

Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée

Mehmet A. Oturan, Nihal Oturan et Jean-Jacques Aaron

Résumé Les principes et le développement des procédés d'oxydation avancée électrochimiques et photochimiques destinés à la décontamination des eaux usées contenant des concentrations significatives des micropolluants organiques sont décrits. Le procédé électrochimique (électro-Fenton) est basé sur la production *in situ* et catalytique du réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) par réduction simultanée de O_2 et Fe^{3+} (catalyseur). Le réactif de Fenton engendre ensuite les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, espèces fortement oxydantes. Ces radicaux, générés électrochimiquement en milieu aqueux, oxydent ensuite les polluants organiques jusqu'à la minéralisation totale. Les méthodes photochimiques comportent la photolyse directe des polluants par l'irradiation UV ou visible, ou les procédés de photodégradation indirects tels que la photodécomposition de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et le procédé photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), conduisant à la minéralisation des polluants présents dans la solution traitée. Des exemples de l'application de ces procédés aux traitements des pesticides et des polluants industriels tels que des phénols en milieux aqueux sont donnés.

Mots-clés Radicaux hydroxyles, photo-Fenton, électro-Fenton, pesticides, minéralisation.

Abstract **Treatment of organic micropollutants in aqueous medium by advanced oxidation process**
The principles and development of catalytic electrochemical and photochemical advanced oxidation processes for the decontamination of waters containing significant concentrations of organic micropollutants are described. The electrochemical method is based on the electro-Fenton process, ie the simultaneous reduction of O_2 and Fe^{3+} ions. Hydroxy ($\cdot\text{OH}$) radicals are electrosynthesized in aqueous solutions, followed by complete mineralization of the initial pollutants. The photochemical methods involve either direct photolysis of pollutants by UV or visible light, or indirect photodegradation processes, including H_2O_2 photolysis and photo-Fenton reaction ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), and subsequent mineralization of the pollutants. Examples of application of these methods to pesticides and phenols in aqueous media are given.

Keywords Hydroxyl radicals, photo-Fenton, electro-Fenton, pesticides, mineralization.

Le fait que 75 % du globe terrestre soit recouvert par de l'eau a donné une fausse impression d'abondance et a conduit à une utilisation abusive de celle-ci. Il n'y a pas si longtemps, jusqu'aux années 70, les rivières, les lacs et les mers étaient considérés comme des poubelles pour les divers déchets dus à l'activité humaine. Or, seulement 1 % des réserves d'eau est constitué d'eau douce (eaux de surface : 0,1 %, eaux souterraines : 0,9 %) directement utilisable par l'Homme. Le reste est constitué par de l'eau salée (97 %) et des glaciers (2 %). Nous savons aujourd'hui que les ressources en eau douce sont d'une part limitées et, d'autre part, fragiles car exposées à la pollution. De plus, on constate que les besoins en eau ont fortement augmenté au cours des cinquante dernières années, en raison de la croissance économique et démographique mondiale.

Par suite de l'industrialisation et du développement de l'agriculture intensive, on a constaté la présence de substances toxiques dans les eaux de surface à partir des années 60, ainsi qu'une pollution généralisée dans les années 70. Cette pollution accrue de l'environnement humain (atmosphère, eaux de surface et souterraines, sols) due à l'urbanisation, à l'industrie, à l'agriculture intensive,

etc. a suscité une préoccupation générale dans le monde. Aujourd'hui, les ressources en eau douce (eaux de surface, nappes phréatiques, eaux souterraines) sont atteintes par la pollution, en particulier les nitrates et les pesticides. Des études récentes révèlent la présence de diverses substances toxiques, telles que des pesticides, des sous-produits industriels, des produits pharmaceutiques, dans les eaux superficielles et souterraines partout dans le monde. Même à des concentrations très faibles de l'ordre de quelques $\mu\text{g}/\text{L}$, ces produits ont des effets cancérigènes, mutagènes ou perturbateurs du système endocrinien. En ce qui concerne la France, la présence de pesticides dans les eaux de surface et souterraines est devenue un problème récurrent. Ainsi, une étude récente réalisée par l'IFEN en 1997-1998 indique que seulement 3 % des eaux de surface sont indemnes de la contamination et que 47,5 % de points de surveillance révèlent une présence excessive de pesticides [1]. 58 % des eaux souterraines sont contaminés par des pesticides, même à faible concentration.

La pollution de l'environnement, en particulier celle de l'eau, peut entraîner des conséquences néfastes dans l'avenir (voir encadré 1). Les spécialistes estiment que si l'on

Encadré 1**Pollution de l'eau en quelques chiffres**

- Il faut 4 500 L d'eau pour cultiver 1 kg de riz, 250 L pour fabriquer 1 kg de papier, 35 000 L pour fabriquer une voiture, 200 L pour prendre un bain. L'eau qui a été utilisée est polluée.
- Un litre d'essence versé sur le sol peut polluer 1 à 2 millions de litres d'eau.
- Chaque année, les océans reçoivent 4 millions de tonnes de pétrole.
- Chaque année, 2,5 millions de tonnes de nitrates et autant de pesticides sont déversés sur les champs.
- Un gramme de 2,4-D (herbicide d'usage courant) peut contaminer 10 millions de litres d'eau potable.
- Un gramme de PCB (polychlorobiphényle) peut rendre impropre à la vie aquatique 1 milliard de litres d'eau douce.
- Un gramme de plomb suffit à contaminer 20 000 L d'eau. La tuyauterie en plomb des vieilles maisons constitue une importante source de contamination.

ne prenait pas de mesures sérieuses de préservation, le prix de l'eau pourrait dépasser celui du pétrole dans les années 2050 [2]. Dans ces conditions, l'eau deviendrait une denrée rare et une ressource stratégique dans les années à venir, suscitant des conflits géopolitiques. Il se pose donc un problème important de prévention et de recyclage. L'Homme, qui en consomme de plus en plus, doit limiter ses rejets directs d'eaux usées dans la nature. Les effluents des activités industrielles et agricoles ainsi que les effluents ménagers (eaux usées urbaines) doivent être traités avant leur injection dans le cycle naturel de l'eau. Actuellement, la moitié des eaux usées est introduite dans le milieu naturel sans aucune épuration.

