



EPURATION AVANCEE DES EAUX RESIDUELLES DE L'INDUSTRIE DE CELLULOSE ET DU PAPIER PAR DES PROCESSUS D'OXYDATION DE TYPE FENTON♦

Elena Tudorache, Ion Untea, Cristina Orbeci

*Université „Politehnica” Bucharest, Faculté de Chimie Appliquée et
Science des Matériaux, Rue Polizu no. 1, Bucharest, Roumanie,
Tel. +0040214023820, E-mail: untea50@yahoo.com*

Abstract: A comparative experimental study on methanol, formaldehyde and p-chlorophenol degradation with hydrogen peroxide by advanced oxidation process Photo-Fenton type is presented. The degradation process is determined by the very high oxidative potential (2.8 V) of the OH· radicals generated inside the reaction medium by Fe^{2+/3+} catalyst coupled with UV radiations. The influence of the hydrogen peroxide excess, initial solution's pH, Fe^{2+/3+} catalyst concentration, nature and initial concentration of organic compounds and reaction time on the oxidation process are presented.

Keywords: *Photo-Fenton process, oxidation, methyl alcohol, formaldehyde, p-chlorophenol*

INTRODUCTION

L'industrie de cellulose et du papier est un grand consommateur d'eau industrielle (250-300 m³/t de papier produit) et donne naissance à une grande quantité d'eau résiduelle

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

chargée en suspensions, composés organiques, lignine, sulfites, sulfates, chlorures et d'autres composés qui sont en général toxiques et difficiles à biodégrader. L'épuration de ces eaux résiduelles implique l'application d'un grand nombre de traitements physiques, chimiques et biologiques [1,2]. L'épuration biologique des eaux résiduelles de l'industrie de cellulose et du papier est inefficace en général à cause du caractère toxique et difficile à biodégrader des composés organiques qui constituent une catégorie spécifique de polluants et implique des traitements supplémentaires de dégradation oxydante.

Les processus de type AOPs (Advanced Oxidation Processes) sont non sélectifs et présentent l'avantage de conduire à la minéralisation complète, même des composés organiques difficilement dégradables. Comme agents oxydants on peut habituellement utiliser l'ozone et le peroxyde d'hydrogène en présence ou en absence des catalyseurs et/ou des rayonnements UV [3,4]. L'utilisation préférentielle de H₂O₂ comme agent oxydant et générateur des radicaux HO· est justifiée par le fait que le peroxyde d'hydrogène est facilement déposé, transporté et utilisé et le processus est sûr et efficace [5,6]. Ce qui est communément des tous les processus de type AOPs est la formation dans le milieu de réaction des radicaux HO·, extrêmement réactifs dans le processus d'oxydation des composés organiques, la vitesse de réaction étant de premier ordre et la valeur de la constante de vitesse 10⁸-10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ [3].

Bien qu'il ait connu depuis de cent ans, le réactif Fenton a commencé à être utilisé à peine dans les derniers ans dans les processus d'épuration avancée des eaux résiduelles. La formation des radicaux HO· se produit par un mécanisme de réaction dans lequel les ions de fer jouent un rôle très important:



En présence des rayonnements UV (processus Photo-Fenton) on produit un nombre supplémentaire de radicaux HO· autant par la photolyse directe du H₂O₂ (4), ainsi que par l'entremise des espèces avec le fer [7-14]:



La vitesse de la réaction d'oxydation est surveillée par la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène et du catalyseur de fer, ainsi que par la valeur du pH. Un excès de H₂O₂ peut réaliser un effet contraire, les molécules de peroxyde d'hydrogène ayant un effet "scavenger" pour les radicaux HO· [15]. Le pH optimal est situé dans le domaine acide (2,5 – 3,5), aux valeurs moindres de pH (pH < 3) a lieu un processus de protonation des molécules de peroxyde d'hydrogène avec la formation d'un ion oxonium électrophile stable.

Aux valeurs du pH > 3, la formation des radicaux HO· est fortement limitée par la précipitation de Fe³⁺ comme Fe(OH)₃ et en conséquence se produit la diminution de la fraction dissoute des espèces de Fe²⁺ et Fe³⁺.

