures selon les réactions suivantes:



IV-5- Effet des ions phosphates ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$) sur la dégradation du 4-NP

IV-5-1-Effet des ions phosphates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul

L'influence du mélange équimolaire de phosphates ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$), à $\text{pH} = 6,97$ sur la photolyse directe du 4-NP a été étudié en variant la concentration de ce tampon de 0,25 à 1 g/L pour une même teneur en matière polluante $[\text{4-NP}] = 20 \text{ mg/L}$. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-10 et la figure IV-10.

Tableau IV-10 : Effet des phosphates sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV seul.

[phosphates] (g/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0	58%	50%
1	30%	25%
0,75	42%	33%
0,5	48%	43%
0,25	40%	33%

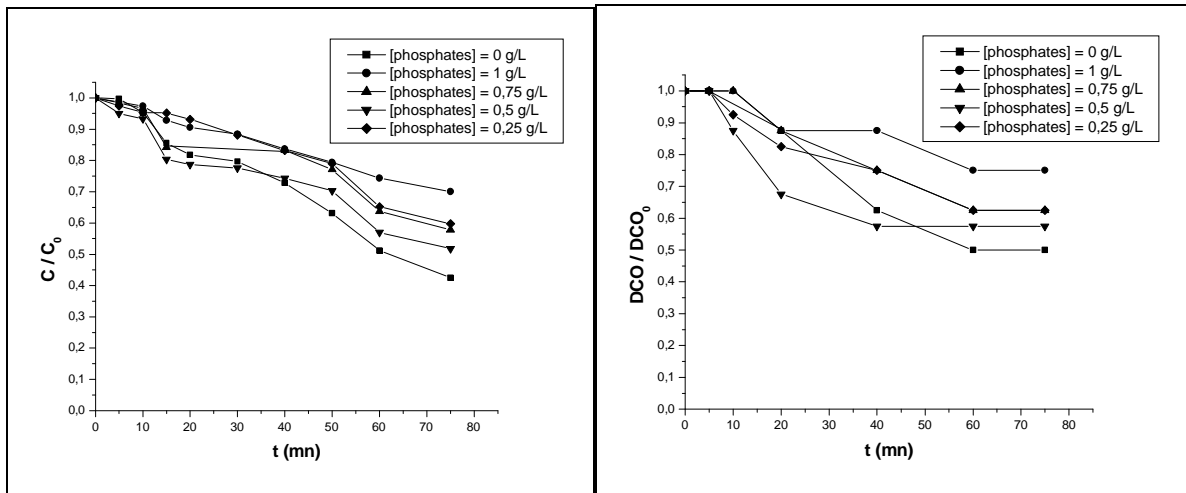


Figure IV-10 : Effet des phosphates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV seul;
[4-NP]=20 mg/L, V= 300 mL.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Les résultats montrent que la valeur optimale de phosphates présents dans le milieu de traitement du 4-NP est de 0,5 g/L pour la quelle le rendement est plus élevé. Une concentration des phosphates supérieure ou inférieure à 0,5 g/L provoque une diminution du taux de minéralisation.

En comparant cette valeur optimale à celle obtenu en absence de sel, nous pouvons conclure que les phosphates présentent un effet inhibiteur.

IV-5-2-Effet des phosphates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂

L'influence de la présence et de la quantité des ions phosphates dans une solution de 4- NP a été étudiée tout en maintenant un rapport constant ([H₂O₂]/ [4-NP]=12) et en faisant varier la concentration des phosphates de 0,25 à 1 g/L (voir la figure et le tableau suivants) :

Tableau IV-11 : Effet des phosphates sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO obtenus par le procédé UV/H₂O₂.

[phosphates] (g/L)	Rendement de dégradation	Taux d'abattement de DCO
0	100%	100%
1	92%	87%
0,75	77%	75%
0,5	82%	80%
0,25	89%	83%

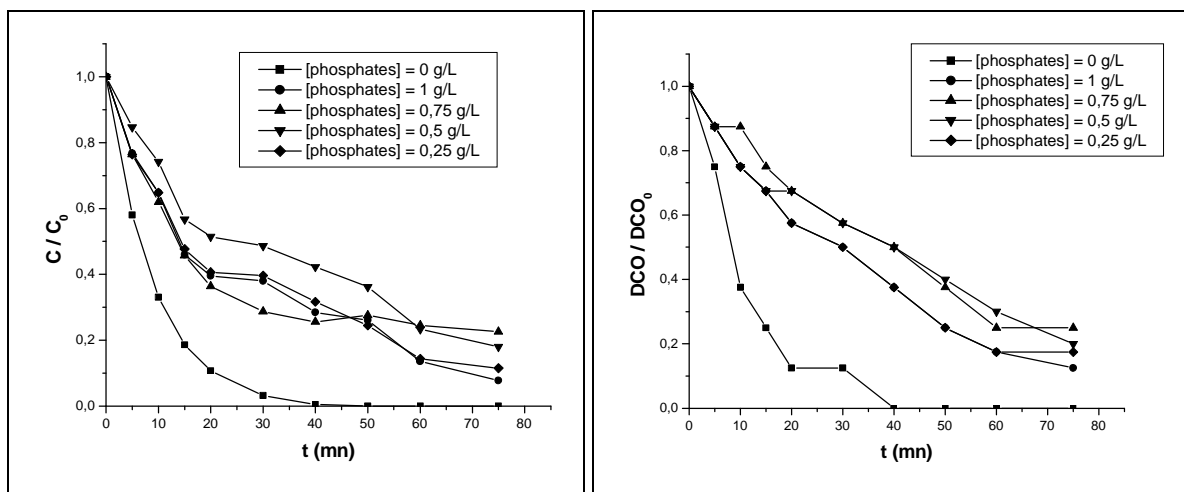


Figure IV-11: Effet des phosphates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂;

[4-NP]=20 mg/L, R= 12, V= 300 mL.

(a) Dégradation, (b) Abattement de la DCO.

Les résultats trouvés montrent que la présence des ions phosphates en grande ou en faible teneur est défavorable car ils provoquent une diminution du rendement de dégradation et du taux d'abattement de la DCO comparé à celui (élimination totale) obtenu dans le cas de la photolyse de H₂O₂ sans ajout des phosphates.

* Approche cinétique

La cinétique de la dégradation de 4-NP par le procédé UV/H₂O₂ a été étudiée en variant la concentration des phosphates de 0,25g/L à 1g/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-12.

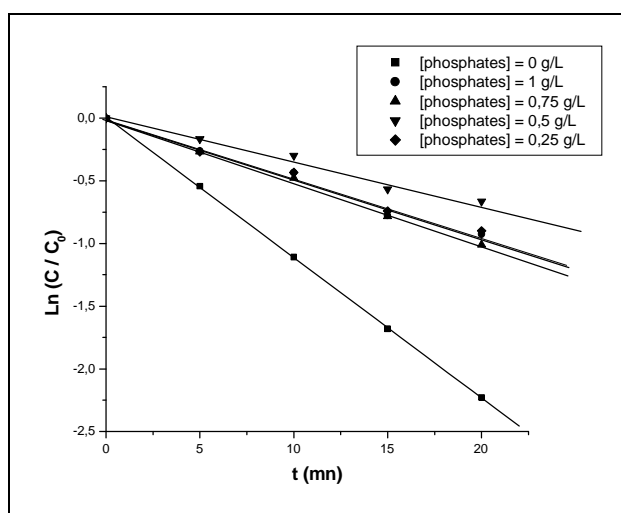


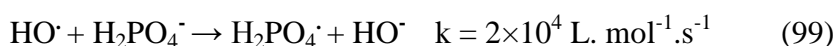
Figure IV-12: Exploitation cinétique de l'effet des phosphates sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂; [4-NP]=20mg/L, pH= du milieu, R = 12, V= 300mL, T = 20°C.

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

Tableau IV-12: Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) de 4-NP par le procédé UV/H₂O₂ en fonction de la concentration des phosphates

[phosphates] (g/L)	Constantes de vitesse de la dégradation (k_{app}) (mn ⁻¹)
0	$11,19 \times 10^{-2}$
1	$4,74 \times 10^{-2}$
0,75	$5,07 \times 10^{-2}$
0,5	$3,46 \times 10^{-2}$
0,25	$4,54 \times 10^{-2}$

De la figure et le tableau ci-dessus, on constate que les phosphates affectent négativement le traitement du 4-NP car ils réduisent brusquement sa vitesse de dégradation ce qui permet de dire que les ions phosphates ont un effet inhibiteur sur l'élimination du 4-Nitrophénol. Ceci est dû principalement aux réactions parasites qui affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation du polluant organique (99).



IV-5- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet des sels les plus communs dans les eaux naturelles, sur la dégradation du 4-Nitrophénol par les procédés UV et UV/H₂O₂. Ce sont les sels de bicarbonates, sulfates, chlorure et phosphates de sodium qui ont été utilisés durant cette étude.

Les résultats obtenus montrent que l'effet du sel ajouté présent dans le milieu réactionnel sur l'efficacité de l'élimination dépend de la nature du sel, de sa concentration et du procédé appliqué.

L'étude effectuée a montré que la présence de n'importe quel sel (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HPO_4^{2-} / H_2PO_4^-) dans le milieu étudié affecte négativement l'efficacité de la dégradation du 4-NP par la photolyse directe (UV seul) en réduisant sa vitesse de minéralisation et son rendement du traitement. Cette inhibition est due à un phénomène de piégeage des radicaux hydroxyles par les ions de HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , H_2PO_4^- .

Dans le procédé UV/H₂O₂, la présence de bicarbonates inhibe la dégradation du 4-NP pour une concentration inférieure à 1 g/L et provoque une diminution de la constante de vitesse de l'élimination. De même, les phosphates affectent négativement le taux de minéralisation et

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

ralentissent la vitesse du traitement ce qui permet de dire que leur présence dans le milieu traité est défavorable.

Les ions sulfates n'ont aucune influence sur le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO mais ils provoquent une diminution de la constante de vitesse de la réaction.

Pour les ions chlorures, leur influence dépend de leur teneur dans le milieu à traiter ; ils affectent l'efficacité du procédé UV/H₂O₂ que pour une concentration égale à 0,5 g/L de Cl⁻.

Nous pouvons donc dire que la présence des sels dans le milieu étudié diminue l'efficacité du traitement et inhibe la vitesse de dégradation du 4-Nitrophénol.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La qualité naturelle des eaux peut être altérée par l'activité humaine. La détérioration de la qualité de l'eau est due à la présence des sels minéraux en grandes quantités et/ou matières organiques qui doivent être réduits ou éliminés complètement.

En vu de remédier à ce problème les chercheurs ont pensé à des techniques de traitement des eaux tels que l'extraction, l'adsorption sur charbon actif, et les procédés d'oxydation avancée.

Le travail présenté dans ce mémoire a eu pour but de contribuer à l'étude de la dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée : UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, UV/Fe^{2+} , $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/TiO_2 et $\text{UV}_{\text{solaires}}/\text{TiO}_2$. Nous avons travaillé à une température ambiante et nous sommes parvenus à tirer quelques points essentiels sur les POA tels que l'efficacité et les paramètres influençant chaque procédé.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, une étude bibliographique sur les nitrophénols et plus exactement le p-Nitrophénol, les procédés d'oxydation avancée utilisés actuellement pour la minéralisation des polluants organiques ont été menés.

Dans le second chapitre, nous avons décrit les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux, la détermination des conditions optimales (en étudiant influence de chaque paramètre déterminant l'efficacité des POA étudiés tel que : pH, [4-NP], $[\text{Fe}^{2+}]$, R, etc...).

* Le traitement du 4-NP par le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) montre que le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO augmentent avec l'augmentation du rapport R et du temps du traitement. Un excès des ions ferreux peut se comporter comme un inhibiteur de la réaction de minéralisation. Pour ce procédé les valeurs optimales sont : pH=4, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ M et R = 12.

* Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée photochimiques sont efficaces pour la minéralisation du 4-Nitrophénol. La dégradation du p-NP 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. Dans le cas de la photolyse directe, les résultats montrent que la minéralisation du 4-NP est défavorable dans un milieu alcalin et à grande concentration de matière à dégrader. Ce procédé peut être amélioré par l'ajout d'un agent oxydant (H_2O_2) pour atteindre la dégradation totale à un minimum de temps.

Conclusion générale

* L'addition d'ions Fe^{2+} à la photochimie assistée dans le procédé photo-Fenton conduit à l'élimination totale de 20 mg/L du p-Nitrophénol à un temps minimale de 15 mn et en présence de H_2O_2 ($R=12$) et $5 \times 10^{-5} \text{M}$ d'ions ferreux.

* L'ajout d'un catalyseur hétérogène tel que le dioxyde de titane au milieu réactionnel traité par l'irradiation UV artificielle est favorable pour des faibles quantités de TiO_2 (de l'ordre de 0,025 g/L). Ce catalyseur peut être activé par les radiations solaires mais dans ce cas en présence de quantité importante de TiO_2 (1 g/L).

* Une étude comparative entre les POA montre que le photo-Fenton est le procédé le plus efficace pour la dégradation du p-NP.

Dans le quatrième chapitre, l'étude de l'influence des sels sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV et UV/ H_2O_2 montre que la présence des sels affecte négativement l'efficacité des procédés d'oxydation avancée et ils sont considérés comme des inhibiteurs de la minéralisation du p-Nitrophénol ce qui est en accord avec des études de la littérature.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]- Y. Du, M. Zhou, L. Lei, Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process, *Journal of Hazardous Materials B* 136 (2006) 859–865.
- [2]- Z. G. Pei, X. Q. Shan, B. Wen, S. Zhang, L. Yan, S. U. Khan, Effect of copper on the adsorption of p-nitrophenol onto soils, *Environmental Pollution* 139 (2006) 541-549.
- [3]- D. Sreekanth, D. Sivaramakrishna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Thermophilic degradation of phenolic compounds in lab scale hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactors, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1532-1539.
- [4]- N. S. Wan, J. D. Gu, Y. Yan, Degradation of p-nitrophenol by *Achromobacter xylosoxidans* Ns isolated from wetland sediment, *International Biodeterioration & Biodegradation* 59 (2007) 90-96.
- [5]- Ö. Aktas, F. çeçen, Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 956-961.
- [6]- A. Albinet, C. Minero, D. Vione, UVA irradiation induces direct phototransformation of 2,4-dinitrophenol in surface water samples, *Chemosphere* 80 (2010) 759-763.
- [7]- Z. Salehi, H. Yoshikawa, R. Mineta, Y. Kawase, Aerobic biodegradation of p-nitrophenol by acclimated waste activated sludge in a slurry bubble column, *Process Biochemistry* 46 (2011) 284-289.
- [8]- M. Kulkarni, A. Chaudhari, Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: An overview, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 496-512.
- [9]- M. Zhou, L. Lei, An improved UV/Fe³⁺ process by combination with electrocatalysis for p-nitrophenol degradation, *Chemosphere* 63(2006)1032-1040.
- [10]- S. Yu, J. Hu, J. Wang, Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 177(2010)1061-1067.
- [11]- T. Hirooka, H. Nagase, K. Hirata, K. Miyamoto, Degradation of 2,4-dinitrophenol by a mixed culture of photoautotrophic microorganisms, *Biochemical Engineering Journal* 29 (2006) 157-162.
- [12]- Paul Arnaud, *Chimie organique, Exercices résolus*, 3^{ème} édition refondue et augmentée, 6^{ème} tirage Dunod, Paris, 1991.
- [13]- B.S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, Vogel's. *Textbook of practical organic chemistry including qualitative organic analysis*, 4^{ème} édition, The English Language Book Society and Longman, 1978.
- [14]- P. Ye, A. T. Lemley, Adsorption effect on the degradation of 4,6-o-dinitrocresol and p-nitrophenol in a montmorillonite clay slurry by AFT, *Water Research* 43 (2009) 1303-1312.