En vue d'un développement durable des ressources en eau douce, une stratégie rationnelle consiste à traiter la pollution à la source. En effet, plus les polluants sont dispersés, autrement dit plus la pollution est diluée, plus la dépollution devient difficile au point de vue technique et économique ; d'où la nécessité de développer des procédés de traitement efficaces, économiques, portables et de taille adaptable aux diverses applications. Il faut noter que la dépollution n'est jamais totale et coûte très cher aux collectivités et aux consommateurs. Ainsi, le prix de l'eau potable a augmenté de 61 % entre 1991 et 1997, alors que l'indice général de prix ne progressait que de 11 % pendant la même période.

En ce qui concerne la pollution organique, l'industrie est responsable globalement de la moitié des rejets polluants dans le milieu naturel, l'autre moitié provenant des collectivités locales et de l'activité agricole. Les industries agroalimentaires et chimiques (traitement de surface, synthèse de produits chimiques, fabrication et utilisation de colorants, de détergents, de papier, etc.) sont les plus polluantes.

Différents procédés sont utilisés dans le traitement des eaux usées : procédés biologiques, physiques, physico-chimiques, chimiques et incinération (*tableau I*). L'objectif de cet article est de passer en revue les procédés chimiques de traitement des micropolluants organiques. Nous examinerons essentiellement les procédés d'oxydation chimique et d'oxydation avancée.

Oxydation chimique

Lorsque les eaux usées contiennent des micropolluants toxiques, persistants et non biodégradables, les procédés

biologiques et physico-chimiques restent inefficaces et l'oxydation chimique s'impose. L'oxydation chimique peut être réalisée soit par des procédés classiques mettant en œuvre un oxydant tel que le chlore, le dioxyde de chlore ou l'ozone, soit par des procédés d'oxydation avancée qui font intervenir le radical hydroxyle, un oxydant très puissant. Elle permet de détruire partiellement ou totalement les matières organiques, les germes vivants, les bactéries et les métaux tels que le fer ou le manganèse. Elle est de plus en plus utilisée pour le traitement des eaux résiduaires industrielles et elle est souvent couplée avec un traitement biologique.

Dans le cas des eaux potables, l'oxydation chimique sert essentiellement à la désinfection. L'utilisation de la chloration comme procédé de désinfection remonte au début du XX^e siècle. Actuellement, 75 % des installations de désinfection utilisent la chloration. Le traitement d'oxydation par ozonation se développe en Europe. L'ozonation a l'avantage de désinfecter l'eau sans laisser l'odeur caractéristique de la chloration et évite la formation de substances toxiques telles que les trihaloalcanes.

Dans le cas de traitement des effluents industriels ou agricoles, l'oxydation chimique est souvent utilisée pour éliminer une DCO (« demande chimique en oxygène ») élevée due à la présence de composés toxiques non biodégradables. L'oxydation par l'ozone et par l'eau oxygénée constituent des procédés appropriés qui viennent en *complément* ou en *concurrence* avec la *filtration sur le charbon actif* ou la *nano-filtration*.

Glossaire**COT**

Carbone organique total, exprimé en mg de carbone/L de solution. Le COT fait intervenir la totalité de la matière organique contenue dans un échantillon d'eau. L'échantillon subit une combustion totale, à 950 °C environ (650 °C en présence d'un catalyseur à base de platine). Il existe également des appareils d'analyse qui effectuent une combustion totale à la température ambiante, grâce à une double catalyse par la radiation UV et par le persulfate, S₂O₈²⁻.

DBO₅

Demande biochimique d'oxygène en 5 jours, exprimée en mg O₂/L de solution. Méthode globale de mesure de la matière organique biodégradable en 5 jours.

DCO

Demande chimique en oxygène, exprimée en mg O₂/L de solution. La DCO est une mesure de la presque totalité (95 % à 100 %) des matières organiques contenues dans un échantillon d'eau. Elle représente la somme des matières organiques oxydables par le bichromate de potassium. L'oxydation est réalisée sous l'action d'un oxydant puissant, K₂Cr₂O₇, en milieu fortement acide (H₂SO₄) et au reflux pendant 2 heures. Le bichromate n'ayant pas réagi est dosé par Fe²⁺ en présence de ferroïne comme indicateur.

IFEN

Institut Français de l'Environnement.

POA

Procédés d'oxydation avancée (« advanced oxidation process »). Les POA sont basés sur la production *in situ* des radicaux hydroxyles et l'action oxydante de ces radicaux sur les polluants. Ils conduisent à la minéralisation des polluants organiques.

Réactif de Fenton

Mélange de peroxyde d'oxygène et d'ions ferreux (H₂O₂ et Fe²⁺), précurseur des radicaux •OH par la réaction de Fenton.

Procédé	Caractéristiques	Avantages	Inconvénients
Biologiques	Utilisation des cultures bactériennes	Peu onéreux Éliminent NH_3 , NH_4^+ , le fer et la matière organique biodégradable	N'éliminent pas les composés non biodégradables Inefficaces en présence de substances toxiques Production importante de boues biologiques
Physiques (filtration sur lit de sable, charbon actif, membrane)	Procédés non dégradatifs	Séparation des polluants particuliers ou dissous (charbon actif, nanofiltration)	Nécessitent des traitements de concentrés de polluants séparés (incinération) Coût d'investissement et énergétique élevé
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des floccs formés	Efficacité dans la séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales	Utilisation de produits chimiques (coagulants, floculants) Formation de boues
Chimiques	Utilisation d'un oxydant (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 , etc.)	Désinfection (bactéries, virus, spores) Oxydation chimique des polluants dissous Pas ou peu de déchets de process Augmentation de la biodégradabilité	Oxydation partielle (formation des intermédiaires, des organochlorés, etc.) Gestion des oxydants (production, transport, etc.)
Incinération	Combustion thermique (boue ou solution concentrée)	Excellente efficacité de traitement	Stockage et transport des effluents Durée d'attente Formation de dioxines Coût de fonctionnement élevé

Les procédés d'oxydation avancée

Dans certains cas, l'oxydation classique reste insuffisante, soit pour des raisons de rapidité (cinétique lente), soit parce que certains polluants sont réfractaires, ou encore parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxiques que le polluant initial. Dans ces cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée (POA). Il s'agit des procédés qui produisent *in situ* un oxydant très puissant : le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$. L'oxydation est ensuite réalisée par l'action de ces radicaux sur les polluants. Dans le cas des polluants organiques, les produits finaux de l'oxydation sont CO_2 et H_2O . Il s'agit donc d'une minéralisation.