La nature du substratum organique détermine la vitesse d'oxydation autant par la réactivité moléculaire spécifique, ainsi que par la nature et les propriétés des composés intermédiaires formés. Les chlorophénols présentent une stabilité plus grande à l'oxydation [16, 17], la formation de l'anion Cl^- produisant l'inhibition du processus photo catalytique.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

Les données expérimentales ont comme but l'étude comparative de l'oxydation photo catalytique par des processus de type Photo-Fenton des composés organiques représentatifs pour les eaux résiduelles provenues de l'industrie de cellulose et de papier, respectivement l'alcool méthylique, l'aldéhyde formique et p-chlorophénol.

Le processus d'oxydation a été réalisé dans un réacteur photo catalytique qui a comme source de rayonnement UV une lampe de quartz à vapeurs de Hg de pression basse avec une puissance de 20 W située central dans un cylindre de verre ainsi qu'on forme un espace annulaire de réaction de 150 cm^3 . Les dimensions caractéristiques du réacteur sont : $H = 410 \text{ mm}$, $D_i = 33 \text{ mm}$, $d_e = 25 \text{ mm}$. On a travaillé à la température ambiante ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) avec des solutions aqueuses synthétiques (volume minimal 200 mL) d'alcool méthylique, d'aldéhyde formique et de p-chlorophénol de concentration variable ainsi qu'elle corresponde aux valeurs de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) approximatif de 1000, 500 et de 250 mg O_2/L . Comme agent oxydant on a utilisé le réactif Fenton, respectivement une solution de peroxyde d'hydrogène (obtenue d'une solution de concentration de 30% H_2O_2) et de catalyseur FeSO_4 (par la dissolution dans la solution d'une quantité préétablie de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). L'alimentation du réacteur avec des solutions aqueuses synthétiques des composés organiques (qui contiennent le réactif Fenton) a été réalisée en écoulement continu avec de débits variables pour assurer des temps différents de réaction. L'évaluation quantitative du processus d'oxydation a été réalisée par la prélèvement des épreuves de solution, l'adjonction de MnO_2 pour la décomposition rapide de l'excès de H_2O_2 , l'adjonction de solution de NaOH 40% pour la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, la filtration et l'analyse DCO, la méthode standard (agent oxydant K_2CrO_4 dans le milieu acide de H_2SO_4).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La détermination des paramètres optimaux de réaction d'oxydation par le processus de type Photo-Fenton, respectivement le rapport quantitatif composé organique/péroxyde d'hydrogène, le pH initial de la solution et la concentration du catalyseur a été réalisée en utilisant comme substance test l'alcool méthylique.

Influence du rapport quantitatif composé organique/péroxyde d'hydrogène

L'influence du rapport quantitatif composé organique/péroxyde d'hydrogène a été étudié en maintenant invariables les suivantes conditions de réaction: solution synthétique d'alcool méthylique en volume de 200 mL et la concentration initiale

équivalent DCO 1020 mg O₂/L, pH initial de la solution 3(±0,1), catalyseur FeSO₄ équivalent à 100 mg Fe²⁺/L et temps de réaction de 30 minutes. La concentration de H₂O₂ dans la solution initiale a été variée ainsi qu'on assure un excès par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire dans l'intervalle de -100% (l'absence de H₂O₂ en solution) jusqu'à +200%.

L'évaluation du processus d'oxydation, exprimée comme la dépendance du degré d'oxydation en fonction de l'excès de H₂O₂ dans la solution initiale est représentée dans la figure 1.

Dans des conditions similaires de travail, le degré d'oxydation de l'alcool méthylique est fortement influencé par le rapport molaire, respectivement de l'excès de H₂O₂ à la face du rapport stoechiométrique (H₂O₂/CH₃OH = 3/1).

Même en l'absence de l'agent oxydante (excès H₂O₂ de -100%) on se produit l'oxydation de CH₃OH à cause de la présence du catalyseur et des rayonnements UV, mais le degré d'oxydation a des valeurs très diminuées (approximativement 8%).

Le degré d'oxydation augmente progressivement avec la croissance de l'excès de H₂O₂ par rapport à la valeur stoechiométrique jusqu'à la valeur de +50% (1,5 fois le rapport stoechiométrique) puis il reste approximatif constant ou même il a la tendance de se diminuer. Cette chose est attribuée ou fait qu'un excès grand de H₂O₂ n'influence pas la vitesse de réaction dans le sens que la génération des radicaux HO· et HO₂· est limitée, le H₂O₂ déterminant supplémentaires un effet „scavenger” qui s'intensifie avec l'augmentation de la concentration [15].