Références bibliographiques

- [15]- Z. Yongliang, L. Deli, L. Shiwang, X. Shangying, Y. Yongze, X. Li, Kinetics and mechanisms of p-nitrophenol biodegradation by *Pseudomonas aeruginosa* HS-D38, *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 1194-1199.
- [16]- E. Marais, T. Nyokong, Adsorption of 4-nitrophenol on to Amberlite® IRA-900 modified with metallophthalocyanines, *Journal of Hazardous Material* 152 (2008) 293-301.
- [17]- C. H. Ko, C. Fan, P. N. Chiang, M. K. Wang, K. C. Lin, p-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays, *Journal of Hazardous Material* 149 (2007) 275-282.
- [18]- Z. Liu, J. Dub, C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Shen, Y. Ding, Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1365-1368.
- [19]- Fiche signalétique Date: 12/07/2004, Numéro de référence: 000000003095 Version 5/F. Nom du produit: para-Nitrophenol Page 1/8. Solutia Inc.
- [20]- B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapollo, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 569-574.
- [21]- G. Crini et P .M. Badot, traitement et épuration des eaux industrielles polluées, presses universitaires de Franche-comté (2007).
- [22]-Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de Marne-la-vallée présentée et soutenue publiquement par Elodie Zawlotzki Guivarch, 24 septembre 2004, traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique avancée « électro-Fenton ».
- [23]- Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Edited by Simon Parsons, 2004 IWA Publishing, ISBN 1843390175.
- [24]- N. Daneshvar, M. A. Behnajady, Y. Zorriyeh Asghar, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: influence of operational parameters and reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials* B139 (2007) 275-279.
- [25]- F. Mazille, T. Schoettl, A. Lopez, C. Pulgarin, Physico-chemical properties and photo-reactivity relationship for para-substituted phenols in photo-assisted Fenton system, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 210 (2010) 193-199.
- [26]- S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabane, Y. Ait-Ichou, Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β-naphtol en présence de TiO₂, *C. R. Chimie* 10 (2007) 1187-1194.
- [27]- H. Zhang, C. Fei, D. Zhang, F. Tang, Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 227-232.

Références bibliographiques

- [28]- Thèse, En vue de l'obtention du Doctorat en Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Présentée et soutenue par Ménana Haddou Le 05 février 2010, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse.
- [29]- R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *Journal of Hazardous Materials* 92 (2002) 33-50.
- [30]- C. D. Adams, R. A. Cozzens, B. J. Kim, Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols, *Water Research* 31 (1997) 2655-2663.
- [31]- W. J. Masschelein, R. Goossens, Nitrophenols as model compounds in the design of ozone contacting and reacting systems, *ozone Sci.eng.*, 6 (1984) 143-162.
- [32]- F. J. Beltran, V. Gómez-Serrano, A. Durán, Degradation kinetics of p-nitrophenol ozonation in Water, *Water Research*, 26 (1992) 9-17.
- [33]- M. A. Oturan, J. Peiroten, P. Chartrin, J. A. Acher, Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Env. Sci. Technol* 34 (2000) 3474-3479.
- [34]- M. Guiza, A. Ouederni, A. Ratel, oxidation of aqueous paranitrophenol with ozone and ozone/Fe(III), *Res. J. Chem. Environ*, 8 (2004) 30-37.
- [35]- Y. C. Hsu, H. C. Yang, J. H. Chen, The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization, *Chemosphere*, 56 (2004) 149-158.
- [36]- H. X. Shi, X. W. Xu, D. H. Wang, Q. D. Wang, Mechanistic study of ozonation of p-nitrophenol in aqueous solution, *J. Environ. Eng.*, 17 (2005) 926-929.
- [37]- C. P. Yu, Y. H. Yu, Mechanisms of the reaction of ozone with p-nitrophenol, *Ozone. Sci. Eng* 23 (2001) 303-312.
- [38]- M. Kuosa, A. Laari, a. Solonen, H. Haario, J. Kallas, Multicomponent reaction kinetics for the ozonation of p-nitrophenol and its decomposition products under acidic conditions at constant pH, *Chemical engineering Sciences* 64 (2009) 2332-2342.
- [39]- M. Kuosa, J. Kallas, Influence of t-butanol on multicomponent reaction kinetics and mass transfer in p-nitrophenol ozonation at low pH, *Chemical Engineering and Processing* 48 (2009) 1212-1221.
- [40]- R. M. Milburn, W. C. Vosburgh, A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III) ion. II. Polynuclear species, *J. Chem. Soc.* 77 (1955) 1352-1355.

Références bibliographiques

- [41]- D. R. Turner, M. Whitfield, A. G. Dickson, The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta* 45 (1981) 855-881.
- [42]- J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko; Mechanism and kinetics of the OH• radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻), *Env. Sci. Technol.* 34 (2000) 2162-2168.
- [43]- J. D. Rush, B. H. J. Bielski, Pulse radiolytic studies of HO₂/O₂ with Fe(II)/Fe(III) ions, The reactivity of HO₂/O₂ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction, *J. Phys Chem.* 89 (1985) 5062-5066.
- [44]- J. Delaat, H. Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution, mechanism and kinetic modeling, *Environ. Sci. Technol* 33 (1999) 2726-2732.
- [45]- S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, G. Jiang, Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 560-566.
- [46]- X. Qiu, P. Wub, H. Zhang, M. Li, Z. Yan, Isolation and characterization of *Arthrobacter* sp. HY2 capable of degrading a high concentration of p-nitrophenol, *Bioresource Technology* 100 (2009) 5243-5248.
- [47]- S. Zhao, H. Ma, M. Wang, C. Cao, J. Xiong, Y. Xu, S. Yao, Study on the mechanism of photo-degradation of p-nitrophenol exposed to 254 nm UV light, *Journal of Hazardous Materials* 180 (2010) 86-90.
- [48]- Thèse pour l'obtention du grade de docteur de l'université de Poitiers, Par Lê Vinh Hoang, Diplômé de l'École Polytechnique de Hanoi – Vietnam, Soutenue le 24 avril 2009, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux.
- [49]- M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere* 55 (2004) 129-134.
- [50]- J. J. Bignatello, E. Oliveros, A. Mackay, *Crit. Rev.* Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1-84.
- [51]- D. Hermosilla, M. Cortijo, C. P. Huang, The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 637-646.

Références bibliographiques

- [52]- S. C. Bouafia et R. Alloune, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen* (2007) 163-170.
- [53]- Thèse pour obtenir le grade de Magister de l'Université de Batna, présentée et soutenue publiquement par Zidani Leila, Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POA).
- [54]- G. Palmisano, V. Loddo, H. H. El Nazer, S. Yurdakal, V. Augugliaro, R. Ciriminna, M. Pagliaro, Graphite-supported TiO₂ for 4-nitrophénol degradation in a photoelectrocatalytic reactor, *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 339-346.
- [55]- Q. Dai, L. Lei, X. Zhang, Enhanced degradation of organic wastewater containing p-nitrophenol by a novel wet electrocatalytic oxidation process: Parameter optimization and degradation mechanism, *Separation and Purification Technology* 61 (2008) 123-129.
- [56]- I. Hua, R. H. Hochemer, M. R. Hoffmann, Sonochemical degradation of p-nitrophenol in a parallel-plate near-field acoustical processor, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2790-2796.
- [57]- A. Tauber, H. P. Schuchmann, C.V. Sonntag, Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 45-52.
- [58]- C. Petrier, Y. Jiang, M. F. Lamy, Ultrasound and environment : Sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1316-1318.
- [59]- Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, présentée et soutenue publiquement par Kesraoui Abdesslem le 12 Décembre 2008, Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée.
- [60]- C. Wu, X. Liu, D. Wei, J. Fan, L. Wang, Photosonochemical degradation of phenol in water, *Water Research* 35 (2001) 3927-3933.
- [61]- A. A. Pradhan, P. R. Gogate, Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry, *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 517-522.
- [62]- L. Bo, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhao, Degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by microwave assisted oxidation process through a granular activated carbon fixed bed, *Water Research* 40 (2006) 3061-3068.
- [63]- Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, présentée et soutenue publiquement par Samiha Hammami le 12 Décembre 2008, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels.

Références bibliographiques

- [64]- V. Kavitha, K. Palanivelu, Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 170 (2005) 83-95.
- [65]- J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment, *Appl. Catal. B* 3 (1994) 335-350.
- [66]- Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'institut National des Sciences appliquées de Lyon présentée par Osnick Joseph, Soutenue le 17 décembre 2009, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués.
- [67]- E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos, V. Tsiridis, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 85-94.
- [68]- N. M. Mahmoodi, M. Arami, Y. L. Nargess, S. T. Nooshin, Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst, *Chemical Engineering Journal* 112 (2005) 191-196.
- [69]- W. Z. Tang, C. P. Huang, 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1996) 1371-1378.
- [70]- F. Garcia-Einschlag, L. Carlos, A. L. Capparelli, Competition kinetics using the UV/H₂O₂ process: A structure reactivity correlation for the rate constants of hydroxyl radicals toward nitroaromatic compounds, *Chemosphere* 53 (2003) 1-7.
- [71]- O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
- [72]- R. Venkatadri, R.W. Peters, Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10 (1993)107-149.
- [73]- E. M. Tace, J. Delaat, M. Dore, Photodécomposition de l'atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène, *Journal Français d'Hydrologie* 23 (1992) 233-249.
- [74]- C. G. Silva, L. F. Joaquim, Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003) 133-143.

ANNEXES

Annexes

1- Calcul de la DCO théorique pour une concentration de p-Nitrophénol égale à 10 mg/L:

Le 4-Nitrophénol peut s'oxyder selon la réaction suivante :



$$\left. \begin{array}{l} \text{On a : 1 mole de } \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3 \rightarrow 7 \text{ moles d' } \text{O}_2 \\ (10 \times 10^{-3} / 139,11) \text{ moles de } \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3 \rightarrow n \text{ moles} \end{array} \right\} \Rightarrow n = 5,032 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Or : la $\text{DCO}_{\text{thé}} = n \times M$;

$M = 32 \text{ g/mol}$: est la masse molaire d' O_2 .

Donc $\text{DCO}_{\text{thé}} = 5,032 \times 10^{-4} \times 32 = 0,0161 \text{ g} = 16,10 \text{ mg}$.

2- Calcul de la DCO théorique pour une concentration de p-Nitrophénol égale à 20 mg/L:

$\text{DCO}_{\text{thé}} = 1,0064 \times 10^{-3} \times 32 = 0,0322 \text{ g} = 32,20 \text{ mg}$.

3- Calcul de la DCO théorique pour une concentration de p-Nitrophénol égale à 30 mg/L:

$\text{DCO}_{\text{thé}} = 1,5096 \times 10^{-3} \times 32 = 0,0483 \text{ g} = 48,30 \text{ mg}$.

4- Calcul de la DCO théorique pour une concentration de p-Nitrophénol égale à 40 mg/L:

$\text{DCO}_{\text{thé}} = 2,0128 \times 10^{-3} \times 32 = 0,0644 \text{ g} = 64,40 \text{ mg}$.

Tableau 1 : Dégradation du 4-NP par le procédé UV seul; $[4\text{-NP}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, pH du milieu $V = 300 \text{ mL}$, $T_i = 20^\circ\text{C}$.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	1,371	1,000	32,0	1,000
05	1,367	0,997	28,8	0,900
10	1,307	0,953	28,0	0,875
15	1,173	0,855	28,0	0,875
20	1,121	0,818	24,0	0,750
30	1,092	0,796	24,0	0,750
40	0,999	0,729	20,0	0,625
50	0,865	0,631	20,0	0,625
60	0,702	0,512	16,0	0,500
75	0,582	0,425	16,0	0,500

Tableau 2 : Dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂, $[4\text{-NP}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[4\text{-NP}] = 3$, pH milieu, $V = 300 \text{ mL}$, $T_i = 20^\circ\text{C}$.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	0,993	1,000	32,0	1,000
05	0,990	0,997	20,0	0,625
10	0,843	0,849	12,0	0,375
15	0,720	0,725	12,0	0,375
20	0,615	0,619	08,0	0,250
30	0,458	0,461	08,0	0,250
40	0,326	0,328	08,0	0,250
50	0,231	0,233	08,0	0,250
60	0,152	0,153	04,0	0,125
75	0,075	0,075	02,0	0,063
90	0,020	0,020	01,6	0,050

Annexes

Tableau 3: Dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, R=6, V= 300mL, pH du milieu, T_i=20°C.

t (mn)	A (320nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	0,990	1,000	28,0	1,000
05	0,813	0,821	24,0	0,857
10	0,566	0,572	20,0	0,714
15	0,385	0,389	20,0	0,714
20	0,284	0,287	16,0	0,571
30	0,118	0,119	08,0	0,286
40	0,004	0,004	00,8	0,025

Tableau 4: Dégradation du 4-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, R=12, V= 300mL, pH du milieu, T_i=20°C.

t (mn)	A (320nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	1,096	1,000	32	1,000
05	0,636	0,580	24	0,750
10	0,362	0,330	12	0,375
15	0,204	0,186	08	0,250
20	0,118	0,108	04	0,125
30	0,035	0,032	04	0,125
40	0,006	0,005	00	0,000

Tableau 5: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, [4-NP]₀=20mg/L, R=3, pH=3,30, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, V= 300 mL, T_i=18°C.

t (mn)	pH	A (320nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,30	1,199	1,000	32	1,000
05	3,30	1,193	0,995	32	1,000
10	3,27	1,192	0,994	28	0,875
15	3,23	1,192	0,994	28	0,875
20	3,23	1,192	0,994	28	0,875
30	3,24	1,192	0,994	28	0,875
40	3,23	1,183	0,987	24	0,750
50	3,23	1,187	0,990	24	0,750
60	3,23	1,180	0,984	24	0,750
75	3,23	1,178	0,982	24	0,750
90	3,23	1,167	0,973	24	0,750

Tableau 6: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, [4-NP]₀=20mg/L, R=6, pH=3, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, V= 300 mL, T_i=18°C.

t (mn)	pH	A (320nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,30	0,167	1,000	32,0	1,000
05	3,28	0,162	0,970	32,0	1,000
10	3,25	0,167	1,000	32,0	1,000
15	3,23	0,156	0,934	31,2	0,975
20	3,24	0,157	0,940	31,2	0,975
30	3,22	0,157	0,940	31,2	0,975
40	3,22	0,165	0,988	31,2	0,975
50	3,22	0,157	0,940	30,4	0,950
60	3,21	0,152	0,910	30,4	0,950

Annexes

Tableau 7: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=3$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=18^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	0,258	1,000	32,0	1,000
05	3,66	0,258	1,000	32,0	1,000
10	3,64	0,258	1,000	32,0	1,000
15	3,61	0,258	1,000	32,0	1,000
20	3,61	0,257	0,996	32,0	1,000
30	3,59	0,249	0,965	32,0	1,000
40	3,57	0,256	0,992	31,2	0,975
50	3,57	0,248	0,961	31,2	0,975
60	3,56	0,247	0,957	31,2	0,975
75	3,55	0,234	0,907	31,2	0,975
90	3,50	0,230	0,891	30,4	0,950

Tableau 8: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=6$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=18^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,01	1,264	1,000	32,0	1,000
05	3,79	0,255	0,202	12,0	0,375
10	3,70	0,240	0,190	08,0	0,250
15	3,67	0,240	0,190	08,0	0,250
20	3,64	0,237	0,187	08,0	0,250
30	3,61	0,233	0,184	06,4	0,200
40	3,57	0,230	0,182	06,4	0,200
50	3,54	0,229	0,181	06,4	0,200
60	3,53	0,231	0,183	06,4	0,200
75	3,53	0,222	0,176	06,4	0,200

Tableau 9: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=12$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=18^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	1,266	1,000	32,0	1,000
05	3,54	0,256	0,202	12,0	0,375
10	3,64	0,234	0,185	08,0	0,250
15	3,53	0,219	0,173	06,4	0,200
20	3,52	0,219	0,173	06,4	0,200
30	3,50	0,208	0,164	06,4	0,200
40	3,48	0,210	0,166	06,4	0,200
50	3,48	0,207	0,163	06,4	0,200
60	3,45	0,205	0,162	06,4	0,200
75	3,44	0,200	0,158	06,4	0,200