Le traitement des eaux résiduaires industrielles ou agricoles nécessite souvent la mise en œuvre d'un POA. Les POA peuvent être utilisés à différentes fins :

- oxyder les composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures dans les effluents de traitements de surface),
- oxyder les composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes avant un traitement biologique,
- augmenter la biodégradabilité (le rapport DBO_5/DCO) avant un traitement biologique,
- minéraliser les polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO (plusieurs g/L).

Au cours de ces deux dernières décennies, de nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés à l'échelle de laboratoire (mécanismes réactionnels, études cinétiques) ou à l'échelle d'unités pilote (études de faisabilité, évaluation technico-économique...). Parmi les divers POA, nous étudierons le procédé chimique (réaction de Fenton), les procédés électrochimiques et photochimiques.

Réactivité du radical hydroxyle

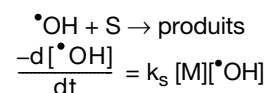
Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte de processus radicalaires

initiés par une attaque du radical hydroxyle conduisant à la formation de radicaux organiques $\text{R}\cdot$. Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation en CO_2 .

Les radicaux hydroxyles sont des oxydants très puissants ; leur pouvoir oxydant très élevé ($E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/NHE}$) leur confère la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques et organométalliques. Ce sont des réactifs peu ou pas sélectifs. Leurs réactions avec la matière organique constituent l'étape d'amorçage d'une dégradation oxydante. Ils réagissent sur les composés organiques et minéraux selon trois modes de réaction (tableau II) :

- arrachement d'un atome d'hydrogène,
- addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique,
- transfert d'électron.

La vitesse de l'étape initiale d'amorçage (correspondant à une réaction entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et le substrat S) est donnée par une loi cinétique du deuxième ordre :



La valeur de la constante cinétique k_s de la réaction entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et la plupart des composés organiques est généralement comprise entre 10^7 et $10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ en

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

Mode de réaction	Exemple	$k \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1})$ [17]
Arrachement d'atome d'hydrogène	$\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	10^7 - 10^9
Addition sur liaisons non saturées (éthyléniques et aromatiques)	$\text{C}=\text{C} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{C}(\cdot\text{OH})-\text{C}$	10^9 - 10^{10}
Transfert d'électron	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$7,5 \cdot 10^9$
	$\text{CO}_3^{2-} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{OH}^-$	$3,9 \cdot 10^8$

solution aqueuse. Elle dépend de la nature du composé organique impliqué : structure aliphatique ou aromatique, saturée ou insaturée, présence éventuelle de groupements activants (-NH₂, -OH) ou désactivants (-COOH), etc.

Exemple de réaction

Dans le cas des substrats aromatiques, la première étape est la formation d'un radical hexadiényle. En présence de l'oxygène moléculaire, ce radical est oxydé en un dérivé monohydroxylé du substrat de départ. Le dérivé monohydroxylé étant aussi, sinon plus, réactif que le substrat de départ, il est attaqué à son tour par des radicaux hydroxyles.

Les étapes successives d'addition des $\cdot\text{OH}$ et d'oxydation par O₂ conduisent à la formation de dérivés polyhydroxylés ou quinoniques qui subissent eux-mêmes, sous l'action de O₂, une réaction d'ouverture du cycle aromatique (figure 1). Il en résulte la formation d'acides carboxyliques [3-4] qui sont ensuite minéralisés. Les produits finaux sont CO₂, H₂O et des ions minéraux (lorsque la molécule initiale comporte des hétéroatomes).

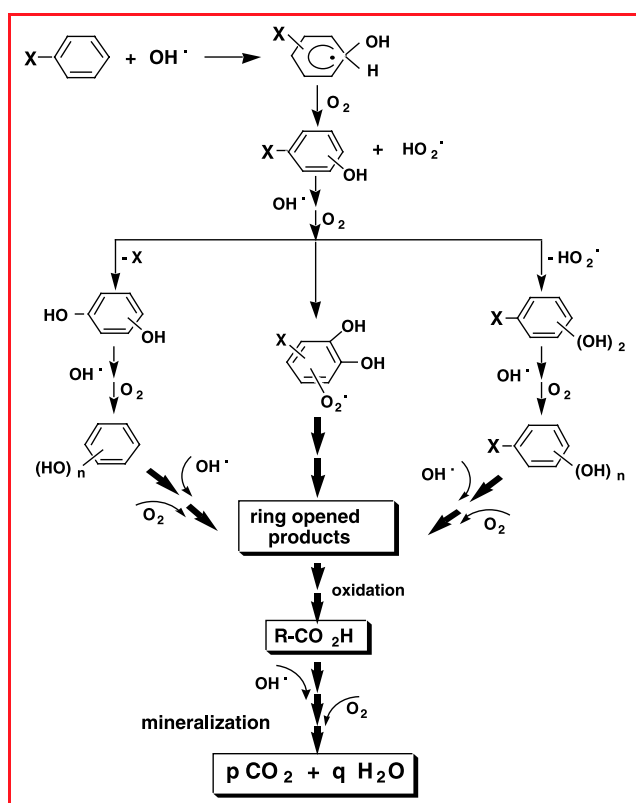


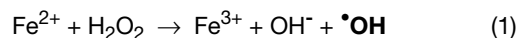
Figure 1 - Schéma réactionnel général de minéralisation des composés aromatiques par des radicaux hydroxyles.

Procédé chimique : la réaction de Fenton

En 1894, H.J.H. Fenton a rapporté l'oxydation de l'acide maléique par des ions ferreux en présence du peroxyde d'hydrogène [5]. Des travaux ultérieurs ont montré que le mélange (Fe²⁺ + H₂O₂) nommé « réactif de Fenton » était un oxydant puissant pour une large variété de composés organiques. Mais la possibilité d'utiliser le réactif de Fenton en vue de la dépollution des eaux usées n'a été abordée

qu'au cours des vingt dernières années. Quelques unités industrielles ont été réalisées jusqu'à présent. Plusieurs études ont démontré que ce procédé était efficace dans l'élimination des polluants non biodégradables [6].