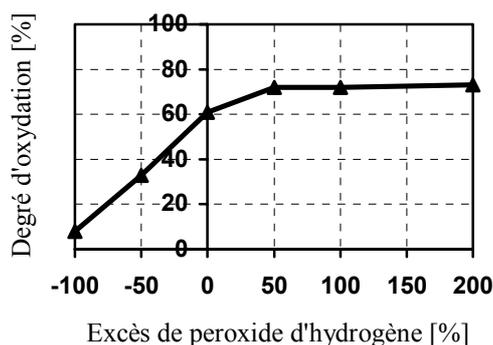
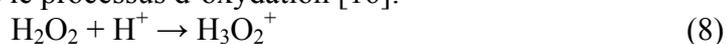


Figure 1. Variation du degré d'oxydation en fonction de l'excès de H₂O₂

Influence du pH initial de la solution

L'influence du pH initial de la solution a été étudiée en maintenant invariables les suivantes conditions de réaction: solution synthétique d'alcool méthylique en volume de 200 mL et la concentration initiale équivalent DCO 1020 mg O₂/L, excès de H₂O₂ de +50%, catalyseur FeSO₄ équivalent à 100 mg Fe²⁺/L et temps de réaction de 30 minutes. L'évaluation du processus d'oxydation, exprimée comme la dépendance du degré d'oxydation en fonction de la valeur du pH dans la solution initiale est représentée dans la figure 2.

Dans des conditions similaires de travail, le degré d'oxydation de l'alcool méthylique est influencé de pH initial de la solution, la valeur maximale étant obtenue à pH 3. Aux valeurs plus diminuées du pH initial de la solution (pH < 3), le degré d'oxydation diminue à cause d'un processus de protonation des molécules de peroxyde d'hydrogène avec la formation des ions oxonium stables qui ne participent pas à la génération des radicaux HO· et HO₂· actifs dans le processus d'oxydation [16]:



Aux valeurs plus élevées du pH initial de la solution ($\text{pH} > 3$), le degré d'oxydation est diminué à cause de la précipitation des ions de Fe^{3+} comme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et de la formation des composés complexes de type $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. En conséquence, la génération des radicaux $\text{HO}\cdot$ et $\text{HO}_2\cdot$ est fortement limitée par la disparition de la solution des centres actifs associés aux ions $\text{Fe}^{2+/3+}$ et par l'absorption des rayonnements UV par $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

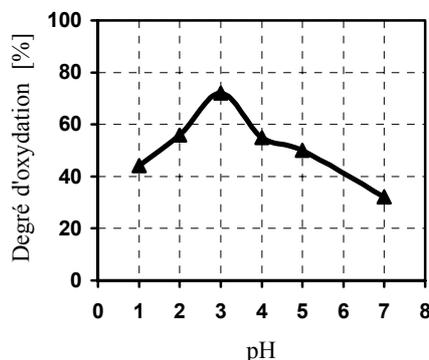


Figure 2. Variation du degré d'oxydation en fonction du pH initial de la solution

Influence de la concentration du catalyseur

L'influence de la concentration du catalyseur a été étudiée en maintenant invariables les suivantes conditions de travail: solution synthétique d'alcool méthylique en volume de 200 mL et la concentration initiale équivalent DCO 1020 mg O_2/L , excès de H_2O_2 de +50%, pH initial $3(\pm 0,1)$ et temps de réaction de 30 minutes.

L'évaluation du processus d'oxydation, exprimée comme la dépendance du degré d'oxydation en fonction de la concentration du catalyseur de la solution initiale est représentée dans la figure 3.

Le degré d'oxydation de l'alcool méthylique est influencé par la concentration du catalyseur FeSO_4 , exprimée comme mg Fe/L. Même en l'absence du catalyseur, dans les conditions de réaction, le degré d'oxydation a pourtant une valeur appréciable (approximatif 38%).

Ce fait est attribué aux radicaux $\text{HO}\cdot$ produits par photolyse directe du H_2O_2 sous l'influence des rayonnements UV: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV} \rightarrow 2\text{HO}\cdot$

L'augmentation de la concentration du catalyseur détermine une croissance élevée du degré d'oxydation, mais jusqu'à une limite, respectivement jusqu'à une valeur de la concentration de 100 mg Fe/L. Après cette valeur, l'efficacité de l'oxydation se maintient constante.