Annexes

Tableau 10: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=3$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=2\times 10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=17^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,00	1,242	1,000	32	1,000
05	3,51	0,554	0,446	20	0,625
10	3,48	0,543	0,437	20	0,625
15	3,48	0,549	0,442	16	0,500
20	3,48	0,532	0,428	16	0,500
30	3,48	0,530	0,427	16	0,500
40	3,49	0,527	0,424	16	0,500
50	3,51	0,519	0,418	16	0,500
60	3,51	0,514	0,414	16	0,500
75	3,51	0,497	0,400	12	0,375

Tableau 11: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=6$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=2\times 10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=17^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,00	1,231	1,000	32	1,000
05	3,50	0,371	0,301	12	0,375
10	3,46	0,376	0,305	12	0,375
15	3,39	0,364	0,296	08	0,250
20	3,37	0,364	0,296	08	0,250
30	3,37	0,356	0,289	08	0,250
40	3,19	0,344	0,279	08	0,250
50	3,30	0,341	0,277	08	0,250
60	3,39	0,341	0,277	08	0,250

Tableau 12: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=12$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=2\times 10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=17^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,00	1,252	1,000	32,0	1,000
05	3,40	0,321	0,256	28,0	0,875
10	3,36	0,323	0,258	24,0	0,750
15	3,35	0,319	0,255	20,0	0,625
20	3,30	0,320	0,255	17,6	0,550
30	3,29	0,311	0,248	16,0	0,500
40	3,28	0,312	0,249	14,4	0,450
50	3,28	0,312	0,249	14,4	0,450
60	3,28	0,302	0,241	12,0	0,375
75	3,28	0,304	0,243	12,0	0,375

Annexes

Tableau 13: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=3$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=5\times 10^{-5}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=17^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,00	1,290	1,000	32,0	1,000
05	3,76	0,420	0,325	28,0	0,875
10	3,68	0,466	0,361	24,0	0,750
15	3,78	0,438	0,339	24,0	0,750
20	3,65	0,415	0,322	20,0	0,625
30	3,64	0,407	0,315	17,6	0,550
40	3,64	0,399	0,309	16,0	0,500
50	3,59	0,391	0,303	14,4	0,450
60	3,59	0,383	0,297	12,0	0,375
75	3,59	0,376	0,291	12,0	0,375

Tableau 14: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=6$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=5\times 10^{-5}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=17^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,00	1,270	1,000	32,0	1,000
05	3,87	0,208	0,164	28,0	0,875
10	3,83	0,199	0,157	16,0	0,500
15	3,79	0,193	0,152	12,0	0,375
20	3,79	0,190	0,150	08,0	0,250
30	3,79	0,191	0,150	06,4	0,200
40	3,71	0,179	0,141	04,8	0,150
50	3,70	0,179	0,141	04,8	0,150
60	3,65	0,155	0,122	04,8	0,150
75	3,62	0,150	0,118	04,8	0,150

Tableau 15: Dégradation du p-NP par le procédé Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=12$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=5\times 10^{-5}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=17^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,00	1,270	1,000	32,0	1,000
05	3,92	0,286	0,225	28,0	0,875
10	3,90	0,272	0,214	24,0	0,750
15	3,84	0,248	0,195	20,0	0,625
20	3,79	0,253	0,199	16,0	0,500
30	3,77	0,243	0,191	12,0	0,375
40	3,72	0,235	0,185	08,0	0,250
50	3,70	0,225	0,177	08,0	0,250
60	3,66	0,212	0,167	06,4	0,200
75	3,66	0,199	0,156	06,4	0,200

Annexes

Tableau 16: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=6$, $\text{pH}=3$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,10	1,284	1,000	32,0	1,000
05	3,19	0,137	0,107	28,0	0,875
10	3,16	0,108	0,084	04,0	0,125
15	3,22	0,067	0,052	04,0	0,125
20	3,21	0,030	0,023	02,4	0,075
30	3,26	0,013	0,010	02,4	0,075
40	3,28	0,026	0,020	02,4	0,075
50	3,30	0,044	0,034	02,4	0,075
60	3,32	0,065	0,051	02,4	0,075
75	3,30	0,094	0,073	02,4	0,075

Tableau 17: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=3$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=5 \times 10^{-5}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=18^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	1,239	1,000	32,0	1,000
05	3,57	0,350	0,282	28,0	0,875
10	3,46	0,290	0,234	04,8	0,150
15	3,43	0,243	0,196	04,8	0,150
20	3,43	0,205	0,165	02,4	0,075
30	3,48	0,150	0,121	02,4	0,075
40	3,57	0,110	0,089	02,4	0,075
50	3,56	0,080	0,065	02,4	0,075
60	3,65	0,060	0,048	01,6	0,050
75	3,63	0,059	0,048	01,6	0,050

Tableau 18: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=6$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=5 \times 10^{-5}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=18^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	1,239	1,000	32,0	1,000
05	3,77	0,346	0,279	28,0	0,875
10	3,70	0,230	0,186	04,8	0,150
15	3,61	0,164	0,132	04,8	0,150
20	3,65	0,133	0,107	04,8	0,150
30	3,68	0,088	0,071	04,8	0,150
40	3,68	0,072	0,058	01,6	0,050
50	3,77	0,066	0,053	01,6	0,050
60	3,77	0,066	0,053	01,6	0,050
75	3,79	0,063	0,051	01,6	0,050

Annexes

Tableau 19: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=12$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=5\times 10^{-5}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=18^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	1,240	1,000	32,0	1,00
05	3,84	0,051	0,041	01,6	0,05
10	3,66	0,015	0,012	01,6	0,05
15	3,62	0,000	0,000	00,0	0,00
20	3,67	0,000	0,000	00,0	0,00
30	3,75	0,000	0,000	00,0	0,00
40	3,76	0,000	0,000	00,0	0,00
50	3,75	0,000	0,000	00,0	0,00
60	3,76	0,000	0,000	00,0	0,00
75	3,74	0,000	0,000	00,0	0,00

Tableau 20: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=3$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=18^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	0,256	1,000	32,0	1,000
05	3,63	0,211	0,824	28,0	0,875
10	3,60	0,157	0,613	28,0	0,875
15	3,60	0,121	0,473	28,0	0,875
20	3,64	0,059	0,230	24,0	0,750
30	3,61	0,021	0,082	16,0	0,500
40	3,63	0,005	0,019	02,4	0,075
50	3,63	0,000	0,000	01,6	0,050
60	3,65	0,000	0,000	00,8	0,025
75	3,68	0,000	0,000	00,0	0,000

Tableau 21: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=6$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=18^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	0,256	1,000	32,0	1,000
05	3,62	0,146	0,570	28,0	0,875
10	3,57	0,097	0,379	04,0	0,125
15	3,55	0,062	0,242	04,0	0,125
20	3,59	0,035	0,137	02,4	0,075
30	3,65	0,001	0,004	02,4	0,075
40	3,73	0,000	0,000	02,4	0,075
50	3,68	0,000	0,000	02,4	0,075
60	3,67	0,000	0,000	02,4	0,075

Annexes

Tableau 22: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=12$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=19^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	1,268	1,000	32,0	1,0
05	3,59	0,163	0,129	16,0	0,5
10	3,57	0,161	0,127	16,0	0,5
15	3,62	0,159	0,125	16,0	0,5
20	3,56	0,150	0,118	12,8	0,4
30	3,58	0,136	0,107	09,6	0,3
40	3,58	0,131	0,103	09,6	0,3

Tableau 23: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=3$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=2\times 10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,02	1,167	1,000	32,0	1,000
05	3,55	0,468	0,401	28,0	0,875
10	3,54	0,393	0,337	28,0	0,875
15	3,55	0,328	0,281	24,0	0,750
20	3,56	0,294	0,252	16,0	0,500
30	3,54	0,244	0,209	12,0	0,375
40	3,54	0,224	0,192	08,0	0,250
50	3,53	0,229	0,196	08,0	0,250
60	3,54	0,254	0,218	08,0	0,250
75	3,51	0,278	0,238	08,0	0,250

Tableau 24: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=6$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=2\times 10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=22^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	0,801	1,000	32,0	1,000
05	3,52	0,387	0,483	29,6	0,925
10	3,30	0,348	0,434	28,0	0,875
15	3,42	0,266	0,332	28,0	0,875
20	3,41	0,219	0,273	24,0	0,750
30	3,43	0,233	0,291	24,0	0,750
40	3,49	0,272	0,339	20,0	0,625
50	3,42	0,306	0,382	20,0	0,625
60	3,39	0,332	0,414	16,0	0,500
75	3,39	0,382	0,477	16,0	0,500

Annexes

Tableau 25: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $R=12$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=2\times 10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=19^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,00	1,167	1,000	32,0	1,000
05	3,40	0,300	0,257	28,0	0,875
10	3,47	0,291	0,249	20,0	0,625
15	3,53	0,353	0,302	20,0	0,625
20	3,48	0,346	0,296	16,0	0,500
30	3,48	0,325	0,278	16,0	0,500
40	3,48	0,315	0,270	12,0	0,375

Tableau 26: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe^{2+} , $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=2\times 10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=18^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,00	1,200	1,000	32,0	1,000
05	5,33	1,194	0,995	32,0	1,000
10	4,28	1,053	0,877	28,8	0,900
15	4,06	0,943	0,786	28,0	0,875
20	3,95	0,836	0,697	20,0	0,625
30	3,88	0,668	0,557	20,0	0,625
40	3,85	0,518	0,432	16,0	0,500
50	3,75	0,397	0,331	12,0	0,375
60	3,72	0,307	0,256	08,0	0,250
75	3,71	0,230	0,192	08,0	0,250

Tableau 27: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe^{2+} , $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=3$, $[\text{Fe}^{2+}]=2\times 10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	3,30	1,264	1,000	32,0	1,000
05	3,77	1,128	0,892	28,0	0,875
10	3,75	0,972	0,769	26,4	0,825
15	3,68	0,851	0,673	24,0	0,750
20	3,67	0,749	0,592	20,0	0,625
30	3,61	0,581	0,460	20,0	0,625
40	3,61	0,438	0,346	16,0	0,500
50	3,67	0,325	0,257	12,0	0,375
60	3,60	0,236	0,187	08,0	0,250
75	3,58	0,155	0,123	04,0	0,125

Annexes

Tableau 28: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺, [4-NP]₀=20mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	1,271	1,000	32,0	1,000
05	4,24	1,159	0,912	32,0	1,000
10	4,19	1,047	0,824	28,0	0,875
15	4,13	0,947	0,745	24,0	0,750
20	4,18	0,863	0,679	20,0	0,625
30	3,98	0,721	0,567	16,0	0,500
40	4,02	0,605	0,476	12,0	0,375
50	3,91	0,508	0,400	12,0	0,375
60	3,85	0,416	0,327	12,0	0,375
75	3,78	0,318	0,250	12,0	0,375

Tableau 29: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺, [4-NP]₀=20mg/L, pH=3, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,00	1,271	1,000	32,0	1,000
05	3,87	1,126	0,886	32,0	1,000
10	3,98	1,030	0,810	28,8	0,900
15	3,76	0,930	0,732	26,4	0,825
20	3,76	0,835	0,657	24,8	0,775
30	3,75	0,679	0,534	20,0	0,625
40	3,70	0,554	0,436	16,0	0,500
50	3,69	0,437	0,344	12,0	0,375
60	3,69	0,163	0,128	08,0	0,250
75	3,69	0,227	0,178	08,0	0,250

Tableau 30: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺, [4-NP]₀=20mg/L, pH=3, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,00	1,254	1,000	32,0	1,000
05	4,17	1,192	0,951	32,0	1,000
10	4,14	1,108	0,883	30,4	0,950
15	4,10	1,021	0,814	26,4	0,825
20	4,15	1,004	0,801	25,6	0,800
30	4,16	0,866	0,691	24,0	0,750
40	4,05	0,687	0,548	20,0	0,625
50	3,89	0,571	0,455	20,0	0,625
60	3,84	0,479	0,382	16,0	0,500
75	3,83	0,360	0,287	12,0	0,375

Annexes

Tableau 31: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺, [4-NP]₀=20mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,00	1,209	1,000	32,0	1,000
05	4,50	1,134	0,938	32,0	1,000
10	4,33	1,011	0,836	28,0	0,875
15	4,19	0,909	0,752	24,0	0,750
20	4,13	0,814	0,673	20,0	0,625
30	4,11	0,649	0,537	20,0	0,625
40	4,00	0,505	0,418	16,0	0,500
50	3,93	0,412	0,341	12,0	0,375
60	3,89	0,325	0,269	08,0	0,250
75	3,89	0,213	0,176	08,0	0,250

Tableau 32: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, [4-NP]₀= 40mg/L, pH=3, R=12, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	3,30	2,709	1,000	64,0	1,000
010	3,58	0,768	0,283	24,8	0,387
020	3,57	0,756	0,279	23,2	0,363
040	3,56	0,747	0,276	20,0	0,313
060	3,53	0,744	0,275	20,0	0,313
090	3,54	0,738	0,272	20,0	0,313
120	3,56	0,702	0,259	16,0	0,250
140	3,55	0,711	0,262	16,0	0,250
160	3,55	0,744	0,275	16,0	0,250
180	3,55	0,675	0,249	16,0	0,250

Tableau 33: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, [4-NP]₀= 40mg/L, pH=3, R=3, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	3,30	2,913	1,000	64	1,000
010	3,57	2,019	0,693	40	0,625
020	3,68	2,148	0,737	40	0,625
040	3,71	1,917	0,658	40	0,625
060	3,75	2,037	0,699	40	0,625
090	3,80	2,022	0,694	40	0,625
120	3,83	2,070	0,711	40	0,625
140	3,83	2,034	0,698	40	0,625
160	3,82	1,917	0,658	40	0,625
180	3,82	1,432	0,491	32	0,500

Annexes

Tableau 34: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=3$, $R=6$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
000	3,10	2,913	1,000	64	1,000
010	3,75	1,767	0,607	40	0,625
020	3,70	1,740	0,597	40	0,625
040	3,70	1,560	0,535	40	0,625
060	3,70	1,500	0,515	32	0,500
090	3,73	1,470	0,505	32	0,500
120	3,71	1,488	0,511	32	0,500
140	3,71	1,455	0,499	32	0,500
160	3,72	1,443	0,495	32	0,500
180	3,72	1,421	0,488	32	0,500

Tableau 35: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=3$, $R=12$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 19^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
000	3,10	2,913	1,000	64	1,000
010	3,59	1,545	0,530	40	0,625
020	3,43	1,395	0,479	32	0,500
040	3,47	1,359	0,466	32	0,500
060	3,46	1,347	0,462	32	0,500
090	3,51	1,428	0,490	32	0,500
120	3,51	1,530	0,525	32	0,500
140	3,55	1,533	0,526	32	0,500
160	3,54	1,455	0,499	32	0,500
180	3,54	1,374	0,472	32	0,500

Tableau 36: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $R=3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 19^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
000	4,01	2,721	1,000	64	1,000
010	3,58	2,268	0,833	40	0,625
020	3,56	2,112	0,776	40	0,625
040	3,60	2,142	0,787	40	0,625
060	3,66	2,094	0,769	40	0,625
090	3,72	2,049	0,753	40	0,625
120	3,63	1,887	0,693	40	0,625
140	3,64	2,022	0,743	40	0,625
160	3,76	2,178	0,800	40	0,625
180	3,73	2,031	0,746	40	0,625

Annexes

Tableau 37: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $R=6$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 15^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	4,01	2,721	1,000	64	1,000
010	3,91	2,049	0,753	40	0,625
020	3,65	2,001	0,735	40	0,625
040	3,73	1,818	0,668	40	0,625
060	3,86	1,716	0,631	40	0,625
090	3,90	1,767	0,649	32	0,500
120	3,91	1,605	0,590	32	0,500
140	3,96	1,635	0,600	32	0,500
160	3,99	1,590	0,584	32	0,500
180	3,92	1,365	0,502	32	0,500