La réaction de Fenton constitue la source de production des radicaux hydroxyles par voie chimique. L'oxydation de fer(II) par le H₂O₂ conduit à la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$:



La réaction de ces radicaux sur les composés aromatiques ou aliphatiques déclenche une chaîne radicalaire permettant d'oxyder des polluants organiques jusqu'à l'obtention de CO₂. De nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton ; une liste limitée de celles-ci est présentée dans le tableau III.

Mis à part les réactions de propagation et de terminaison qui agissent sur le polluant à oxyder, deux processus jouent un rôle direct dans l'efficacité de la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ et par conséquent, dans l'efficacité de la

Tableau III - Liste limitée des réactions pouvant intervenir dans le système du procédé Fenton et les constantes cinétiques correspondantes [17-18].

Réaction	k (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	
Initiation		
Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + OH ⁻ + $\cdot\text{OH}$	55	1
Catalyse (régénération du fer(II))		
Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ²⁺ + HO ₂ [·] + H ⁺	3,1 10 ⁻³	2
Fe ³⁺ + HO ₂ [·] → Fe ²⁺ + O ₂ + H ⁺	2,0 10 ⁴	3
Fe ³⁺ + O ₂ ^{·-} → Fe ²⁺ + O ₂	5,0 10 ⁷	4
Propagation		
$\cdot\text{OH}$ + H ₂ O ₂ → HO ₂ [·] + H ₂ O	3,3 10 ⁷	5
HO ₂ [·] → H ⁺ + O ₂ ^{·-}	1,6 10 ⁵	6
RH + $\cdot\text{OH}$ → R [·] + H ₂ O	10 ⁷ - 10 ⁹	7
RH + $\cdot\text{OH}$ → RHOH [·]	10 ⁸ - 10 ¹⁰	8
Inhibition		
Fe ²⁺ + $\cdot\text{OH}$ → Fe ³⁺ + OH ⁻	3,2 10 ⁸	9
Fe ²⁺ + HO ₂ [·] + H ⁺ → Fe ³⁺ + H ₂ O ₂	1,2 10 ⁶	10
Fe ³⁺ + O ₂ ^{·-} + 2H ⁺ → Fe ³⁺ + H ₂ O ₂	1,0 10 ⁷	11
O ₂ ^{·-} + HO ₂ [·] + H ⁺ → O ₂ + H ₂ O ₂	9,7 10 ⁷	12
HO ₂ [·] + HO ₂ [·] → H ₂ O ₂ + O ₂	8,3 10 ⁵	13
HO ₂ [·] + $\cdot\text{OH}$ → H ₂ O + O ₂	7,1 10 ⁹	14
$\cdot\text{OH}$ + O ₂ ^{·-} → OH ⁻ + O ₂	1,0 10 ¹⁰	15
$\cdot\text{OH}$ + O ₂ ^{·-} + H ₂ O → H ₂ O ₂ + O ₂ + OH ⁻	9,7 10 ⁷	16
$\cdot\text{OH}$ + $\cdot\text{OH}$ → H ₂ O ₂	5,2 10 ⁹	17
Oxydation de matière organique		
R [·] + R'H → R'· + RH		18
R [·] + O ₂ → ROO [·]		19
RHOH [·] + O ₂ → ROH + HO ₂ [·]		20
R [·] + R [·] → R - R		21
R [·] + $\cdot\text{OH}$ → R - OH		22
R [·] + Fe ³⁺ → Fe ²⁺ + R ⁺		23
R [·] + Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + R ⁻		24
	(R [·] + OH ⁻ → R-OH)	
	(R [·] + H ⁺ → RH)	

minéralisation : il s'agit de réactions catalytiques conduisant à la régénération des ions ferreux et de réactions d'inhibition (ou de compétition) des radicaux $\cdot\text{OH}$. Pour limiter ces réactions, il convient d'optimiser les rapports initiaux $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe(II)}]$ et $[\text{Fe(II)}]/[\text{substrat}]$.

En présence d'un excès de H_2O_2 , les ions ferriques formés par la réaction de Fenton se comportent comme des catalyseurs pour la décomposition de H_2O_2 . En effet dans ce cas, le système $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+})$ est transformé rapidement en système $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+})$. La décomposition de H_2O_2 par les ions ferriques catalyse la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ (réactions 2 à 4 du *tableau III*). Mais la régénération catalytique des ions Fe^{2+} n'est pas efficace à cause de la lenteur de ces réactions, ce qui conduit à l'accumulation des ions ferriques, et par conséquent, de boues d'hydroxydes ferriques.

La *figure 2* représente un schéma réactionnel simplifié de la décomposition de H_2O_2 par Fe(II) et Fe(III) [7]. De Laet *et al.* ont montré que la présence d'anions comme des chlorures ou des sulfates en milieu acide diminuait l'efficacité du procédé.

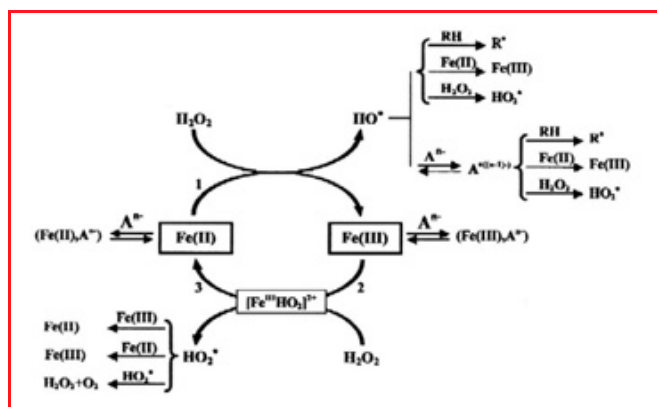


Figure 2 - Schéma réactionnel simplifié du système Fenton (d'après [7] D.R.).

Les anions A^- tels que Cl^- ou SO_4^{2-} jouent un double rôle : complexation des ions ferreux ou ferriques et réaction avec les radicaux $\cdot\text{OH}$.