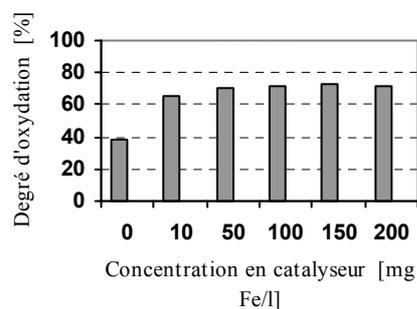


Figure 3. Variation du degré d'oxydation en fonction de la concentration du catalyseur

Influence de la concentration initiale et du temps de réaction

Dans les conditions des paramètres optimales, respectivement: excès H_2O_2 +50%, pH initial $3(\pm 0,1)$ et concentration du catalyseur FeSO_4 équivalent à 100 mg Fe^{2+}/L , on a étudié l'influence de la concentration initiale du composé organique et du temps de réaction sur le degré d'oxydation. On a utilisé des solutions aqueuses synthétiques

d'alcool méthylique, d'aldéhyde formique et de p-chlorophénol ayant les concentrations initiales équivalentes aux valeurs DCO approximativement de 1000, 500 et 250 mg O₂/L. L'alimentation du réacteur avec des solutions a été réalisée en écoulement continu avec de débits variables pour assurer des temps de réaction variable (0-60 minutes).

Alcool méthylique

Les données expérimentales présentées dans les figures 4 et 5 ont été obtenues dans le cas de l'utilisation des solutions aqueuses synthétique d'alcool méthylique et elles sont exprimées comme la variation de la concentration du substratum organique (équivalent DCO mg O₂/L) et respectivement comme la variation du degré d'oxydation, en fonction de temps de réaction.

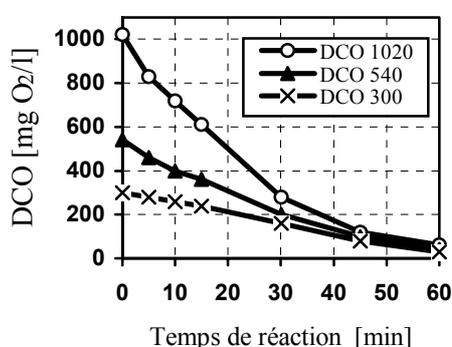


Figure 4. Variation de la DCO [mg O₂/L] en fonction de la concentration initiale de l'alcool méthylique et de temps de réaction

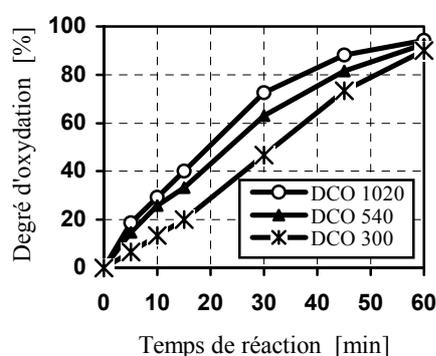


Figure 5. Variation du degré d'oxydation en fonction de la concentration initiale de l'alcool méthylique et de temps de réaction

Le degré d'oxydation est influencé de la concentration initiale d'alcool méthylique en solution et de temps de réaction. L'augmentation du temps de réaction détermine une croissance progressive du degré d'oxydation, mais la vitesse de réaction est relativement diminuée, étant nécessaire un temps de réaction relatif prolongé (au-dessus de 60 minutes) pour obtenir des degrés d'oxydation élevés (approximatif 90%). Cette observation expérimentale indique le fait que l'alcool méthylique présente une stabilité relative à l'oxydation en solution dans les conditions spécifiées et la formation de HCOOH, comme produit d'oxydation intermédiaire, détermine la diminution de l'efficacité globale du processus à cause de la stabilité à l'oxydation du celui-ci (stabilité à l'oxydation spécifique pour les acides organiques inférieurs).

La concentration initiale de l'alcool méthylique en solution influence le degré d'oxydation, aux temps de réaction identiques on obtient des valeurs plus élevées du degré d'oxydation autant que la concentration initiale est plus augmentée.

Aldéhyde formique

Les données expérimentales présentées dans les figures 6 et 7 ont été obtenues dans le cas de l'utilisation des solutions aqueuses synthétique d'aldéhyde formique et elles sont

exprimées comme la variation de la concentration du substratum organique (équivalent DCO mg O₂/L) et respectivement comme la variation du degré d'oxydation, en fonction de temps de réaction. Aussi bien que dans le cas de l'alcool méthylique, le degré d'oxydation est influencé de la concentration initiale d'aldéhyde formique en solution et de temps, et aussi la vitesse de réaction est relativement diminuée, étant nécessaire un temps de réaction relatif prolongé pour obtenir des degrés d'oxydation élevés. Ce fait est attribué au processus d'oxydation similaire, l'aldéhyde formique et l'acide formique étant des produits d'oxydation intermédiaire de l'alcool méthylique.