Tableau 38: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $R=12$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 15^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	4,10	2,721	1,000	64,0	1,000
010	4,10	2,163	0,795	44,8	0,700
020	3,97	1,854	0,681	40,0	0,625
040	3,96	1,395	0,513	32,0	0,500
060	3,86	1,287	0,473	32,0	0,500
090	3,83	1,182	0,434	28,0	0,437
120	3,80	1,131	0,416	28,0	0,437
140	3,79	1,086	0,399	24,0	0,375
160	3,77	1,047	0,385	24,0	0,375
180	3,76	1,021	0,375	24,0	0,375

Tableau 39: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $R=3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 15^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	4,10	2,757	1,000	64,0	1,0
010	3,83	2,031	0,737	51,2	0,8
020	3,83	2,005	0,727	44,8	0,7
040	3,85	1,977	0,717	44,8	0,7
060	3,87	1,947	0,706	44,8	0,7
090	3,89	1,926	0,699	44,8	0,7
120	3,93	2,001	0,726	44,8	0,7
140	3,97	2,025	0,734	44,8	0,7
160	3,93	2,001	0,726	44,8	0,7
180	3,94	1,917	0,695	44,8	0,7

Annexes

Tableau 40: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $R=6$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 19^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	4,10	2,757	1,000	64,0	1,000
010	3,91	1,743	0,632	44,8	0,700
020	3,84	1,725	0,626	44,8	0,700
040	3,81	1,668	0,605	44,8	0,700
060	3,81	1,599	0,580	40,0	0,625
090	3,85	1,686	0,611	40,0	0,625
120	3,81	1,656	0,601	40,0	0,625
140	3,81	1,632	0,592	40,0	0,500
160	3,83	1,659	0,602	32,0	0,500
180	3,85	1,650	0,598	32,0	0,500

Tableau 41: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $R=12$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 19^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	4,00	2,757	1,000	64,0	1,000
010	3,90	1,797	0,652	44,8	0,700
020	3,80	1,647	0,597	40,0	0,625
040	3,77	1,080	0,392	32,0	0,500
060	3,69	1,032	0,374	28,0	0,437
090	3,68	0,993	0,360	24,0	0,375
120	3,66	0,993	0,360	24,0	0,375
140	3,69	0,972	0,353	24,0	0,375
160	3,67	1,032	0,374	24,0	0,375
180	3,67	0,927	0,336	24,0	0,375

Tableau 42: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $R=3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \times 10^{-4}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 19^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/l)	DCO/DCO ₀
000	4,02	2,526	1,000	64,0	1,0
010	3,67	2,052	0,812	57,6	0,9
020	3,69	2,112	0,836	57,6	0,9
040	3,71	2,106	0,834	57,6	0,9
060	3,73	2,073	0,821	57,6	0,9
090	3,75	2,031	0,804	57,6	0,9
120	3,77	2,112	0,836	57,6	0,9
140	3,77	2,100	0,831	57,6	0,9
160	3,77	2,052	0,812	51,2	0,8
180	3,77	2,046	0,810	51,2	0,8

Annexes

Tableau 43: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $R=6$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \times 10^{-4}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 19^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	4,02	2,526	1,000	64,0	1,000
010	3,69	1,710	0,677	57,6	0,900
020	3,67	1,641	0,650	51,2	0,800
040	3,67	1,671	0,661	44,8	0,700
060	3,67	1,701	0,673	44,8	0,700
090	3,67	1,632	0,646	44,8	0,700
120	3,69	1,623	0,643	44,8	0,700
140	3,68	1,701	0,673	40,0	0,625
160	3,69	1,614	0,639	40,0	0,625
180	3,70	1,662	0,658	40,0	0,625

Tableau 44: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $R=12$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \times 10^{-4}\text{M}$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 16^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	4,03	2,526	1,000	64	1,000
010	3,35	1,089	0,431	40	0,625
020	3,39	1,068	0,423	40	0,625
040	3,45	1,089	0,431	32	0,500
060	3,50	1,059	0,419	32	0,500
090	3,54	1,179	0,467	32	0,500
120	3,57	1,065	0,422	28	0,437
140	3,62	1,044	0,413	28	0,437
160	3,65	1,089	0,431	28	0,437
180	3,66	1,038	0,411	28	0,437

Tableau 45: Dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0 = 40\text{mg/L}$, pH du milieu, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 16^\circ\text{C}$.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	2,50	1,000	64,0	1,0
010	2,40	0,958	57,6	0,9
020	2,35	0,939	57,6	0,9
040	1,95	0,779	51,2	0,8
060	1,94	0,776	51,2	0,8
090	1,62	0,649	51,2	0,8
120	1,34	0,535	51,2	0,8
140	1,13	0,451	51,2	0,8
160	0,95	0,381	51,2	0,8
180	0,80	0,319	51,2	0,8

Annexes

Tableau 46: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, R=3, pH du milieu, V= 300 mL, T_i=17°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	2,229	1,000	64,0	1,000
010	2,148	0,964	57,6	0,900
020	2,148	0,964	57,6	0,900
040	1,728	0,775	51,2	0,800
060	1,476	0,662	44,8	0,700
090	1,101	0,493	32,0	0,500
120	0,855	0,383	28,0	0,437
140	0,663	0,297	20,0	0,312
160	0,489	0,219	16,0	0,250
180	0,408	0,183	12,0	0,187

Tableau 47: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, R=6, pH du milieu, V= 300 mL, T_i=17°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	2,487	1,000	64,0	1,000
010	2,232	0,897	57,6	0,900
020	2,088	0,839	51,2	0,800
040	1,500	0,603	44,8	0,700
060	1,341	0,539	40,0	0,625
090	1,044	0,420	28,0	0,437
120	0,681	0,274	20,0	0,312
140	0,477	0,192	16,0	0,250
160	0,390	0,157	12,0	0,187
180	0,318	0,128	08,0	0,125

Tableau 48: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, R=12, pH du milieu, V= 300 mL, T_i=19°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	2,418	1,000	64,0	1,000	19
010	1,863	0,770	51,2	0,800	19
020	1,761	0,728	51,2	0,800	19
040	1,350	0,558	40,0	0,625	20
060	1,008	0,417	32,0	0,500	21
090	0,777	0,321	24,0	0,375	22
120	0,483	0,200	16,0	0,250	25
140	0,327	0,135	12,0	0,187	26
160	0,225	0,093	08,0	0,125	27
180	0,165	0,068	08,0	0,125	28

Annexes

Tableau 49: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, pH= 3, V= 300 mL, T_i=19°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	3,30	2,484	1,000	64,0	1,000	19
010	3,45	2,442	0,983	57,6	0,900	20
020	3,49	2,190	0,882	51,2	0,800	21
040	3,78	2,169	0,873	51,2	0,800	23
060	3,49	1,908	0,768	44,8	0,700	24
090	3,33	1,605	0,646	40,0	0,625	26
120	3,32	1,425	0,574	40,0	0,625	26
140	3,35	1,257	0,506	32,0	0,500	26
160	3,37	1,100	0,443	28,0	0,437	26
180	3,41	1,008	0,406	28,0	0,437	26

Tableau 50: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, pH= 4, V= 300 mL, T_i=19°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,02	2,559	1,000	64,0	1,000	19
010	4,80	2,538	0,992	64,0	1,000	20
020	4,53	2,364	0,924	57,6	0,900	21
040	4,17	2,190	0,856	57,6	0,900	23
060	3,89	1,968	0,769	51,2	0,800	25
090	3,82	1,662	0,649	44,8	0,700	26
120	3,68	1,362	0,532	40,0	0,625	27
140	3,68	1,257	0,491	32,0	0,500	28
160	3,63	1,089	0,425	28,0	0,437	29
180	3,66	0,951	0,372	24,0	0,375	30

Tableau 51: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, pH= 3, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	3,23	2,580	1,000	64,0	1,000	20
010	3,66	2,568	0,995	64,0	1,000	21
020	3,61	2,382	0,923	57,6	0,900	23
040	3,57	2,133	0,827	51,2	0,800	25
060	3,54	1,902	0,737	44,8	0,700	26
090	3,46	1,464	0,567	40,0	0,625	29
120	3,48	1,236	0,479	32,0	0,500	30
140	3,48	1,050	0,407	28,0	0,437	31
160	3,77	0,960	0,372	28,0	0,437	32
180	3,44	0,756	0,293	20,0	0,312	32

Annexes

Tableau 52: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, pH= 4, V= 300 mL, T_i=15°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,13	2,712	1,000	64,0	1,000	15
010	4,40	2,514	0,927	57,6	0,900	17
020	4,00	2,448	0,903	57,6	0,900	18
040	3,96	2,172	0,801	51,2	0,800	19
060	3,86	1,956	0,721	44,8	0,700	22
090	3,93	1,440	0,531	32,0	0,500	24
120	3,84	1,182	0,436	28,0	0,437	25
140	3,78	0,867	0,320	20,0	0,312	25
160	3,76	0,756	0,279	16,0	0,250	26
180	3,77	0,597	0,220	16,0	0,250	26

Tableau 53: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=2×10⁻⁴M, pH= 3, V= 300 mL, T_i=15°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	3,01	2,715	1,000	64,0	1,000	15
010	3,95	2,430	0,895	57,6	0,900	18
020	3,89	2,145	0,790	51,2	0,800	18
040	3,83	1,965	0,724	44,8	0,700	19
060	3,78	1,950	0,718	44,8	0,700	19
090	3,79	1,752	0,645	32,0	0,500	20
120	3,74	1,494	0,550	32,0	0,500	21
140	3,71	1,272	0,468	32,0	0,500	22
160	3,69	1,152	0,424	32,0	0,500	24
180	3,66	1,062	0,391	28,0	0,437	26

Tableau 54: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=2×10⁻⁴M, pH= 4, V= 300 mL, T_i=15°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,08	2,514	1,000	64,0	1,000	15
010	3,94	2,331	0,927	64,0	1,000	17
020	4,01	2,499	0,994	64,0	1,000	18
040	4,05	2,271	0,903	57,6	0,900	19
060	3,91	1,911	0,760	51,2	0,800	20
090	3,87	1,578	0,628	44,8	0,700	23
120	3,82	1,227	0,488	32,0	0,500	24
140	3,80	1,104	0,439	28,0	0,437	24
160	3,77	0,942	0,375	24,0	0,375	25
180	3,75	0,768	0,305	20,0	0,312	26

Annexes

Tableau 55: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=2×10⁻⁴M, R=12, pH= 4, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,22	1,413	1,000	64,0	1,000	20
010	3,63	1,089	0,770	51,2	0,800	23
020	3,64	1,038	0,735	44,8	0,700	25
040	3,65	1,032	0,730	44,8	0,700	27
060	3,64	0,960	0,679	40,0	0,625	29
090	3,65	0,867	0,613	40,0	0,625	30
120	3,63	0,732	0,518	32,0	0,500	31
140	3,64	0,633	0,448	28,0	0,437	32
160	3,66	0,567	0,401	28,0	0,437	33
180	3,65	0,399	0,282	20,0	0,312	34

Tableau 56: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, R=12, pH= 4, V= 300 mL, T_i=24°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,15	1,167	1,000	64,0	1,000	24
010	3,70	0,987	0,846	57,6	0,900	26
020	3,72	0,921	0,789	51,2	0,800	28
030	3,73	0,852	0,730	51,2	0,800	29
040	3,71	0,783	0,671	44,8	0,700	30
060	3,70	0,555	0,475	40,0	0,625	30
075	3,69	0,489	0,419	32,0	0,500	31
090	3,69	0,378	0,324	24,0	0,375	32
120	3,68	0,195	0,167	12,0	0,187	33

Tableau 57: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, R=12, pH= 4, V= 300 mL, T_i=24°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,03	1,485	1,000	64,0	1,000	25
010	3,68	1,002	0,675	51,2	0,800	26
015	3,77	0,936	0,630	44,8	0,700	27
020	3,74	0,867	0,584	40,0	0,625	28
030	3,74	0,882	0,594	40,0	0,625	29
040	3,75	0,762	0,513	40,0	0,625	30
060	3,73	0,618	0,416	32,0	0,500	30
075	3,73	0,618	0,416	32,0	0,500	31
090	3,71	0,447	0,301	32,0	0,500	32
120	3,70	0,330	0,222	32,0	0,500	33

Annexes

Tableau 58: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, R=6, pH= 4, V= 300 mL, T_i=21°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,18	1,983	1,000	64,0	1,000	21
010	3,45	1,596	0,805	57,6	0,900	22
015	3,40	1,557	0,785	51,2	0,800	23
020	3,58	1,500	0,756	51,2	0,800	24
030	3,68	1,362	0,687	44,8	0,700	25
040	3,74	1,278	0,644	44,8	0,700	26
060	3,67	1,131	0,570	40,0	0,625	27
075	3,66	1,032	0,520	40,0	0,625	28
090	3,79	0,966	0,487	32,0	0,500	28
120	3,79	0,771	0,389	28,0	0,437	28

Tableau 59: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=40mg/L, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, R=6, pH= 4, V= 300 mL, T_i=21°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,10	1,827	1,000	64,0	1,000	21
010	3,87	1,524	0,834	57,6	0,900	22
020	3,90	1,395	0,763	51,2	0,800	24
030	3,89	1,380	0,755	51,2	0,800	24
040	3,89	1,230	0,673	44,8	0,700	25
060	3,89	1,065	0,583	40,0	0,625	26
090	3,87	0,654	0,358	32,0	0,500	26
120	3,68	0,423	0,231	16,0	0,250	27

Tableau 60: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=2×10⁻⁴M, R=6, pH= 4, V= 300 mL, T_i=19°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,08	1,827	1,000	64,0	1,000	19
010	3,34	1,569	0,859	57,6	0,900	20
020	3,44	1,497	0,819	57,6	0,900	21
030	3,48	1,386	0,759	51,2	0,800	22
040	3,47	1,359	0,744	51,2	0,800	23
060	3,64	1,290	0,706	51,2	0,800	24
075	3,33	1,011	0,553	40,0	0,625	25
090	3,72	0,855	0,468	32,0	0,500	26
120	3,52	0,669	0,366	24,0	0,375	26

Annexes

Tableau 61: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=40mg/L, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, R=3, pH= 4, V= 300 mL, T_i=19°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,24	2,232	1,000	64,0	1,0	19
010	4,29	2,007	0,899	57,6	0,9	20
020	3,90	1,866	0,836	57,6	0,9	21
030	3,93	1,695	0,759	51,2	0,8	22
040	3,84	1,653	0,741	51,2	0,8	23
060	3,81	1,464	0,656	44,8	0,7	24
075	3,89	1,434	0,642	44,8	0,7	25
090	3,82	1,368	0,613	44,8	0,7	25
120	3,79	1,068	0,478	32,0	0,5	26

Tableau 62: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, R=3, pH= 4, V= 300 mL, T_i=19°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,03	2,262	1,000	64,0	1,000	19
010	3,85	2,070	0,915	57,6	0,900	19
020	3,83	2,001	0,885	57,6	0,900	20
030	3,91	1,731	0,765	51,2	0,800	21
040	3,90	1,467	0,648	44,8	0,700	22
060	3,79	1,434	0,634	44,8	0,700	23
075	3,79	1,224	0,541	40,0	0,625	23
090	3,76	1,071	0,473	32,0	0,500	24
120	3,73	0,885	0,391	28,0	0,437	25

Tableau 63: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=2×10⁻⁴M, R=3, pH= 4, V= 300 mL, T_i=21°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	4,26	2,070	1,000	64,0	1,000	21
010	3,89	2,004	0,968	64,0	1,000	21
020	3,85	1,770	0,855	57,6	0,900	22
030	3,79	1,680	0,811	57,6	0,900	23
040	3,79	1,647	0,796	51,2	0,800	24
060	3,76	1,317	0,636	44,8	0,700	26
075	3,71	1,185	0,572	40,0	0,625	26
090	3,72	1,068	0,516	40,0	0,625	27
120	3,68	0,999	0,483	32,0	0,500	28