On peut optimiser la dégradation de polluants en augmentant la concentration initiale des deux réactifs. Mais un grand excès de H_2O_2 ou de Fe(II) peut aussi constituer un facteur limitant puisque ces deux espèces chimiques se comportent comme des pièges à radicaux $\cdot\text{OH}$ (réactions 5, 9 et 10), ce qui diminue le rendement d'oxydation des polluants considérés.

La réaction de Fenton classique reste toujours un procédé de choix dans le traitement des sols et des eaux souterraines pollués pour lesquels les procédés photochimiques ne sont pas adaptés, et la bioremédiation peut être très coûteuse. Les principales limitations du procédé de Fenton sont :

- la nécessité d'opérer à pH acide ($\text{pH} \approx 3$),
- la difficulté d'oxyder certaines classes de composés organiques, ce qui nécessite des doses élevées de réactifs avec comme conséquence une augmentation du coût de fonctionnement,
- la production importante de boues d'hydroxydes ferriques lors de la neutralisation de l'eau avant un traitement biologique.

Ces inconvénients peuvent être surmontés en réalisant la réaction de Fenton soit par voie électrochimique (procédé électro-Fenton), soit par voie photochimique (procédé photo-Fenton).

Procédé électro-Fenton

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 produits *in situ* par électrochimie (*figure 3*). Pour cela, il suffit d'imposer un potentiel de $-0,25 \text{ V/ENH}$ à la cathode d'un réacteur électrochimique après avoir saturé la solution à traiter par l'oxygène de l'air, et d'y introduire une quantité catalytique ($\leq 1 \text{ mM}$) d'un sel de fer(II) ou fer(III).

Ce procédé d'oxydation avancée, qui utilise des radicaux hydroxyles générés électrochimiquement [8] *via* la réaction de Fenton, remplit les conditions requises pour un procédé de dépollution chimique, à savoir :

- permettre une dégradation rapide des polluants organiques tout en évitant la formation de nouvelles espèces toxiques,
- conduire à la minéralisation totale des polluants organiques,
- utiliser une concentration minimum de réactifs chimiques,
- posséder le coût énergétique le plus faible possible.

L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production *in situ* et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydant, ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu, de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement.

Les radicaux hydroxyles formés *in situ* électrochimiquement réagissent avec les composés organiques soit par abstraction d'atome hydrogène, soit par addition électrophile sur les doubles liaisons. Ces réactions constituent l'étape d'amorçage d'une réaction en chaîne radicalaire. Les radicaux formés réagissent ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner des radicaux peroxydes, initiant ainsi une série de réactions d'oxydation pouvant conduire à la minéralisation totale des polluants organiques.

Le suivi des électrolyses par analyse CLHP permet d'évaluer l'évolution de la composition chimique de la solution traitée. La dégradation du polluant de départ en fonction du temps est exponentielle et correspond à une cinétique de pseudo-premier ordre. Dans le cas du bendiocarb par exemple, l'insecticide est totalement dégradé après application d'une charge électrique de 300 coulombs (*figure 4*).

Dans le cas des composés aromatiques, les premiers produits intermédiaires sont des dérivés hydroxylés. Ces

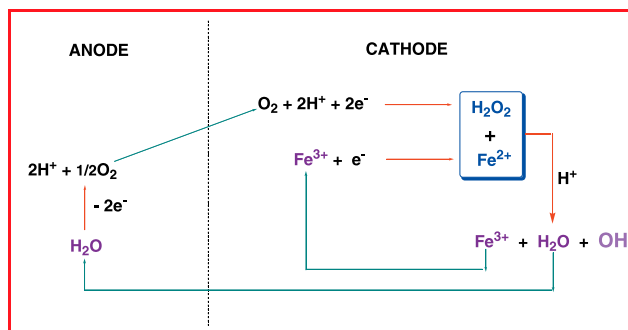


Figure 3 - Schéma de production électrochimique des radicaux hydroxyles.

Une quantité catalytique de l'ordre de 0,1-0,5 mM de sel de Fe^{II} ou Fe^{III} est introduite dans la solution à traiter. Elle est ensuite saturée d'oxygène par barbotage d'air comprimé avant le démarrage du cycle catalytique.

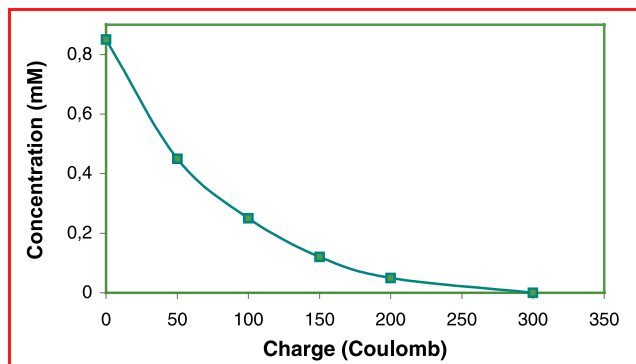


Figure 4 - Évolution de la concentration d'une solution aqueuse d'insecticide « bendiocarb » ($C_0 = 0,85$ mM) en fonction de la charge passée au cours du traitement électro-Fenton.

intermédiaires sont aussi réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles que la molécule-mère. Par conséquent, ces intermédiaires sont à leur tour attaqués par des radicaux hydroxyles, ce qui conduit finalement à l'ouverture du cycle aromatique (figure 5). On constate dans le cas du p-nitrophénol qu'après application d'une charge de 1 500 C, il ne reste aucun produit aromatique détectable dans la solution [9].

Pour mettre en évidence la minéralisation des solutions traitées, on peut procéder à des analyses supplémentaires telles que la DCO, le COT (« carbone organique total ») ou le suivi de l'évolution des ions minéraux formés lors de la minéralisation. L'évolution du COT (figure 6a) montre une diminution continue et régulière de la matière organique dans la solution aqueuse au cours de l'électrolyse d'une solution d'herbicide 2,4-D [8]. Pour une charge de 1 000 C, le 2,4-D est minéralisé à plus de 85 %. Le suivi de l'évolution de la quantité d'ions minéraux formés constitue une autre preuve de la minéralisation. Dans le cas du pentachlorophénol (figure 6b), la quantité d'ions chlorures libérés est équivalente à la quantité du chlore organique initialement présente dans cette molécule, après le passage de 600 C [10].