La concentration initiale d'aldéhyde formique en solution influence le degré d'oxydation, mais différemment comparative à l'alcool méthylique dans le sens que le degré d'oxydation a des valeurs plus diminuées aux concentrations élevées d'aldéhyde formique en solution.

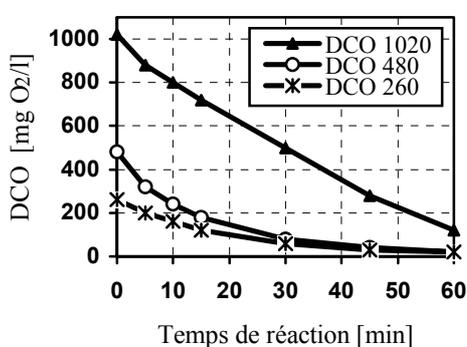


Figure 6. Variation de la DCO [mg O₂/L] en fonction de la concentration initiale de l'aldéhyde formique et de temps de réaction

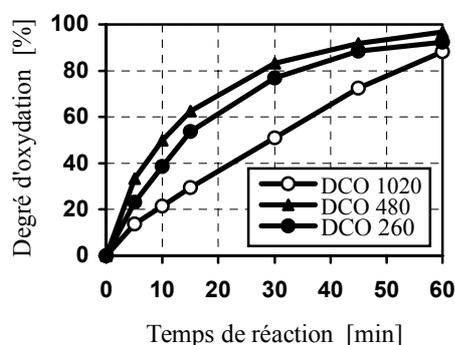


Figure 7. Variation du degré d'oxydation en fonction de la concentration initiale de l'aldéhyde formique et de temps de réaction

p-Chlorophénol

Les données expérimentales présentées dans les figures 8 et 9 ont été obtenues dans le cas de l'utilisation des solutions aqueuses synthétique de p-chlorophénol.

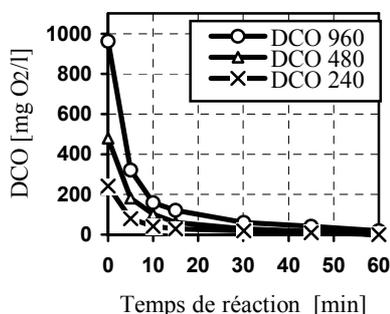


Figure 8. Variation de la DCO [mg O₂/L] en fonction de la concentration initiale du p-chlorophénol et de temps de réaction

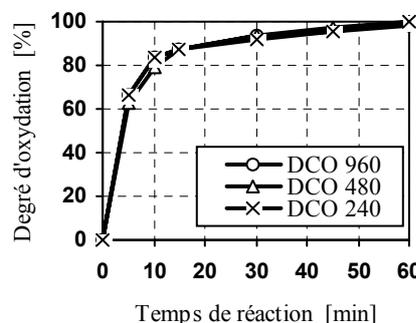


Figure 9. Variation du degré d'oxydation en fonction de la concentration initiale du p-chlorophénol et de temps de réaction

Dans ce cas, le degré d'oxydation est fortement influencé de temps de réaction comparative à l'alcool méthylique et à l'aldéhyde formique dans le sens que la vitesse d'oxydation est plus grande, en obtenant des degrés d'oxydation élevés au temps de réaction relatifs diminués (au-dessus 80% au temps de réaction de 10 minutes).

En outre, à la différence d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique, la concentration initiale du p-chlorophénol en solution n'influence pas significatif le degré d'oxydation, aux temps de réaction identiques obtenant pratiquement les mêmes valeurs du degré d'oxydation aux concentrations initiales fort différentes. Ce fait est attribué à la vitesse grande d'oxydation du p-chlorophénol comparative à la vitesse d'oxydation de l'alcool méthylique et de l'aldéhyde formique.