Annexes

Tableau 64: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, R=6, pH= 3, V= 300 mL, T_i=21°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	3,18	1,644	1,000	64,0	1,000	21
010	3,18	1,476	0,898	57,6	0,900	21
020	3,69	1,467	0,892	57,6	0,900	22
030	3,68	1,302	0,792	51,2	0,800	23
040	3,66	1,182	0,719	44,8	0,700	24
060	3,64	1,113	0,677	44,8	0,700	24
075	3,61	0,93	0,566	40,0	0,625	25
090	3,62	0,876	0,533	40,0	0,625	26
120	3,62	0,549	0,334	24,0	0,375	27

Tableau 65: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 40mg/L, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, R=12, pH= 3, V= 300 mL, T_i=21°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	3,20	1,218	1,000	64,0	1,000	21
010	3,57	0,849	0,697	51,2	0,800	22
020	3,58	0,795	0,653	44,8	0,700	23
030	3,59	0,723	0,593	44,8	0,700	24
040	3,58	0,729	0,598	40,0	0,625	24
060	3,58	0,591	0,485	32,0	0,500	25
075	3,56	0,420	0,345	28,0	0,437	26
090	3,55	0,405	0,333	24,0	0,375	27
120	3,56	0,396	0,325	24,0	0,375	28

Tableau 66: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=10mg/L, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵M, R=12, pH= 3, V= 300 mL, T_i=21°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,44	0,608	1,000	16	1,00
05	3,41	0,101	0,166	12	0,75
10	3,40	0,104	0,171	12	0,75
15	3,40	0,097	0,159	12	0,75
20	3,38	0,141	0,232	08	0,50
30	3,39	0,142	0,233	08	0,50
40	3,38	0,131	0,215	04	0,25
50	3,43	0,130	0,214	04	0,25
60	3,43	0,130	0,214	04	0,25
75	3,42	0,114	0,187	04	0,25

Annexes

Tableau 67: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $R=3$, $\text{pH}=3$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=25^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,40	0,685	1,000	16	1,00
05	3,44	0,436	0,636	12	0,75
10	3,45	0,426	0,622	12	0,75
15	3,40	0,421	0,615	12	0,75
20	3,46	0,423	0,618	12	0,75
30	3,48	0,413	0,603	12	0,75
40	3,43	0,416	0,607	12	0,75
50	3,47	0,414	0,604	12	0,75
60	3,45	0,420	0,613	12	0,75
75	3,46	0,405	0,591	12	0,75

Tableau 68: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $R=6$, $\text{pH}=3$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=25^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,33	0,675	1,000	16	1,00
10	3,55	0,300	0,444	12	0,75
15	3,55	0,294	0,435	12	0,75
20	3,55	0,305	0,452	12	0,75
30	3,57	0,308	0,456	08	0,50
40	3,55	0,301	0,446	08	0,50
50	3,55	0,305	0,452	08	0,50
60	3,55	0,315	0,467	08	0,50
75	3,55	0,313	0,464	08	0,50

Tableau 69: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $R=12$, $\text{pH}=3$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,21	0,691	1,000	16,0	1,00
05	3,82	0,265	0,383	12,0	0,75
10	3,78	0,219	0,317	08,0	0,50
15	3,81	0,212	0,307	08,0	0,50
20	3,76	0,212	0,307	08,0	0,50
30	3,75	0,234	0,339	08,0	0,50
40	3,74	0,222	0,321	06,4	0,40
50	3,76	0,236	0,341	06,4	0,40
60	3,78	0,223	0,323	06,4	0,40
75	3,89	0,228	0,330	06,4	0,40

Annexes

Tableau 70: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}\text{M}$, $R=3$, $\text{pH}=4$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,10	0,691	1,000	16	1,00
05	4,15	0,644	0,932	16	1,00
10	4,12	0,634	0,917	16	1,00
15	4,09	0,642	0,929	16	1,00
20	4,03	0,636	0,920	16	1,00
30	4,00	0,654	0,946	16	1,00
40	4,06	0,641	0,928	16	1,00
50	4,03	0,640	0,926	16	1,00
60	4,09	0,628	0,909	16	1,00
75	4,08	0,634	0,917	16	1,00

Tableau 71: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}\text{M}$, $R=6$, $\text{pH}=4$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,03	0,692	1,000	16,0	1,00
05	4,20	0,385	0,556	12,0	0,75
10	4,15	0,369	0,533	12,0	0,75
15	4,18	0,363	0,525	12,0	0,75
20	4,14	0,370	0,535	12,0	0,75
30	4,15	0,370	0,535	12,0	0,75
40	4,08	0,360	0,520	12,0	0,75
50	4,06	0,369	0,533	12,0	0,75
60	4,07	0,362	0,523	12,0	0,75
75	4,06	0,366	0,529	12,0	0,75

Tableau 72: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-5}\text{M}$, $R=12$, $\text{pH}=4$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,10	0,672	1,000	16,0	1,00
05	4,18	0,39	0,580	16,0	1,00
10	4,10	0,353	0,525	14,4	0,90
15	4,06	0,315	0,469	12,0	0,75
20	4,01	0,308	0,458	12,0	0,75
30	4,00	0,298	0,443	12,0	0,75
40	3,99	0,276	0,411	08,0	0,50
50	3,96	0,255	0,379	08,0	0,50
60	3,96	0,253	0,376	08,0	0,50
75	3,95	0,243	0,362	06,4	0,40

Annexes

Tableau 73: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $R=3$, $\text{pH} = 4$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,13	0,670	1,000	16,0	1,00
05	4,08	0,497	0,742	14,4	0,90
10	4,04	0,492	0,734	12,0	0,75
15	4,03	0,493	0,736	12,0	0,75
20	4,11	0,483	0,721	12,0	0,75
30	4,05	0,492	0,734	12,0	0,75
40	4,03	0,491	0,733	12,0	0,75
50	4,03	0,490	0,731	12,0	0,75
60	3,98	0,488	0,728	12,0	0,75
75	3,97	0,479	0,715	12,0	0,75

Tableau 74: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $R=6$, $\text{pH} = 4$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,03	0,691	1,000	16,0	1,00
05	3,92	0,616	0,891	16,0	1,00
10	3,90	0,363	0,525	12,0	0,75
15	3,90	0,354	0,512	12,0	0,75
20	3,89	0,355	0,514	08,0	0,50
30	3,88	0,353	0,511	08,0	0,50
40	3,84	0,351	0,508	08,0	0,50
50	3,84	0,350	0,506	08,0	0,50
60	3,84	0,335	0,485	08,0	0,50
75	3,76	0,334	0,483	08,0	0,50

Tableau 75: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $R=12$, $\text{pH} = 4$, $V = 300\text{ mL}$, $T_i = 20^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,13	0,660	1,000	16,0	1,00
05	3,84	0,292	0,442	08,0	0,50
10	3,80	0,288	0,436	08,0	0,50
15	3,80	0,285	0,432	08,0	0,50
20	3,78	0,272	0,412	08,0	0,50
30	3,77	0,267	0,405	08,0	0,50
40	3,76	0,263	0,398	08,0	0,50
50	3,76	0,246	0,373	08,0	0,50
60	3,75	0,239	0,362	08,0	0,50
75	3,74	0,238	0,361	08,0	0,50

Annexes

Tableau 76: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \times 10^{-4}\text{M}$, $R=3$, $\text{pH}=4$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=21^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,01	0,630	1,000	16,0	1,00
05	3,70	0,611	0,970	16,0	1,00
10	3,81	0,607	0,963	16,0	1,00
15	3,81	0,598	0,949	16,0	1,00
20	3,83	0,592	0,940	16,0	1,00
30	3,87	0,591	0,938	16,0	1,00
40	3,98	0,590	0,937	16,0	1,00
50	3,93	0,589	0,935	16,0	1,00
60	3,94	0,582	0,924	16,0	1,00
75	3,92	0,571	0,906	16,0	1,00

Tableau 77: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \times 10^{-4}\text{M}$, $R=6$, $\text{pH}=4$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=21^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,07	0,656	1,000	16,0	1,00
05	3,98	0,550	0,838	16,0	1,00
10	3,83	0,539	0,822	16,0	1,00
15	3,81	0,520	0,793	14,4	0,90
20	3,81	0,520	0,793	14,4	0,90
30	3,34	0,533	0,813	14,4	0,90
40	3,80	0,535	0,815	14,4	0,90
50	3,80	0,525	0,800	14,4	0,90
60	3,80	0,523	0,797	14,4	0,90
75	3,83	0,544	0,829	14,4	0,90

Tableau 78: Dégradation du p-NP par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{4-NP}]_0 = 10\text{mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \times 10^{-4}\text{M}$, $R=12$, $\text{pH}=4$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=17^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,10	0,619	1,000	16,0	1,00
05	3,55	0,438	0,707	12,0	0,75
10	3,33	0,428	0,691	12,0	0,75
15	3,46	0,421	0,680	12,0	0,75
20	3,52	0,420	0,678	12,0	0,75
30	3,55	0,414	0,669	12,0	0,75
40	3,55	0,412	0,665	12,0	0,75
50	3,57	0,414	0,669	12,0	0,75
60	3,59	0,413	0,667	12,0	0,75
75	3,62	0,410	0,662	12,0	0,75

Annexes

Tableau 79: Dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0=10\text{mg/L}$, pH (pH du milieu)=5,91, $V=300\text{ mL}$, $T_i=17^\circ\text{C}$.

t (mn)	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	0,589	1,000	16,0	1,00
05	0,556	0,944	14,4	0,90
10	0,485	0,823	12,0	0,75
15	0,407	0,691	08,0	0,50
20	0,338	0,574	04,0	0,25
30	0,236	0,401	04,0	0,25
40	0,126	0,214	04,0	0,25
50	0,065	0,110	04,0	0,25
60	0,039	0,066	01,6	0,10
75	0,022	0,037	01,6	0,10

Tableau 80: Dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, $[4\text{-NP}]_0=10\text{mg/L}$, $R=3$, pH (pH du milieu) = 5,908, $V=300\text{ mL}$, $T_i=17^\circ\text{C}$.

t (mn)	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	0,603	1,000	16,0	1,00
05	0,546	0,905	12,0	0,75
10	0,472	0,783	08,0	0,50
15	0,381	0,632	08,0	0,50
20	0,286	0,474	06,4	0,40
30	0,185	0,307	06,4	0,40
40	0,099	0,164	04,0	0,25
50	0,046	0,076	04,0	0,25
60	0,014	0,023	02,4	0,15
75	0,005	0,008	00,8	0,05

Tableau 81: Dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, $[4\text{-NP}]_0=10\text{mg/L}$, $R=6$, pH (pH du milieu) = 5,918, $V=300\text{ mL}$, $T_i=16^\circ\text{C}$.

t (mn)	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	0,585	1,000	16	1,00
05	0,529	0,904	08	0,50
10	0,437	0,747	04	0,25
15	0,004	0,007	00	0,00
20	0,000	0,000	00	0,00
30	0,000	0,000	00	0,00
40	0,000	0,000	00	0,00
50	0,000	0,000	00	0,00
60	0,000	0,000	00	0,00
75	0,000	0,000	00	0,00

Annexes

Tableau 82: Dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀= 10 mg/L, R= 12, pH (pH du milieu) = 5,918, V= 300 mL, T_i=16°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	0,634	1,000	16,0	1,00
05	0,518	0,817	12,0	0,75
10	0,382	0,603	08,0	0,50
15	0,269	0,424	04,0	0,25
20	0,201	0,317	04,0	0,25
30	0,077	0,121	01,6	0,10
40	0,029	0,046	00,8	0,05
50	0,007	0,011	00,8	0,05
60	0,011	0,017	00,8	0,05
75	0,000	0,000	00,0	0,00

Tableau 83: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺, [4-NP]₀= 10 mg/L, pH = 3, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, V= 300 mL, T_i=16°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,10	0,676	1,000	16,0	1,00
05	3,53	0,536	0,793	12,0	0,75
10	3,42	0,418	0,618	12,0	0,75
15	3,45	0,290	0,429	08,0	0,50
20	3,43	0,183	0,271	04,0	0,25
30	3,46	0,088	0,130	01,6	0,10
40	3,44	0,052	0,077	01,6	0,10
50	3,43	0,038	0,056	01,6	0,10
60	3,44	0,037	0,055	01,6	0,10
75	3,44	0,056	0,083	01,6	0,10

Tableau 84: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺, [4-NP]₀=10mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, V= 300 mL, T_i=16°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,10	0,677	1,000	16,0	1,00
05	4,96	0,542	0,801	12,0	0,75
10	4,67	0,447	0,660	12,0	0,75
15	4,56	0,353	0,521	08,0	0,50
20	4,34	0,251	0,371	04,0	0,25
30	4,24	0,184	0,272	04,0	0,25
40	4,18	0,078	0,115	02,4	0,15
50	4,17	0,061	0,090	02,4	0,15
60	4,23	0,025	0,037	01,6	0,10
75	4,23	0,022	0,032	01,6	0,10

Annexes

Tableau 85: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺, [4-NP]₀=10mg/L, pH=3, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, V= 300 mL, T_i=16°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,10	0,658	1,000	16,0	1,00
05	3,49	0,515	0,783	12,0	0,75
10	3,47	0,358	0,544	08,0	0,50
15	3,46	0,245	0,372	04,0	0,25
20	3,45	0,169	0,257	04,0	0,25
30	3,43	0,080	0,121	01,6	0,10
40	3,47	0,000	0,000	00,0	0,00
50	3,46	0,000	0,000	00,0	0,00
60	3,45	0,000	0,000	00,0	0,00
75	3,44	0,000	0,000	00,0	0,00

Tableau 86: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺, [4-NP]₀=10 mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, V= 300 mL, T_i=17°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,02	0,667	1,000	16,0	1,00
05	4,53	0,576	0,863	12,0	0,75
10	4,23	0,421	0,631	12,0	0,75
15	4,18	0,301	0,451	08,0	0,50
20	4,14	0,240	0,360	08,0	0,50
30	4,08	0,153	0,229	08,0	0,50
40	4,04	0,094	0,141	04,0	0,25
50	4,00	0,069	0,103	04,0	0,25
60	4,00	0,103	0,154	04,0	0,25
75	3,92	0,153	0,229	04,0	0,25

Tableau 87: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺, [4-NP]₀=10mg/L, pH=3, [Fe²⁺]=2×10⁻⁴ M, V= 300 mL, T_i=17°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,13	0,683	1,000	16,0	1,00
05	3,66	0,577	0,845	12,0	0,75
10	3,63	0,396	0,580	08,0	0,50
15	3,63	0,292	0,427	08,0	0,50
20	3,61	0,223	0,326	08,0	0,50
30	3,61	0,128	0,187	04,0	0,25
40	3,60	0,103	0,151	04,0	0,25
50	3,65	0,098	0,143	04,0	0,25
60	3,65	0,097	0,142	04,0	0,25
75	3,33	0,128	0,187	04,0	0,25

Annexes

Tableau 88: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺, [4-NP]₀= 10 mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=2×10⁻⁴ M, V= 300 mL, T_i=17°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,05	0,668	1,000	16,0	1,00
05	4,08	0,521	0,780	12,0	0,75
10	3,93	0,381	0,570	12,0	0,75
15	3,91	0,260	0,389	08,0	0,50
20	3,90	0,185	0,277	08,0	0,50
30	3,88	0,103	0,154	08,0	0,50
40	3,86	0,087	0,130	08,0	0,50
50	3,82	0,117	0,175	08,0	0,50
60	3,80	0,169	0,253	08,0	0,50
75	3,69	0,242	0,362	08,0	0,50

Tableau 89: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 10 mg/L, pH=3, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, R=12, V= 300 mL, T_i=17°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,20	0,670	1,000	16,0	1,00
05	3,62	0,181	0,270	12,0	0,75
10	3,63	0,109	0,163	08,0	0,50
15	3,61	0,079	0,118	04,0	0,25
20	3,60	0,074	0,110	04,0	0,25
30	3,59	0,068	0,101	04,0	0,25
40	3,63	0,050	0,075	04,0	0,25
50	3,67	0,045	0,067	04,0	0,25
60	3,65	0,046	0,069	04,0	0,25
75	3,62	0,088	0,131	04,0	0,25