Les études effectuées avec divers types de polluants comme les pesticides de la famille des acides chlorophénoxyalcanoïques [11], le bisphénol A [12] et les colorants azoïques [13] donnent des résultats similaires.

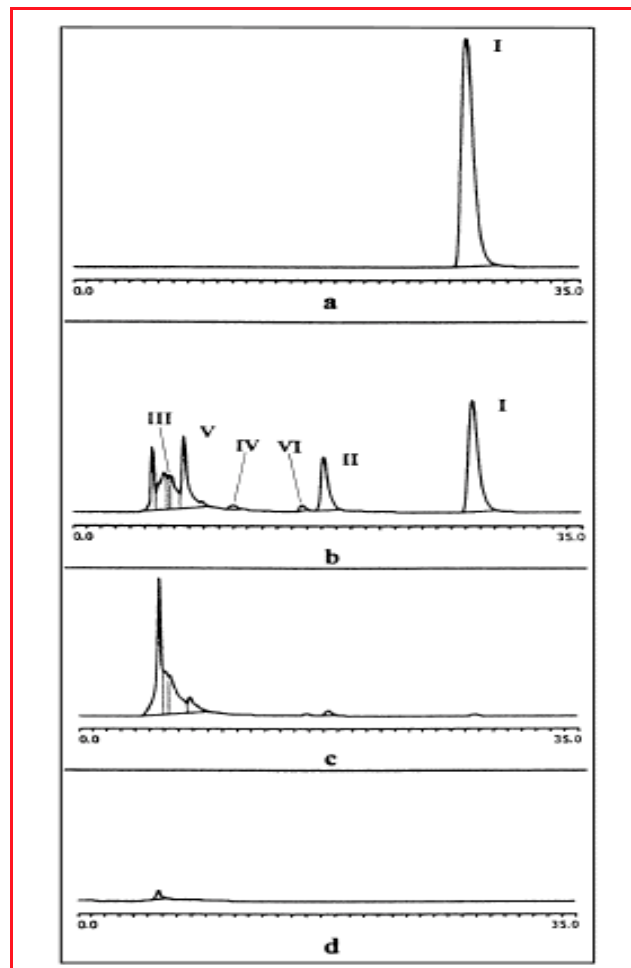


Figure 5 - Suivi chromatographique d'une solution aqueuse de p-nitrophénol ($C_0 = 0,4$ mM, $V = 125$ mL) au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé.

a) 0 C ; b) 400 C ; c) 800 C ; d) 1 500 C. Identification des intermédiaires : I : p-nitrophénol ; II : p-nitrocatechol ; III : 1,2,3-trihydroxybenzène ; IV : benzoquinone ; V : hydroquinone ; VI : 3,4,5-trihydroxynitrobenzène.

Procédés photochimiques

Les procédés d'oxydation avancée photochimiques constituent un outil simple, efficace et intéressant sur le

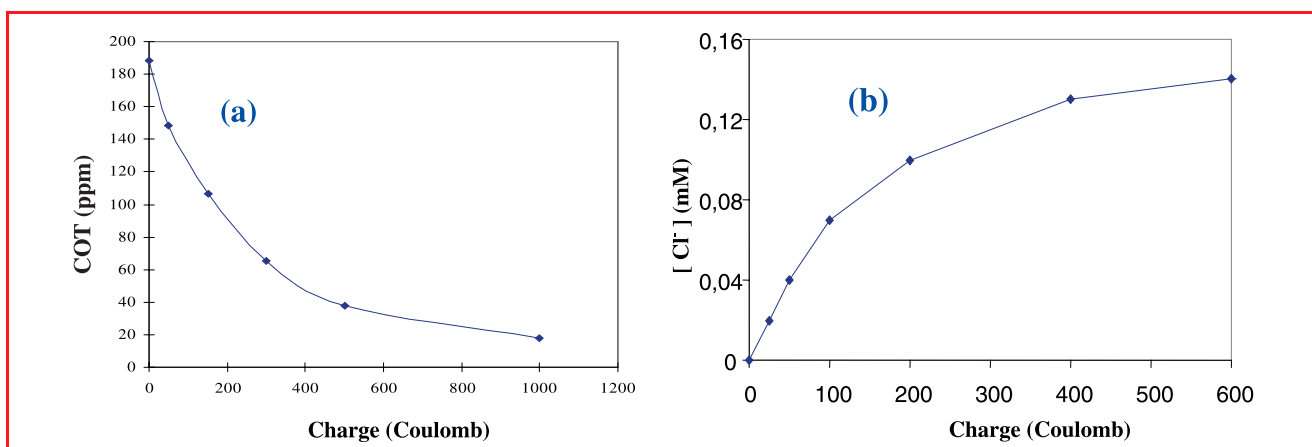


Figure 6 - Suivi de la minéralisation au cours du procédé électro-Fenton.

(a) : évolution du carbone organique total (COT) au cours d'électrolyse d'herbicide 2,4-D ($C_0 = 1$ mM, $V = 125$ mL) ; (b) : formation d'ions chlorures au cours du traitement de pentachlorophénol par le procédé électro-Fenton ($C_0 = 0,03$ mM, $V = 125$ mL).

plan économique et écologique pour éliminer les micropolluants organiques présents dans les eaux naturelles. On distingue trois méthodes photochimiques permettant de photodégrader et éventuellement de minéraliser les polluants organiques.

Photolyse directe

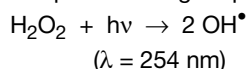
Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière ultraviolette (UV) ou visible par le polluant organique (POLL). Bien que le mécanisme photochimique s'avère complexe dans les eaux naturelles et dépende du type de substrat étudié, on peut schématiser de la manière suivante les principales étapes du procédé [14] :



avec $h\nu$: photon ; POLL^* : polluant dans un état électronique excité ; X : solvant, polluant ou autre(s) molécule(s) présente(s) dans la solution. Les photoproduits peuvent être ensuite totalement ou partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation.

Photodégradation indirecte (système UV/H₂O₂)

Il s'agit d'un processus photochimique indirect fondé sur la photolyse de H₂O₂ par la lumière UV qui conduit à la formation de radicaux hydroxyles, lesquels réagissent ensuite avec les polluants organiques.



Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de H₂O₂ qui est un oxydant puissant, bon marché, facile à utiliser et infiniment soluble dans l'eau, ainsi que l'usage d'un dispositif photochimique simple. De plus, aucun produit ne doit être séparé du milieu réactionnel puisque le réactif en excès (H₂O₂) est transformé rapidement en composés non toxiques. Néanmoins, il existe aussi quelques inconvénients comme le petit coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ et la valeur faible du rendement quantique de formation des radicaux OH[•] à 254 nm.

Réaction de photo-Fenton (système UV/H₂O₂/Fe^{III})

La troisième méthode photochimique, également indirecte, est basée sur la réaction de photo-Fenton qui a lieu en présence de H₂O₂ et d'ions Fe³⁺ [15-16] (figure 7).

L'emploi du système UV/H₂O₂/Fe^{III} permet d'augmenter l'efficacité de photodégradation des polluants de manière significative. En effet, la vitesse de production des radicaux

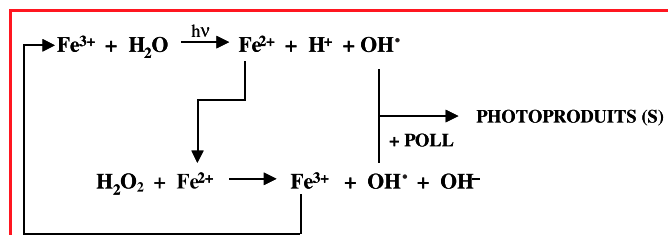


Figure 7 - Schéma réactionnel simplifié du système photo-Fenton.

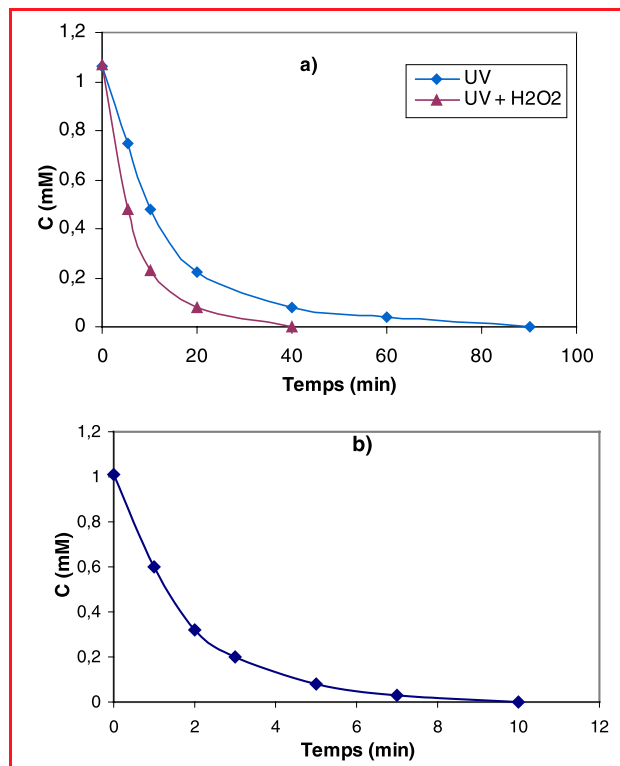


Figure 8 - Exemple de courbes cinétiques de dégradation photochimique pour le MCPP (d'après [16]).

a) UV seul ($C_0 = 1,06 \text{ mM}$) et UV/H₂O₂ ($C_0 = 1,07 \text{ mM}$) ; b) UV/H₂O₂/Fe^{III} ($C_0 = 1,01 \text{ mM}$).

OH[•] est plus élevée car la photolyse d'ions Fe³⁺ produit non seulement des radicaux hydroxyles supplémentaires, mais catalyse aussi la réaction de Fenton. En général, les radicaux OH[•] ainsi formés vont réagir avec les polluants organiques jusqu'à atteindre la minéralisation totale de ceux-ci, dans des conditions opératoires optimales. De plus, la réaction photo-Fenton a l'avantage d'utiliser un oxydant économique et un système catalytique, constituant ainsi un système de décontamination rapide, efficace et propre. En effet, les concentrations de Fe^{III} ajoutées dans l'eau à traiter sont plutôt faibles (dans la gamme des mM), bien au-dessous de la limite minimum admise pour ce polluant inorganique. Enfin, les ions Fe^{II} et Fe^{III} peuvent être facilement éliminés en neutralisant le milieu aqueux traité.

Application à la photodégradation de pesticides

Les méthodes photochimiques ont été appliquées au traitement de plusieurs familles de pesticides présents à l'état de traces dans les eaux [15-16]. La dégradation des pesticides étudiés et la formation et/ou la destruction des photoproduits sont généralement suivies par analyse CLHP. La courbe de dégradation du pesticide initial est une fonction exponentielle du temps et correspond à une cinétique du pseudo-premier ordre. Des exemples de courbes cinétiques obtenues par les méthodes UV, UV/H₂O₂ et photo-Fenton sont présentés dans le cas de l'acide 2-(2-méthyl-4-chlorophénoxy)propionique (MCPP) (figure 8). On constate que la destruction partielle du MCPP (1,07 mM en solution aqueuse) par la méthode UV directe nécessite plus d'une heure et demie d'irradiation, ce qui représente une durée trop longue (figure 8a). Par contre, la méthode UV/H₂O₂

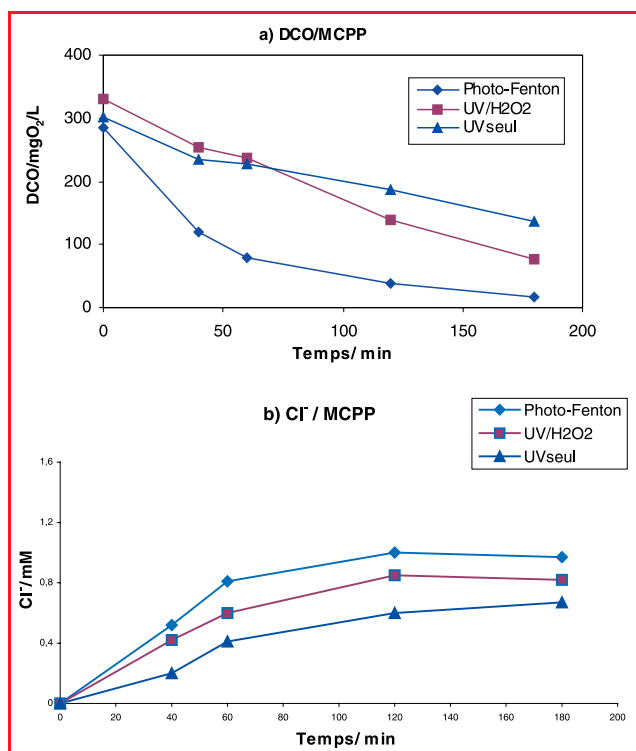


Figure 9 - Minéralisation du MCPP en termes de : a) DCO et b) quantité d'ions chlorures libérés au cours des traitements photochimiques (d'après [16]).