Influence de la nature du composé organique et du temps de réaction

Dans les conditions des paramètres optimales on a étudié comparative l'influence de la nature du substratum organique et du temps de réaction sur le processus d'oxydation en utilisant des solutions synthétiques de concentration initiale: alcool méthylique - équivalent DCO 1020 mg O₂/L, aldéhyde formique - équivalent DCO 1020 mg O₂/L, p-chlorophénol - équivalent DCO 960 mg O₂/L. Les résultats expérimentaux, exprimés comme la variation de la concentration du substratum organique (équivalent DCO mg O₂/L) et respectivement comme la variation du degré d'oxydation, en fonction de temps de réaction sont présentés dans les figures 10 et 11.

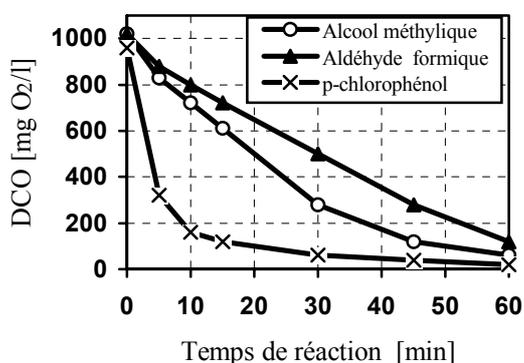


Figure 10. Variation de la DCO [mg O₂/L] en fonction de la nature du composé organique et de temps de réaction

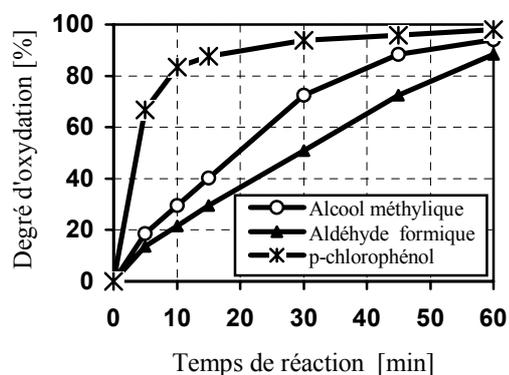


Figure 11. Variation du degré d'oxydation en fonction de la nature du composé organique et de temps de réaction

La présentation comparative du processus d'oxydation de l'alcool méthylique, de l'aldéhyde formique et du p-chlorophénol en conditions similaires de réaction et aux concentrations initiales relatives augmentées (équivalentes approximatif DCO 1000 mg O₂/L) indique l'influence de la nature du substratum organique sur l'efficacité d'oxydation. L'oxydation des composés organiques en solutions par des processus de type Fenton est caractérisée généralement d'une cinétique d'ordre pseudo premier par rapport à la concentration du substratum organique, la constante de vitesse étant $k = \frac{1}{t} \ln \frac{DCO_0}{DCO}$, où t est le temps de réaction [min], DCO₀ et DCO sont les concentrations

équivalentes [mg O₂/L] au temps 0 et respectivement t. La dépendance $\ln \frac{DCO_0}{DCO}$ de temps de réaction (10-45 min) est représentée dans la figure 12 dans le cas d'oxydation par le processus Photo-Fenton de l'alcool méthylique (DCO₀=1020 mg O₂/L), de l'aldéhyde formique (DCO₀ = 1020 mg O₂/L) et respectivement du p-chlorophénol (DCO₀ = 960 mg O₂/L).

La variation linéaire: $\ln \frac{DCO_0}{DCO} = f(t)$

indique l'oxydation des composés organiques après une cinétique de premier ordre, les constantes de vitesses étant respectivement: a) alcool méthylique, $k = 0,040 \text{ min}^{-1}$; b) aldéhyde formique $k = 0,025 \text{ min}^{-1}$; c) p-chlorophénol $k = 0,120 \text{ min}^{-1}$. L'efficacité d'oxydation d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique est relativement diminuée à cause des vitesses diminuées d'oxydation. L'oxydation des composés organique ayant une structure alkylque par des processus de type Fenton se déroule

d'après un mécanisme d'arrachement successif des atomes d'hydrogène et la formation des acides inférieurs, fort stables à l'oxydation en solutions [5]. La différence de comportement entre l'alcool méthylique et l'aldéhyde formique, dans le sens que l'oxydation d'alcool méthylique a lieu à une efficacité plus élevée, est justifié de fait que l'aldéhyde formique est un produit intermédiaire d'oxydation d'alcool méthylique. La vitesse plus grande d'oxydation du p-chlorophénol est attribuée à un mécanisme d'oxydation différent, spécifique aux composés organique aromatique de type phénols, quand on a lieu la formation des composés intermédiaires de type quinones qui sont facilement oxydées en solution. Le processus d'oxydation est contrôlé cinétique aussi par la nature des intermédiaires de réaction dans le sens que les intermédiaires qui ont un caractère réducteur (quinones par exemple) augmentent la vitesse d'oxydation parce qu'ils réduisent Fe³⁺ (inactif) à Fe²⁺ (actif), qui est le catalyseur générateur des radicaux HO·. Les intermédiaires qui ont un caractère acide (acides organiques inférieurs) diminuent le pH du solution et forment des complexes stables avec les ions Fe³⁺ et Fe²⁺ et la vitesse d'oxydation diminue fortement [16].