Tableau 90: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 10 mg/L, pH=3, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R=3, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,10	0,706	1,000	16,0	1,00
05	3,60	0,244	0,346	04,0	0,25
10	3,59	0,136	0,193	04,0	0,25
15	3,57	0,105	0,149	04,0	0,25
20	3,58	0,098	0,139	01,6	0,10
30	3,58	0,067	0,095	01,6	0,10
40	3,60	0,068	0,096	01,6	0,10
50	3,62	0,072	0,102	01,6	0,10
60	3,64	0,098	0,139	01,6	0,10
75	3,60	0,127	0,180	01,6	0,10

Annexes

Tableau 91: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 10 mg/L, pH=3, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R=6, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,10	0,706	1,000	16,0	1,00
05	3,57	0,091	0,129	04,0	0,25
10	3,63	0,053	0,075	01,6	0,10
15	3,62	0,020	0,028	01,6	0,10
20	3,61	0,066	0,093	01,6	0,10
30	3,67	0,083	0,117	01,6	0,10
40	3,67	0,063	0,089	01,6	0,10
50	3,66	0,076	0,108	01,6	0,10
60	3,64	0,095	0,135	01,6	0,10
75	3,64	0,122	0,173	01,6	0,10

Tableau 92: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 10 mg/L, pH=3, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R=12, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	3,05	0,706	1,000	16,0	1,00
05	3,57	0,124	0,176	08,0	0,50
10	3,58	0,133	0,188	04,0	0,25
15	3,62	0,121	0,171	04,0	0,25
20	3,65	0,115	0,163	04,0	0,25
30	3,64	0,103	0,146	02,4	0,15
40	3,62	0,091	0,129	02,4	0,15
50	3,60	0,100	0,142	02,4	0,15
60	3,57	0,112	0,159	02,4	0,15
75	3,53	0,125	0,177	02,4	0,15

Tableau 93: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=10mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, R=3, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,05	0,619	1,000	16,0	1,00
05	4,04	0,514	0,830	12,0	0,75
10	4,71	0,388	0,627	08,0	0,50
15	4,28	0,320	0,517	08,0	0,50
20	4,24	0,248	0,401	05,6	0,35
30	4,08	0,166	0,268	05,6	0,35
40	4,06	0,093	0,150	04,0	0,25
50	4,06	0,072	0,116	04,0	0,25
60	4,02	0,051	0,082	01,6	0,10
75	4,02	0,044	0,071	01,6	0,10

Annexes

Tableau 94: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=10 mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, R=6, V= 300 mL, T_i=21°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,02	0,705	1,000	16,0	1,00
05	4,02	0,192	0,272	04,0	0,25
10	3,87	0,120	0,170	04,0	0,25
15	3,88	0,098	0,139	04,0	0,25
20	3,90	0,083	0,118	01,6	0,10
30	3,93	0,067	0,095	01,6	0,10
40	3,92	0,076	0,108	01,6	0,10
50	3,88	0,074	0,105	01,6	0,10
60	3,88	0,068	0,096	01,6	0,10
75	3,84	0,074	0,105	01,6	0,10

Tableau 95: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=10mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, R=12, V= 300 mL, T_i=21°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,05	0,705	1,000	16	1,00
05	3,89	0,144	0,204	08	0,50
10	3,92	0,119	0,169	04	0,25
15	3,92	0,122	0,173	04	0,25
20	3,93	0,116	0,165	04	0,25
30	3,80	0,118	0,167	04	0,25
40	3,87	0,146	0,207	04	0,25
50	3,87	0,135	0,191	04	0,25
60	3,86	0,139	0,197	04	0,25
75	3,80	0,139	0,197	04	0,25

Tableau 96: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=10mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R=3, V= 300 mL, T_i=21°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,03	0,705	1,000	16,0	1,00
05	3,95	0,306	0,434	08,0	0,50
10	3,92	0,258	0,366	06,4	0,40
15	3,90	0,205	0,291	06,4	0,40
20	3,88	0,168	0,238	04,0	0,25
30	3,87	0,154	0,218	04,0	0,25
40	3,83	0,149	0,211	04,0	0,25
50	3,76	0,148	0,210	04,0	0,25
60	3,74	0,159	0,225	04,0	0,25
75	3,70	0,150	0,213	04,0	0,25

Annexes

Tableau 97: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=10mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R= 6, V= 300 mL, T_i=16°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,04	0,593	1,000	16,0	1,00
05	3,87	0,279	0,470	12,0	0,75
10	3,83	0,206	0,347	08,0	0,50
15	3,82	0,178	0,300	08,0	0,50
20	3,81	0,166	0,280	08,0	0,50
30	3,91	0,097	0,163	04,0	0,25
40	3,95	0,089	0,150	04,0	0,25
50	3,88	0,121	0,204	04,0	0,25
60	3,84	0,173	0,292	04,0	0,25
75	3,74	0,200	0,337	04,0	0,25

Tableau 98: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=10mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R= 12, V= 300 mL, T_i=16°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,07	0,689	1,000	16,0	1,00
05	4,03	0,682	0,990	14,4	0,90
10	3,99	0,636	0,923	14,4	0,90
15	3,91	0,593	0,861	14,4	0,90
20	3,88	0,578	0,839	12,0	0,75
30	3,85	0,526	0,763	12,0	0,75
40	3,83	0,446	0,647	08,0	0,50
50	3,86	0,423	0,614	08,0	0,50
60	3,87	0,384	0,557	08,0	0,50
75	3,86	0,357	0,518	08,0	0,50

Tableau 99: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=10mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=2×10⁻⁴ M, R= 6, V= 300 mL, T_i=17°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,10	0,713	1,000	16,0	1,00
05	3,71	0,352	0,494	12,0	0,75
10	3,69	0,293	0,411	08,0	0,50
15	3,69	0,294	0,412	08,0	0,50
20	3,70	0,266	0,373	08,0	0,50
30	3,72	0,267	0,374	08,0	0,50
40	3,69	0,320	0,449	08,0	0,50
50	3,62	0,374	0,525	08,0	0,50
60	3,57	0,396	0,555	08,0	0,50
75	3,52	0,440	0,617	08,0	0,50

Annexes

Tableau 100: Dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=10mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=2×10⁻⁴ M, R= 12, V= 300 mL, T_i=17°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,09	0,713	1,000	16,0	1,00
05	3,69	0,351	0,492	08,0	0,50
10	3,71	0,328	0,460	08,0	0,50
15	3,73	0,344	0,482	08,0	0,50
20	3,69	0,328	0,460	08,0	0,50
30	3,65	0,357	0,501	08,0	0,50
40	3,60	0,410	0,575	08,0	0,50
50	3,57	0,415	0,582	08,0	0,50
60	3,58	0,438	0,614	08,0	0,50
75	3,51	0,459	0,644	08,0	0,50

Tableau 101: Effet de HClO₄ sur la dégradation du p-NP par le procédé Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 20 mg/L, pH = 4, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, R= 12, V= 300 mL, T_i=17°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,07	1,387	1,000	32	1,000
05	3,85	1,159	0,836	28	0,875
10	3,83	1,128	0,813	24	0,750
15	3,81	0,583	0,420	20	0,625
20	3,75	0,510	0,368	16	0,500
30	3,76	0,453	0,327	16	0,500
40	3,73	0,433	0,312	12	0,375
50	3,72	0,427	0,308	12	0,375
60	3,71	0,381	0,275	08	0,250
75	3,75	0,359	0,259	08	0,250

Tableau 102: Effet de HClO₄ sur la dégradation du p-NP par le procédé Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 20 mg/L, pH = 4, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R= 12, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,06	1,360	1,000	32,0	1,000
05	3,75	0,172	0,126	24,0	0,750
10	3,63	0,161	0,118	20,0	0,625
15	3,60	0,154	0,113	16,0	0,500
20	3,58	0,168	0,123	12,0	0,375
30	3,57	0,161	0,118	08,0	0,250
40	3,55	0,150	0,110	08,0	0,250
50	3,53	0,159	0,117	05,6	0,175
60	3,52	0,152	0,112	05,6	0,175
75	3,55	0,136	0,100	05,6	0,175

Annexes

Tableau 103: Effet de HClO₄ sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R= 12, V= 300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,10	1,342	1,000	32,0	1,000
05	3,55	0,258	0,192	28,0	0,875
10	3,25	0,183	0,136	24,0	0,750
15	3,27	0,176	0,131	20,0	0,625
20	3,33	0,149	0,111	16,0	0,500
30	3,37	0,121	0,090	12,0	0,375
40	3,29	0,120	0,089	08,0	0,250
50	3,35	0,115	0,086	04,0	0,125
60	3,51	0,113	0,084	04,0	0,125
75	3,26	0,110	0,082	04,0	0,125

Tableau 104: Effet de HClO₄ sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, R= 12, V= 300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,05	1,394	1,000	32	1,000
05	3,68	0,333	0,239	20	0,625
10	3,62	0,219	0,157	08	0,250
15	3,61	0,074	0,053	04	0,125
20	3,65	0,054	0,039	04	0,125
30	3,63	0,151	0,108	04	0,125
40	3,76	0,147	0,105	04	0,125
50	3,78	0,167	0,120	04	0,125
60	3,76	0,165	0,118	04	0,125
75	3,70	0,160	0,115	04	0,125

Tableau 105: Effet de HNO₃ sur la dégradation du p-NP par le procédé Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=5×10⁻⁵ M, R= 12, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,02	1,369	1,000	32	1,000
05	3,98	0,460	0,336	24	0,750
10	3,96	0,406	0,297	20	0,625
15	3,87	0,357	0,261	20	0,625
20	3,86	0,351	0,256	16	0,500
30	3,90	0,343	0,251	12	0,375
40	3,89	0,338	0,247	08	0,250
50	3,80	0,306	0,223	08	0,250
60	3,80	0,284	0,207	08	0,250
75	3,80	0,279	0,204	08	0,250

Annexes

Tableau 106: Effet de HNO₃ sur la dégradation du p-NP par le procédé Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH=4, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R= 12, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,20	1,368	1,000	32	1,000
05	3,83	0,395	0,289	28	0,875
10	3,80	0,393	0,287	24	0,750
15	3,76	0,363	0,265	20	0,625
20	3,74	0,355	0,259	16	0,500
30	3,75	0,353	0,258	12	0,375
40	3,67	0,323	0,236	12	0,375
50	3,66	0,309	0,226	08	0,250
60	3,64	0,301	0,220	08	0,250
75	3,64	0,297	0,217	08	0,250

Tableau 107: Effet de HNO₃ sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂, [4-NP]₀= 20 mg/L, pH = 4, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, R= 12, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,03	1,331	1,000	32,0	1,000
05	3,56	0,319	0,240	28,0	0,875
10	3,51	0,278	0,209	24,0	0,750
15	3,55	0,229	0,172	20,0	0,625
20	3,62	0,151	0,113	16,0	0,500
30	3,56	0,274	0,206	12,0	0,375
40	3,57	0,271	0,204	12,0	0,375
60	3,54	0,242	0,182	08,8	0,275
75	3,51	0,162	0,122	06,4	0,200

Tableau 108: Dégradation du p-NP par le procédé UV seul, [4-NP]₀=20mg/L, pH=4, V= 300 mL, T_i=20°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,09	1,236	1,000	32,0	1,000
05	5,17	1,220	0,987	30,4	0,950
10	5,13	1,148	0,929	28,0	0,875
15	5,00	1,036	0,838	24,0	0,750
20	4,83	0,981	0,794	24,0	0,750
30	4,55	0,870	0,704	20,0	0,625
40	4,42	0,723	0,585	16,0	0,500
50	4,31	0,625	0,506	16,0	0,500
60	4,22	0,497	0,402	12,0	0,375
75	4,19	0,369	0,299	12,0	0,375

Annexes

Tableau 109: Dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH=4, R= 12, V= 300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,09	1,235	1,000	32,0	1,000
05	4,42	0,963	0,780	28,0	0,875
10	4,15	0,561	0,454	24,0	0,750
15	3,94	0,413	0,334	20,0	0,625
20	3,87	0,336	0,272	16,0	0,500
30	3,71	0,197	0,159	12,0	0,375
40	3,65	0,109	0,088	08,0	0,250
50	3,59	0,086	0,070	04,0	0,125
60	3,60	0,064	0,052	04,0	0,125
75	3,65	0,045	0,036	01,6	0,050

Tableau 110: Effet de pH sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, [4-NP]₀=20mg/L, pH = 10, V= 300 mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (400 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	10,01	2,425	1,000	32	1,000
05	10,12	2,332	0,962	28	0,875
10	10,12	2,238	0,923	28	0,875
15	10,09	2,172	0,896	28	0,875
20	10,00	2,084	0,859	24	0,750
30	09,86	1,913	0,789	24	0,750
40	09,65	1,741	0,718	20	0,625
50	09,58	1,560	0,643	20	0,625
60	09,54	1,428	0,589	20	0,625
75	09,50	1,286	0,530	20	0,625

Tableau 111: Effet de pH sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH=10,1, R=12, V= 300 mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (400 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	10,10	2,234	1,000	32,0	1,000
05	10,00	1,986	0,889	28,0	0,875
10	9,59	1,667	0,746	24,0	0,750
15	9,56	1,388	0,621	20,0	0,625
20	9,48	1,154	0,517	16,0	0,500
30	9,28	0,772	0,345	12,0	0,375
40	9,04	0,541	0,242	08,0	0,250
50	9,00	0,328	0,147	04,0	0,125
60	8,88	0,164	0,073	00,8	0,025
75	7,65	0,056	0,025	00,8	0,025

Annexes

Tableau 112: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀= 20 mg/L, pH=8,05, R= 12, [NaHCO₃] = 1 g/L, V= 300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (400 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	8,05	1,600	1,000	32,0	1,000
05	8,02	1,471	0,919	28,0	0,875
10	7,93	1,128	0,705	20,0	0,625
15	7,93	0,875	0,547	16,0	0,500
20	7,88	0,612	0,383	12,0	0,375
30	7,83	0,285	0,178	08,0	0,250
40	7,88	0,119	0,074	02,4	0,075
50	7,83	0,000	0,000	00,0	0,000
60	7,76	0,000	0,000	00,0	0,000
75	7,70	0,000	0,000	00,0	0,000

Tableau 113: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH=8,04, R= 12, [NaHCO₃] = 0,75 g/L, V= 300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	8,04	1,453	1,000	32,0	1,000
10	8,03	1,399	0,963	28,0	0,875
15	8,03	1,056	0,727	24,0	0,750
20	8,02	0,857	0,590	20,0	0,625
30	8,01	0,398	0,274	16,0	0,500
40	7,94	0,585	0,403	12,0	0,375
50	8,00	0,245	0,169	08,0	0,250
60	8,00	0,147	0,101	04,0	0,125
75	8,01	0,057	0,039	01,6	0,050

Tableau 114: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀= 20 mg/L, pH=8,12, R= 12, [NaHCO₃] = 0,5 g/L, V= 300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (400 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	8,12	2,289	1,000	32	1,000
05	8,15	2,259	0,987	32	1,000
10	8,28	2,232	0,975	28	0,875
15	8,26	2,191	0,957	28	0,875
20	8,28	2,145	0,937	28	0,875
30	8,31	2,030	0,887	24	0,750
40	8,45	1,948	0,851	24	0,750
50	8,49	1,829	0,799	24	0,750
60	8,50	1,705	0,745	24	0,750
75	8,54	1,565	0,684	24	0,750

Annexes

Tableau 115: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀= 20 mg/L, pH=7,80, R= 12, [NaHCO₃] = 0,25 g/L, V= 300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (400 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	7,80	2,175	1,000	32	1,000
05	7,79	2,056	0,945	32	1,000
10	7,93	2,055	0,945	32	1,000
15	7,84	1,946	0,895	28	0,875
20	7,83	1,932	0,888	28	0,875
30	7,88	1,854	0,852	24	0,750
40	7,79	1,832	0,842	24	0,750
50	7,89	1,741	0,800	24	0,750
60	7,95	1,680	0,772	24	0,750
75	7,99	1,539	0,708	24	0,750