indirecte permet de réduire le temps de dégradation à 40 min. Enfin, l'emploi de la méthode photo-Fenton conduit à dégrader totalement le MCPP en moins de 10 min (figure 8b). Des résultats analogues ont été obtenus dans le cas de la photodégradation d'autres acides chlorophénoxyalcanoïques et de divers pesticides aromatiques [15-16].

En général, dans la dégradation photochimique indirecte de ces pesticides, les premiers produits intermédiaires formés sont des dérivés aromatiques hydroxylés qui sont aussi fortement réactifs vis-à-vis des radicaux OH[•] que la molécule initiale. Il en résulte une attaque des intermédiaires par les radicaux hydroxyles et une ouverture du cycle aromatique. Des analyses basées sur la mesure de la DCO et le dosage des ions minéraux formés au cours du traitement photochimique permettent de confirmer la minéralisation des solutions traitées. Ainsi, la mesure de la DCO dans le cas du traitement photochimique du MCPP montre que, respectivement, 69 %, 79 % et 96 % de matière organique sont éliminés par les méthodes UV directe, UV/H₂O₂ et photo-Fenton (figure 9a). Le dosage des ions chlorures formés au cours du traitement complète l'étude de la minéralisation. A la fin du traitement par le procédé photo-Fenton, la concentration des ions chlorures dans le milieu réactionnel a une valeur d'environ 1 mmol/L, ce qui correspond à une minéralisation quasi-quantitative des atomes de chlore des molécules de MCPP (figure 9b).

Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible d'appliquer les réactions électro-Fenton et photo-Fenton à la remédiation d'eaux naturelles contenant des concentrations millimolaires

de polluants organiques persistants et toxiques, tels que les pesticides, les phénols...

La réaction des radicaux hydroxyles sur les molécules organiques étant une réaction non sélective, les procédés électro-Fenton et photo-Fenton peuvent être, en principe, généralisés à tous les types de polluants organiques. La dégradation est rapide et efficace. Les intermédiaires formés réagissent à leur tour avec les radicaux hydroxyles. La minéralisation est presque totale dans tous les cas étudiés (sauf l'atrazine), indépendamment de la structure moléculaire des polluants en question. Les procédés électro-Fenton et photo-Fenton semblent donc être capables d'offrir une solution appropriée aux traitements des effluents industriels ou agricoles contenant des micropolluants organiques en forte concentration. Ces procédés peuvent être facilement couplés avec d'autres POA, tels que la sono-chimie (ultrasons), ou avec les traitements biologiques, ce qui permet d'envisager l'amélioration de leur efficacité et de leur rapidité.

Références

- [1] Les pesticides dans les eaux, bilan 1997-1998, Rapport de l'IFEN dans la collection *Études et travaux*, 3^e trimestre 2000, 29.
- [2] La ruée vers l'eau, Manière de voir n° 65, *Le Monde diplomatique*, sept.-oct. 2002.
- [3] Hanna K., Chiron S., Oturan M.A., *Environ. Sci. Technol.* (soumis).
- [4] Boye B., Brillas B., Dieng M.M., *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 540, p. 25.
- [5] Fenton H.J.F., *J. Chem. Soc.*, 1894, 65, p. 8234.
- [6] Chamarro M., Marco A., Espuglas S., *Water Res.*, 2001, 35, p. 1047.
- [7] De Laat J., Le Truong G., Legube B., *Chemosphere*, 2004, 55, p. 715.
- [8] Oturan M.A., *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30, p. 477.
- [9] Oturan M.A., Peiroten J.L., Chartrin P., Acher A.J., *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, p. 3474.
- [10] Oturan M.A., Oturan N., Claude C., Trevin S., *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 507, p. 96.
- [11] Oturan M.A., Aaron J.-J., Oturan N., Pinson J., *Pestic. Sci.*, 1999, 55, p. 558.
- [12] Gözmen B., Oturan M.A., Oturan N., Erbatur O., *Environ. Sci. Technol.*, 2003, p. 3716.
- [13] Guivarch E., Trévin S., Lahitte C., Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.*, 2003, 1, p. 39.
- [14] Méallier P., *Environmental Photochemistry*, P. Boule (éd.), Springer, 1999, p. 241.
- [15] Aaron J.-J., Oturan M.A., *Turk. J. Chem.*, 2001, 25, p. 509.
- [16] Fdil F., Aaron J.-J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A., *Rev. Sci. Eau*, 2003, 16, p. 123.
- [17] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17, p. 513.
- [18] De Laat J., Gallard H., *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, p. 2726.



M.A. Oturan

Mehmet A. Oturan

est professeur au Laboratoire des géomatériaux de l'Université de Marne-la-Vallée¹.

Nihal Oturan

est ingénieure de recherches².



N. Oturan



J.-J. Aaron

Jean-Jacques Aaron

est professeur des universités. Il est responsable du DESS « procédés pour la qualité de l'environnement » à l'université Marne-la-Vallée et dirige un groupe de recherche au Laboratoire ITODYS³, Université Paris 7.

¹ Laboratoire des géomatériaux – FRE 2455, Université de Marne-la-Vallée, 5 bd Descartes, Champs-sur-Marne, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 02. Tél. : 01 49 32 90 65.

² Courriel : oturan@univ-mlv.fr

Tél. : 01 49 32 90 58.

Courriel : noturan@univ-mlv.fr

³ ITODYS, associé au CNRS UMR 70-86, Université Paris 7 Denis Diderot, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.

Tél. : 01 44 27 69 62.

Courriel : aaron@paris7.jussieu.fr