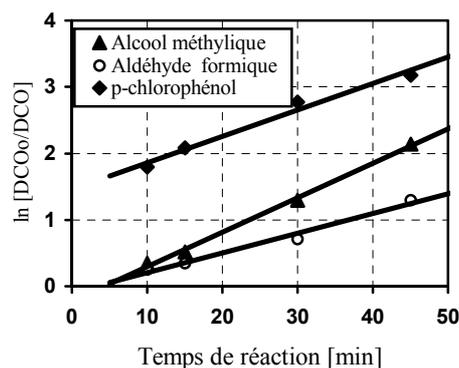


Figure 12. Dépendance $\ln \frac{DCO_0}{DCO}$ fonction de temps de réaction

CONCLUSIONS

L'efficacité d'oxydation des composés organiques en solution aqueuse par des processus photo catalytiques de type Photo-Fenton est dépendante d'une série de facteurs desquels les plus importants sont: la nature et la concentration initiale des composés organiques, le rapport quantitatif substratum organique/peroxyde

d'hydrogène, le pH initial de la solution, la concentration du catalyseur et le temps de réaction. L'engendrement des radicaux HO \cdot et HO $_2\cdot$ en présence du H $_2$ O $_2$, du catalyseur et des rayonnements UV est un processus contrôlé par la concentration de peroxyde d'hydrogène, le pH initial de la solution et la concentration du catalyseur qui sont les paramètres fondamentaux du processus d'oxydation. Les valeurs optimales des paramètres fondamentaux, déterminées expérimentales sont respectivement: la concentration de peroxyde d'hydrogène ainsi qu'on assure un excès de +50% H $_2$ O $_2$ par le rapport stoechiométrique composé organique/péroxyde d'hydrogène, le pH initial de la solution 3(\pm 0,1) et la concentration de catalyseur FeSO $_4$ équivalent à 100 mg Fe $^{2+}$ /L.

L'utilisation d'un excès plus élevé de peroxyde d'hydrogène n'est pas justifiée parce que une concentration trop augmentée du H $_2$ O $_2$ dans le milieu de réaction produit un effet "scavenger" sur les radicaux HO \cdot et HO $_2\cdot$ qui s'intensifie par la croissance de la concentration et de ce fait, l'engendrement des radicaux est beaucoup limité.

En ce qui concerne la valeur optimale du pH de la solution initiale (pH = 3), aux valeurs plus diminuée du pH (pH < 3), le degré d'oxydation se réduit à cause d'un processus de protonation des molécules de peroxyde d'hydrogène avec la formation des ions oxonium stables qui ne participent pas à la génération des radicaux HO \cdot et HO $_2\cdot$ actifs dans le processus d'oxydation. Aux valeurs plus élevées du pH initial de la solution (pH > 3), le degré d'oxydation diminue à cause de la précipitation des ions de Fe $^{3+}$ comme Fe(OH) $_3$ et de la formation des composés complexes de type [Fe(OH)(H $_2$ O) $_5$] $^{2+}$. En conséquence, la génération des radicaux HO \cdot et HO $_2\cdot$ est fortement limitée par la disparition de la solution des centres actifs associés aux ions Fe $^{2+/3+}$ et par l'absorption des rayonnements UV par Fe(OH) $_3$ et [Fe(OH)(H $_2$ O) $_5$] $^{2+}$.

L'augmentation de la concentration du catalyseur détermine une croissance du degré d'oxydation mais jusqu'à une limite, respectivement jusqu'à une concentration d'approximative 100 mg Fe/L, puis l'efficacité d'oxydation reste constante. Le degré d'oxydation par le processus de type Photo-Fenton est influencé et de la nature du composé organique, de la concentration de celui-ci et de temps de réaction. L'augmentation du temps de réaction détermine une croissance progressive du degré d'oxydation, mais la vitesse d'oxydation est relativement diminuée dans le cas d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique, étant nécessaire un temps relatif grand pour obtenir des degrés d'oxydations élevés.