Tableau 116: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, [4-NP]₀=20mg/L, pH=8,06, [NaHCO₃]=1g/L, V= 300 mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (400 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	8,06	2,330	1,000	32	1,000
05	8,18	2,286	0,981	32	1,000
10	8,13	2,225	0,955	32	1,000
15	8,16	2,151	0,923	32	1,000
20	8,22	2,094	0,899	28	0,875
30	8,22	1,949	0,836	28	0,875
40	8,27	1,843	0,791	28	0,875
50	8,22	1,713	0,735	28	0,875
60	8,39	1,605	0,689	24	0,750
75	8,38	1,493	0,641	24	0,750

Tableau 117: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, [4-NP]₀=20mg/L, pH=8,18, [NaHCO₃] = 0,75 g/L, V= 300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (400 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	8,18	2,319	1,000	32,0	1,000
05	8,24	2,293	0,989	32,0	1,000
10	8,23	2,228	0,961	32,0	1,000
15	8,30	2,153	0,928	30,4	0,950
20	8,33	2,112	0,911	30,4	0,950
30	8,38	2,056	0,887	28,0	0,875
40	8,47	1,909	0,823	28,0	0,875
50	8,41	1,827	0,788	25,6	0,800
60	8,43	1,737	0,749	25,6	0,800
75	8,45	1,697	0,732	25,6	0,800

Annexes

Tableau 118: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8,12$, $[\text{NaHCO}_3] = 0,5 \text{ g/L}$, $V = 300 \text{ mL}$, $T_i = 23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (400 nm)	$A/A_0 = C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	8,12	2,289	1,000	32	1,000
05	8,15	2,259	0,987	32	1,000
10	8,28	2,232	0,975	28	0,875
15	8,26	2,191	0,957	28	0,875
20	8,28	2,145	0,937	28	0,875
30	8,31	2,030	0,887	24	0,750
40	8,45	1,948	0,851	24	0,750
50	8,49	1,829	0,799	24	0,750
60	8,50	1,705	0,745	24	0,750
75	8,54	1,565	0,684	24	0,750

Tableau 119: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8,45$, $[\text{NaHCO}_3] = 0,25 \text{ g/L}$, $V = 300 \text{ mL}$, $T_i = 23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (400 nm)	$A/A_0 = C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	8,45	2,299	1,000	32,0	1,000
05	8,45	2,203	0,958	29,6	0,925
10	8,45	2,184	0,950	29,6	0,925
20	8,33	2,114	0,920	26,4	0,825
30	8,42	2,081	0,905	26,4	0,825
40	8,41	1,916	0,833	24,0	0,750
50	8,40	1,66	0,722	24,0	0,750
60	8,39	1,574	0,685	21,6	0,675
75	8,32	1,454	0,632	21,6	0,675

Tableau 120: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, pH du milieu, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,25 \text{ g/L}$, $V = 300 \text{ mL}$, $T_i = 23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0 = C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	6,12	1,230	1,000	32,0	1,000
05	6,06	1,221	0,993	32,0	1,000
10	5,70	1,197	0,973	32,0	1,000
15	5,59	1,116	0,907	30,4	0,950
20	5,61	1,066	0,867	26,4	0,825
30	4,75	1,118	0,909	26,4	0,825
40	4,70	1,076	0,875	24,0	0,750
50	4,67	0,826	0,671	24,0	0,750
60	4,53	0,750	0,610	20,8	0,650
75	4,48	0,762	0,619	20,8	0,650

Annexes

Tableau 121: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, pH du milieu, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0,5\text{g/L}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,53	1,301	1,000	32,0	1,000
05	5,79	1,282	0,985	32,0	1,000
10	4,58	1,207	0,928	30,4	0,950
15	4,90	1,155	0,888	30,4	0,950
20	4,77	1,241	0,954	30,4	0,950
30	4,61	1,100	0,845	28,0	0,875
40	4,51	1,009	0,775	24,0	0,750
50	4,48	0,951	0,731	24,0	0,750
60	4,41	0,789	0,606	20,8	0,650
75	4,40	0,739	0,568	20,8	0,650

Tableau 122: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, pH du milieu, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0,75\text{g/L}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,45	1,281	1,000	32,0	1,000
05	6,31	1,274	0,995	32,0	1,000
10	6,00	1,264	0,987	32,0	1,000
15	5,78	1,154	0,901	30,4	0,950
20	5,45	1,206	0,941	30,4	0,950
30	5,45	1,065	0,831	28,0	0,875
40	7,45	1,060	0,827	28,0	0,875
50	5,45	0,999	0,780	24,0	0,750
60	5,45	0,828	0,646	20,8	0,650
75	5,45	0,752	0,587	20,8	0,650

Tableau 123: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0=20\text{ mg/L}$, pH du milieu, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	5,96	1,284	1,000	32,0	1,000
05	5,90	1,139	0,887	29,6	0,925
10	5,80	1,135	0,884	29,6	0,925
15	5,64	1,133	0,882	29,6	0,925
20	4,89	1,024	0,797	27,2	0,850
30	4,74	1,022	0,796	27,2	0,850
40	4,65	1,011	0,787	27,2	0,850
50	4,59	0,974	0,758	24,0	0,750
60	4,45	0,923	0,719	22,4	0,700
75	4,44	0,759	0,591	20,0	0,625

Annexes

Tableau 124: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [Na₂SO₄] =1g/L, R = 12, V= 300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,40	1,339	1,000	32,0	1,000
05	4,85	0,874	0,653	29,6	0,925
10	4,36	0,571	0,426	29,6	0,925
15	4,10	0,284	0,212	24,0	0,750
20	4,01	0,156	0,117	24,0	0,750
30	3,94	0,146	0,109	20,0	0,625
40	3,94	0,118	0,088	16,0	0,500
50	3,94	0,103	0,077	08,0	0,250
60	3,96	0,000	0,000	04,0	0,125
75	4,12	0,000	0,000	00,0	0,000

Tableau 125: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀= 20 mg/L, pH du milieu, [Na₂SO₄] = 0,75 g/L, R = 12, V= 300 mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	5,87	1,355	1,0000	32	1,000
05	4,81	0,904	0,6671	28	0,875
10	4,39	0,682	0,5033	24	0,750
15	4,20	0,392	0,2892	20	0,625
20	4,09	0,270	0,1992	16	0,500
30	4,01	0,211	0,1557	12	0,375
40	3,99	0,185	0,1365	08	0,250
50	3,93	0,124	0,0915	04	0,125
60	3,92	0,000	0,0000	00	0,000
75	3,92	0,000	0,0000	00	0,000

Tableau 126: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20 mg/L, pH du milieu, [Na₂SO₄] =0,5 g/L, R=12, V= 300 mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	5,76	1,355	1,000	32,0	1,000
05	4,56	0,829	0,612	28,0	0,875
10	4,51	0,749	0,553	24,0	0,750
15	4,51	0,642	0,474	20,0	0,625
20	4,43	0,634	0,468	16,0	0,500
30	4,31	0,618	0,456	12,0	0,375
40	4,31	0,331	0,244	08,0	0,250
50	3,96	0,283	0,209	08,0	0,250
60	3,89	0,099	0,073	02,4	0,075
75	3,80	0,083	0,061	02,4	0,075

Annexes

Tableau 127: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀= 20 mg/L, pH du milieu, [Na₂SO₄]=0,25 g/L, R=12, V= 300 mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,38	1,247	1,000	32	1,000
05	4,65	0,469	0,376	28	0,875
10	4,35	0,215	0,172	24	0,750
15	4,22	0,256	0,205	20	0,625
20	4,16	0,190	0,152	16	0,500
30	4,10	0,179	0,143	12	0,375
40	4,08	0,167	0,134	08	0,250
50	3,90	0,035	0,028	04	0,125
60	3,93	0,010	0,008	00	0,000
75	3,90	0,008	0,006	00	0,000

Tableau 128: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, [4-NP]₀=20 mg/L, pH du milieu, [NaCl]=1g/L, V= 300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	5,72	1,354	1,000	32,0	1,000
05	5,80	1,344	0,993	32,0	1,000
10	5,67	1,329	0,981	32,0	1,000
15	5,53	1,326	0,979	32,0	1,000
20	5,22	1,301	0,961	32,0	1,000
30	4,86	1,243	0,918	29,6	0,925
40	4,67	1,160	0,857	26,4	0,825
50	4,62	1,116	0,824	26,4	0,825
60	4,38	0,912	0,673	24,0	0,750
75	4,21	0,824	0,609	21,6	0,675

Tableau 129: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, [4-NP]₀=20 mg/L, pH du milieu, [NaCl]=0,75g/L, V=300 mL, T_i=23°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,07	1,361	1,000	32,0	1,000
05	6,14	1,323	0,972	32,0	1,000
10	5,98	1,310	0,962	32,0	1,000
15	5,97	1,263	0,928	29,6	0,925
20	5,98	1,250	0,918	29,6	0,925
30	5,89	1,328	0,976	29,6	0,925
40	5,54	1,266	0,930	27,2	0,850
50	4,80	1,252	0,920	27,2	0,850
60	4,76	1,140	0,838	27,2	0,850
75	4,73	1,124	0,826	27,2	0,850

Annexes

Tableau 130: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, pH du milieu, $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ g/L}$, $V = 300 \text{ mL}$, $T_i = 23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,99	1,355	1,0000	32,0	1,000
05	6,47	1,345	0,9926	32,0	1,000
10	5,66	1,332	0,9830	32,0	1,000
15	5,66	1,220	0,9003	29,6	0,925
20	5,59	1,208	0,8915	29,6	0,925
30	5,55	1,207	0,8907	29,6	0,925
40	4,65	1,137	0,8391	26,4	0,825
50	4,49	1,071	0,7904	26,4	0,825
60	4,34	0,897	0,6619	24,0	0,750
75	4,29	0,811	0,5985	21,6	0,675

Tableau 131: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, pH du milieu, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ g/L}$, $V = 300 \text{ mL}$, $T_i = 23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,48	1,353	1,000	32,0	1,000
05	6,14	1,345	0,994	32,0	1,000
10	5,53	1,338	0,989	32,0	1,000
15	5,41	1,268	0,937	29,6	0,925
20	5,30	1,245	0,920	29,6	0,925
30	5,16	1,336	0,987	27,2	0,850
40	5,23	1,335	0,987	27,2	0,850
50	5,20	1,324	0,979	24,0	0,750
60	5,16	1,228	0,908	21,6	0,675
75	4,45	1,018	0,752	21,6	0,675

Tableau 132: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, $[4\text{-NP}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, pH du milieu, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g/L}$, $R = 12$, $V = 300 \text{ mL}$, $T_i = 25^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	5,81	1,435	1,000	32,0	1,000
05	4,71	0,993	0,692	28,0	0,875
10	4,33	0,718	0,500	24,0	0,750
15	4,15	0,471	0,328	20,0	0,625
20	4,05	0,334	0,233	16,0	0,500
30	3,97	0,274	0,191	12,0	0,375
40	3,86	0,195	0,136	08,0	0,250
50	4,80	0,137	0,095	05,6	0,175
60	4,80	0,105	0,073	02,4	0,075
75	3,81	0,012	0,008	00,0	0,000

Annexes

Tableau 133: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20 mg/L, pH du milieu, [NaCl]=0,75g/L, R=12, V=300mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,09	1,369	1,000	32	1,000
05	4,57	0,832	0,608	28	0,875
10	4,16	0,584	0,427	24	0,750
15	4,05	0,316	0,231	20	0,625
20	3,94	0,209	0,153	16	0,500
30	3,93	0,174	0,127	12	0,375
40	3,77	0,122	0,089	08	0,250
50	3,78	0,102	0,075	04	0,125
60	3,83	0,000	0,000	00	0,000
75	3,83	0,000	0,000	00	0,000

Tableau 134: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20 mg/L, pH du milieu, [NaCl] =0,5g/L, R=12, V=300mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	5,69	1,357	1,000	32,0	1,000
05	4,52	0,962	0,709	32,0	1,000
10	4,13	0,649	0,478	28,0	0,875
15	4,01	0,405	0,298	24,0	0,750
20	3,92	0,287	0,211	20,0	0,625
30	3,82	0,213	0,157	16,0	0,500
40	3,79	0,128	0,094	12,0	0,375
50	3,79	0,015	0,011	08,0	0,250
60	3,82	0,097	0,071	05,6	0,175
75	3,85	0,086	0,063	04,0	0,125

Tableau 135: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [NaCl] =0,25g/L, R=12, V= 300 mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	5,86	1,323	1,000	32	1,000
05	4,64	0,865	0,654	28	0,875
10	4,21	0,555	0,419	24	0,750
15	4,11	0,299	0,226	20	0,625
20	3,95	0,183	0,138	16	0,500
30	3,91	0,142	0,107	12	0,375
40	3,83	0,107	0,081	08	0,250
50	3,83	0,095	0,072	04	0,125
60	3,89	0,000	0,000	00	0,000
75	3,89	0,000	0,000	00	0,000

Annexes

Tableau 136: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, pH du milieu, $[\text{Phosphates}]=1\text{g/L}$, $V=300\text{mL}$, $T_i=23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/l)	DCO/DCO_0
00	6,94	1,135	1,000	32	1,000
05	7,06	1,12	0,987	32	1,000
10	7,07	1,105	0,973	32	1,000
15	7,06	1,054	0,929	28	0,875
20	7,06	1,028	0,906	28	0,875
30	7,06	1,003	0,884	28	0,875
40	7,05	0,950	0,837	28	0,875
50	7,03	0,901	0,794	24	0,750
60	7,02	0,844	0,744	24	0,750
75	7,00	0,795	0,700	24	0,750

Tableau 137: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0=20\text{ mg/L}$, pH du milieu, $[\text{Phosphates}]=0,75\text{g/L}$, $V=300\text{mL}$, $T_i=23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	6,97	1,018	1,000	32	1,000
05	6,90	1,002	0,984	32	1,000
10	6,86	0,984	0,967	32	1,000
15	6,86	0,857	0,842	28	0,875
20	6,85	0,827	0,812	28	0,875
30	6,84	0,873	0,857	24	0,750
40	6,83	0,848	0,833	24	0,750
50	6,83	0,785	0,771	20	0,625
60	6,83	0,649	0,637	20	0,625
75	6,82	0,589	0,579	20	0,625

Tableau 138: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0=20\text{ mg/L}$, pH du milieu, $[\text{Phosphates}]=0,5\text{g/L}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	6,81	1,027	1,000	32,0	1,000
05	6,79	0,976	0,950	32,0	1,000
10	6,77	0,958	0,933	28,0	0,875
15	6,76	0,825	0,803	24,0	0,75
20	6,75	0,808	0,787	21,6	0,675
30	6,78	0,797	0,776	21,6	0,675
40	6,77	0,763	0,743	18,4	0,575
50	6,78	0,722	0,703	18,4	0,575
60	6,78	0,585	0,570	18,4	0,575
75	6,78	0,532	0,518	18,4	0,575

Annexes

Tableau 139: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, pH du milieu, $[\text{Phosphates}]=0,25\text{ g/L}$, $V=300\text{mL}$, $T_i=23^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,81	1,020	1,000	32,0	1,000
05	6,79	0,993	0,973	32,0	1,000
10	6,78	0,973	0,954	29,6	0,925
15	6,81	0,971	0,952	29,6	0,925
20	6,69	0,950	0,931	26,4	0,825
30	6,74	0,899	0,881	26,4	0,825
40	6,75	0,848	0,831	24,0	0,750
50	6,72	0,806	0,790	24,0	0,750
60	6,70	0,665	0,652	20,0	0,625
75	6,69	0,609	0,597	20,0	0,625