Cette conduite indique le fait que l'alcool méthylique et l'aldéhyde formique présentent une stabilité relative à l'oxydation en solution. L'oxydation des composés organique ayant une structure alkylique par des processus de type Fenton se déroule d'après un mécanisme d'arrachement successif des atomes d'hydrogène et la formation des acides inférieurs, qui diminuent le pH du solution, sont fort stables à l'oxydation en solutions et forment des complexes stables avec les ions Fe $^{3+}$ et Fe $^{2+}$ et la vitesse d'oxydation diminue fortement.

La vitesse plus grande d'oxydation du p-chlorophénol est attribuée à un mécanisme d'oxydation différent, spécifique aux composés organique aromatiques de type phénols, quand on a lieu la formation des composés intermédiaires de type quinones qui sont facilement oxydés en solution.

L'oxydation des composés organiques en solution aqueuse par des processus Photo-Fenton est caractérisée par une cinétique de premier ordre rapportée à la concentration du substratum organique, les constantes de vitesse étant respectivement: alcool

méthylque $k = 0,040 \text{ min}^{-1}$, aldéhyde formique $k = 0,025 \text{ min}^{-1}$ et p-chlorophénol $k = 0,120 \text{ min}^{-1}$.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été supportée par le Programme d'Excellence de Recherches Nationales Roumaines - CEEEX, Grant 62/03.10.2005 – *Technologies Avancées pour la Récirculation Industrielle des Eaux Résiduelles/RIWATECH*.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Pokhrel, D., Viraraghavan T.: Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review, *Science of the Total Environment*, **2004**, 333, 37– 58.
2. Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M.: Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly aluminium chloride and bagasse fly ash, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, 260, 17–28.
3. Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M.: Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research*, **2002**, 36, 1034-1042.
4. Untea, I., Tudorache, E., Brasoveanu, D., Lazaroiu C.: Degradarea oxidativa a fenolului din apele reziduale prin procese de tip Fenton, *Revista de Chimie*, **2000**, 51, (5), 396-401.
5. Centi, G., Perathoner, S., Torre, T., Verduna, M.G.: Catalytic wet oxidation with H_2O_2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts, *Catalysis Today*, **2000**, 55, 61-69.
6. Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J., Esplugas, S.: Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 47, 4, 219-256.
7. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R.: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **1999**, 53, 1-59.
8. Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P., Gratzel M.: Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1993**, 3, 1, 85-99.
9. Martyanov, I. N., Savinov, E.N.: Mineralization of organic compounds in photochemical and photocatalytic systems. Comparative analysis for the exemple of methylviologen photooxidation, *Catalysis Today*, **1997**, 39, 197-205.
10. Chen, D., Ray, A.K.: Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 , *Applied Catalysis B: Environmental*, **1999**, 23, 143-157.
11. Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., Malato, S., Maletzky, P.: The photo-fenton reaction and TiO_2/UV process for waste water treatment – novel developments, *Catalysis Today*, **1999**, 53, 131-144.
12. Untea, I., Tudorache, E., Orbeci, C., Turtoi, D.: Monochloroacetic acid oxidative degradation through a photo-Fenton process, *13th Romanian International*

- Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCCCE 13*, Bucharest, **2003**, volume **1**, 72-77.
13. Al-Tawabini, B.S.: Treatment of water contaminated with di-N-butyl phthalate by photo-Fenton process, *Global Nest Int. J.*, **2003**, **5**, 1, 23-28.
 14. Tudorache, E., Untea, I., Orbeci, C., Turtoi, D.: Oxidative degradation of mono and trichloroacetic acids in wastewater by hydrogen peroxide, *14th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, Bucharest, **2005**, volume **4**, S06-25 - S06-32.
 15. Huling, S.G., Arnold, R.G., Sierka, R.A., Jones, P.K., Fine, D.D.: Contaminant adsorption and oxidation via Fenton reaction, *Journal of Environmental Engineering*, **2000**, **126**, (7), 595-600.
 16. Kwon Bum Gun, Lee Dong Soo, Kang Namgoo, Yoon Jeyong: Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Wat. Res.*, **1999**, **33**, (9), 2110-2118.
 17. Pandiyan, T., Rivas, O.M., Martinez, J.O., Amezcua, G.B. & Martinez-Carrillo, M.A.: Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2002**, **146**, 149-155.