Tableau 140: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, $[4\text{-NP}]_0=20\text{ mg/L}$, pH du milieu, $[\text{Phosphates}]=1\text{g/L}$, $R=12$, $V=300\text{mL}$, $T_i=25^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,87	1,039	1,000	32,0	1,000
05	6,86	0,798	0,768	28,0	0,875
10	6,84	0,673	0,648	24,0	0,750
15	6,83	0,477	0,459	21,6	0,675
20	6,82	0,411	0,395	18,4	0,575
30	6,81	0,395	0,380	16,0	0,500
40	6,78	0,296	0,285	12,0	0,375
50	6,77	0,271	0,261	08,0	0,250
60	6,75	0,141	0,136	05,6	0,175
75	6,73	0,081	0,078	04,0	0,125

Tableau 141: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, $[4\text{-NP}]_0=20\text{mg/L}$, pH du milieu, $[\text{Phosphates}]=0,75\text{g/L}$, $R=12$, $V=300\text{mL}$, $T_i=25^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,86	1,031	1,000	32,0	1,000
05	6,87	0,788	0,764	28,0	0,875
10	6,84	0,639	0,620	28,0	0,875
15	6,82	0,471	0,457	24,0	0,750
20	6,83	0,375	0,364	21,6	0,675
30	6,78	0,296	0,287	18,4	0,575
40	6,78	0,264	0,256	16,0	0,500
50	6,73	0,284	0,275	12,0	0,375
60	6,71	0,253	0,245	08,0	0,250
75	6,71	0,233	0,226	08,0	0,250

Annexes

Tableau 142: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [Phosphates]=0,5g/L, R=12, V=300 mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	6,83	1,022	1,000	32,0	1,000
05	6,80	0,865	0,846	28,0	0,875
10	6,77	0,758	0,742	24,0	0,750
15	6,76	0,580	0,567	21,6	0,675
20	6,74	0,526	0,515	21,6	0,675
30	6,73	0,497	0,486	18,4	0,575
40	6,69	0,432	0,423	16,0	0,500
50	6,70	0,370	0,362	12,8	0,400
60	6,78	0,239	0,234	09,6	0,300
75	6,86	0,184	0,180	06,4	0,200

Tableau 143: Effet de sel sur la dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=20 mg/L, pH du milieu, [Phosphates]=0,25g/L, R=12, V=300mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
0	6,77	1,040	1,000	32,0	1,000
5	6,69	0,794	0,763	28,0	0,875
10	6,65	0,674	0,648	24,0	0,750
15	6,58	0,496	0,477	21,6	0,675
20	6,53	0,423	0,407	18,4	0,575
30	6,44	0,412	0,396	16,0	0,500
40	6,36	0,330	0,317	12,0	0,375
50	6,28	0,255	0,245	08,0	0,250
60	6,18	0,150	0,144	05,6	0,175
75	6,13	0,120	0,115	05,6	0,175

Tableau 144: Dégradation du p-NP par le procédé de Fenton, [4-NP]₀=30mg/L, R=12, pH=4, [Fe²⁺]=10⁻⁴M, V=300mL, T_i=25°C.

t (mn)	pH	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	4,07	2,110	1,000	48,0	1,000
05	3,62	0,471	0,223	44,0	0,917
10	3,51	0,456	0,216	40,0	0,833
15	3,48	0,336	0,159	36,0	0,750
20	3,44	0,328	0,155	32,0	0,667
30	3,40	0,326	0,155	28,0	0,583
40	3,39	0,316	0,150	20,0	0,417
50	3,38	0,314	0,149	12,0	0,250
60	3,37	0,285	0,135	07,2	0,150
75	3,35	0,283	0,134	07,2	0,150

Annexes

Tableau 145: Dégradation du p-NP par le procédé photo-Fenton, $[4\text{-NP}]_0=30\text{mg/L}$, $R=12$, $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{2+}]=5\times 10^{-5}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=22^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	4,03	2,110	1,000	48,0	1,000
10	3,87	0,466	0,221	44,0	0,917
15	3,56	0,282	0,134	40,0	0,833
20	3,50	0,135	0,064	36,0	0,750
30	3,60	0,094	0,045	32,0	0,667
40	3,60	0,181	0,086	24,0	0,500
60	3,61	0,132	0,063	16,0	0,333
75	3,64	0,127	0,060	13,6	0,283
90	3,64	0,118	0,056	09,6	0,200

Tableau 146: Dégradation du p-NP par le procédé UV/ Fe^{2+} , $[4\text{-NP}]_0=30\text{mg/L}$, $R=12$, $\text{pH}=3$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $V=300\text{ mL}$, $T_i=22^\circ\text{C}$.

t (mn)	pH	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	3,20	2,116	1,000	48	1,000
10	3,57	1,929	0,912	44	0,917
15	3,54	1,620	0,765	44	0,917
20	3,50	1,397	0,660	40	0,833
30	3,47	1,343	0,635	40	0,833
40	3,47	1,237	0,585	32	0,667
60	3,45	1,172	0,554	32	0,667
75	3,44	1,042	0,492	28	0,583
90	3,43	1,015	0,480	28	0,583

Tableau 147: Dégradation du p-NP par le procédé UV seul, $[4\text{-NP}]_0=30\text{mg/L}$, pH du milieu, $V=300\text{ mL}$, $T_i=22^\circ\text{C}$.

t (mn)	A (320 nm)	$A/A_0=C/C_0$	DCO (mg/L)	DCO/DCO_0
00	2,021	1,000	48,0	1,000
05	1,976	0,978	45,6	0,950
10	1,952	0,966	45,6	0,950
15	1,842	0,911	43,2	0,900
20	1,825	0,903	40,0	0,833
30	1,858	0,919	40,0	0,833
40	1,784	0,883	36,0	0,750
50	1,686	0,834	36,0	0,750
60	1,540	0,762	33,6	0,700
75	1,526	0,755	33,6	0,700
90	1,434	0,709	33,6	0,700

Annexes

Tableau 148: Dégradation du p-NP par le procédé UV/H₂O₂, [4-NP]₀=30mg/L, pH du milieu, R=12, V=300mL, T_i=22°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
00	2,052	1,000	48	1,000
10	1,405	0,685	44	0,917
15	1,035	0,504	40	0,833
20	0,825	0,402	32	0,667
30	0,549	0,267	24	0,500
40	0,420	0,205	16	0,333
50	0,316	0,154	12	0,250
60	0,101	0,049	08	0,167
75	0,048	0,023	04	0,083
90	0,000	0,000	00	0,000

Tableau 149: Dégradation du p-NP par le procédé UV/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=0,025 g/L, V= 300 mL, T_i=24°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	1,421	1,000	32,0	1,000
010	1,247	0,877	28,0	0,875
015	1,168	0,822	28,0	0,875
020	1,038	0,730	24,0	0,750
030	0,988	0,695	24,0	0,750
040	0,831	0,585	21,6	0,675
050	0,795	0,559	21,6	0,675
060	0,656	0,462	19,2	0,600
075	0,496	0,349	19,2	0,600
090	0,410	0,289	16,0	0,500
120	0,256	0,180	12,0	0,375
150	0,154	0,108	08,0	0,250
180	0,099	0,070	02,4	0,075

Tableau 150: Dégradation du p-NP par le procédé UV/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=0,05 g/L, V=300mL, T_i=24°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	1,421	1,000	32,0	1,000
030	1,365	0,961	28,0	0,875
040	0,919	0,647	24,0	0,750
050	0,833	0,586	20,0	0,625
060	0,719	0,506	16,0	0,500
075	0,525	0,369	13,6	0,425
090	0,465	0,327	10,4	0,325
120	0,337	0,237	08,0	0,250
150	0,211	0,148	04,8	0,150
180	0,115	0,081	04,8	0,150

Annexes

Tableau 151: Dégradation du p-NP par le procédé UV/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=0,25 g/L, V= 300 mL, T_i=24°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	1,407	1,000	32,0	1,000
010	1,244	0,884	29,6	0,925
020	1,131	0,804	29,6	0,925
030	0,899	0,639	26,4	0,825
040	0,816	0,580	26,4	0,825
050	0,777	0,552	24,0	0,750
060	0,753	0,535	20,0	0,625
075	0,688	0,489	16,0	0,500
090	0,438	0,311	12,0	0,375
120	0,351	0,249	08,8	0,275
150	0,262	0,186	05,6	0,175
180	0,155	0,110	04,8	0,150

Tableau 152: Dégradation du p-NP par le procédé UV/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=0,5 g/L, V=300 mL, T_i=28°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	1,363	1,000	32,0	1,000
010	1,171	0,859	28,0	0,875
020	1,116	0,819	28,0	0,875
030	1,076	0,789	24,0	0,750
040	0,894	0,656	20,0	0,625
050	0,762	0,559	16,0	0,500
060	0,804	0,590	16,0	0,500
075	0,540	0,396	13,6	0,425
090	0,465	0,341	13,6	0,425
120	0,521	0,382	10,4	0,325
150	0,305	0,224	08,0	0,250
180	0,225	0,165	05,6	0,175

Tableau 153: Dégradation du p-NP par le procédé UV/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=0,75g/L, V=300mL, T_i=28°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	1,456	1,000	32,0	1,000
010	1,318	0,905	29,6	0,925
020	1,248	0,857	26,4	0,825
030	1,163	0,799	24,0	0,750
040	1,087	0,747	24,0	0,750
050	0,971	0,667	21,6	0,675
060	0,851	0,584	18,4	0,575
075	0,631	0,433	16,0	0,500
090	0,607	0,417	13,6	0,425
120	0,479	0,329	10,4	0,325
150	0,370	0,254	08,0	0,250

Annexes

180	0,219	0,150	04,8	0,150
-----	-------	-------	------	-------

Tableau 154: Dégradation du p-NP par le procédé UV/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=1g/L, V=300mL, T_i=28°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	1,456	1,000	32,0	1,000
010	1,055	0,725	28,0	0,875
020	1,038	0,713	24,0	0,750
030	0,979	0,672	20,0	0,625
040	0,798	0,548	16,0	0,500
050	0,729	0,501	13,6	0,425
060	0,656	0,451	10,4	0,325
075	0,491	0,337	10,4	0,325
090	0,341	0,234	08,0	0,250
120	0,255	0,175	08,0	0,250
150	0,333	0,229	08,0	0,250
180	0,377	0,259	08,0	0,250

Tableau 155: Dégradation du p-NP par le procédé irradiation solaire/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=1g/L, V=300mL, T_i=29°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	1,456	1,000	32,0	1,000
010	1,043	0,716	28,0	0,875
020	0,993	0,682	24,0	0,750
030	0,790	0,543	20,0	0,625
040	0,683	0,469	16,0	0,500
050	0,639	0,439	12,0	0,375
060	0,369	0,253	10,4	0,325
075	0,329	0,226	08,0	0,250
090	0,265	0,182	05,6	0,175
120	0,113	0,078	02,4	0,075

Tableau 156: Dégradation du p-NP par le procédé irradiation solaire/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=0,75g/L, V=300 mL, T_i=29°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	1,456	1,000	32,0	1,000
010	1,069	0,734	28,0	0,875
020	1,016	0,698	24,0	0,750
030	0,876	0,602	21,6	0,675
040	0,635	0,436	18,4	0,575
050	0,570	0,391	16,0	0,500
060	0,475	0,326	13,6	0,425
075	0,334	0,229	10,4	0,325
090	0,306	0,210	08,0	0,250
120	0,285	0,196	06,4	0,200

Annexes

Tableau 157: Dégradation du p-NP par le procédé irradiation solaire/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=0,5g/L, V= 300 mL, T_i=29°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀
000	1,456	1,000	32,0	1,000
010	1,190	0,817	28,0	0,875
020	1,151	0,791	24,0	0,750
030	1,031	0,708	24,0	0,750
040	0,889	0,611	20,0	0,625
050	0,817	0,561	16,0	0,500
060	0,487	0,334	12,0	0,375
090	0,487	0,334	12,0	0,375
120	0,356	0,245	09,6	0,300

Tableau 158: Dégradation du p-NP par le procédé irradiation solaire/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=0,25g/L, V= 300 mL, T_i=28°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	1,456	1,000	32,0	1,000	28
010	1,218	0,837	28,0	0,875	29
020	1,121	0,770	24,0	0,750	30
030	1,110	0,762	21,6	0,675	31
040	1,054	0,724	21,6	0,675	32
050	0,968	0,665	18,4	0,575	33
060	0,855	0,587	18,4	0,575	34
090	0,757	0,520	12,0	0,375	35
120	0,475	0,326	12,0	0,375	36

Tableau 159: Dégradation du p-NP par le procédé irradiation solaire/TiO₂, [4-NP]₀=20mg/L, pH du milieu, [TiO₂]=0,025g/L, V=300 mL, T_i=28°C.

t (mn)	A (320 nm)	A/A ₀ =C/C ₀	DCO (mg/L)	DCO/DCO ₀	T (°C)
000	1,456	1,000	32,0	1,000	28
010	1,390	0,955	32,0	1,000	29
020	1,351	0,928	32,0	1,000	30
030	1,323	0,907	29,6	0,925	31
040	1,319	0,906	29,6	0,925	32
050	1,303	0,895	27,2	0,850	33
060	1,271	0,873	27,2	0,850	34
090	1,236	0,849	27,2	0,850	35
120	1,210	0,831	27,2	0,850	36

RESUME

Le 4-Nitrophénol (4-NP) est utilisé dans la fabrication des teintures, des textiles, des pesticides et des produits destinés aux applications militaires. C'est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation des produits pharmaceutiques (exemple: paracétamol). Cette substance pénètre dans l'environnement par les eaux usées et agricoles ce qui entraîne des problèmes écologiques et sanitaires tels que: l'écotoxicité, méthémoglobinémie, carcinogénèse, immunotoxicité, etc....

Ce travail consiste en l'étude de l'élimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée à savoir, le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), la photolyse directe (UV), UV/Fe^{2+} , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, le photo-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), la photocatalyse hétérogène ($\text{UV}_{\text{artificielle}}/\text{TiO}_2$ et $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{TiO}_2$).

L'élimination du 4-NP a été suivie par spectrophotométrie UV/Vis et sa minéralisation est valorisée par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). Les résultats trouvés montrent que le meilleur procédé d'oxydation utilisé est celui d' $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

Mots clés: 4-Nitrophénol, élimination du 4-NP, POA, dégradation des phénols.

ABSTRACT

4-Nitrophenol (4-NP) is used in the manufacture of dyes, textiles, pesticides and military applications. It is also an intermediate of synthesis and a product of pharmaceutical degradation (example: paracetamol). This species enters the environment by industrial and agricultural wastewaters which enters ecological problems as: ecotoxicity, carcinogenic...

This work consists in the study of the elimination of 4-Nitrophenol by advanced oxidation processes such as, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, direct photolysis (UV), UV/Fe^{2+} , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, heterogeneous photocatalysis.

The elimination of 4-NP is followed by spectrophotometry and its mineralization by measure of the chemical oxygen demand (COD). The obtained results show that the best process of oxidation is $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

Key words: 4-Nitrophenol, elimination of 4-NP, AOPs, degradation of phenols.

المخلص

يستعمل 4-Nitrophénol(4-NP) في صناعة الدهون، الأنسجة، المبيدات والمواد الموجهة للتطبيقات العسكرية. كما يمكن أن ينتج عن تفكك الأدوية مثل: براسيتمول. تدخل هذه المادة المحيط عن طريق مياه الصرف الصحي والزراعي الذي بدوره يولد مشاكل بيئية وصحية مثل: التسمم، السرطان... إلخ
الغرض من هذا العمل هو دراسة تدهور 4-Nitrophenol عن طريق عمليات الأكسدة المتقدمة وتتبع هذه العملية بجهاز القياس الطيفي ويقاس تمعدنه بقياس الطلب الكيميائي على الأكسجين. أثبتت النتائج المحصل عليها أن الطريقة المثلى لأكسدة 4-NP هي $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

كلمات المفتاح: 4-Nitrophenol، تدهور 4-NP، AOPs، تفكيك phenols.