

ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF NITROPHENOLS CONTAINING WASTEWATERS♦

TRAITEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES EAUX RÉSIDUELLES CONTENANT NITROPHENOLS

Mihaela Tertis, Maria Jitaru*, Mariana Toma

*Université Babes-Bolyai Cluj-Napoca,
Faculté de Chimie et Génie Chimique, Laboratoire Associé
Francophone (LAF-INTECOL)
11, rue Arany Janos, 400028 Cluj-Napoca, Roumanie*

*Corresponding author: mjitaru@chem.ubbcluj.ro

Received: 27/05/2008

Accepted after revision: 14/07/2008

Abstract: There are two main objectives of this work: (a) to obtain fundamental data regarding the electrochemical behavior of some mononitrophenols [2-nitrophenol (2-NP), 3-nitrophenol (3-NP) and 4-nitrophenol (4-NP)] and dinitrophenols [2,4-dinitrophenol (2,4-DNP), 2,6-dinitrophenol (2,6-DNP)], influence of electrode nature, *pH*, concentrations on the electrochemical behavior and (b) to use these fundamental data (a) for the applied electrochemical reduction processes in order to reduce the nitrophenols concentration in synthetic wastewaters. We investigated both the wastewaters containing a single nitrophenol and a mixture of nitrophenols (4-NP and 2,6-DNP in different volume ratios),

♦ Paper presented at the fifth edition of: "Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFrRoCA 2008", 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

using different laboratory experimental plants: two compartment reactor type filter-press, an undivided electrochemical reactor and a two compartment reactor, all with electrolyte recirculation. The experimental processes were pursued by different methods: cyclic voltammetry (BAS100 and AUTOLAB PG-STAT12), and spectrophotometry in UV-Visible (Unicam Helyos B and DR/2000 HACH). The first peak potential, E_{p1} for 2,6-DNP, shows two linear regions with different slopes, corresponding to an acid behavior specific to nitro phenols values ($pK_a = 4-5$). The first peak height reaches the maximum value in acidic media.

The applied electrolyses demonstrated practically 90-99% removal yield for the both nitro derivatives, depending on the experimental conditions. The best result have been obtained, in the case of 4-NP, in two compartment reactor type filter-press with nickel cathode (94% of 4-NP removal), and in the case of 2,6-DNP the final removal was of 99% in two compartment reactor with graphite cathode.

Keywords: *Electrochemical treatment, nitrophenols, wastewater, depollution, electrochemical reactor.*

INTRODUCTION

Les nitrophénols sont parmi les polluants organiques les plus communs des eaux résiduelles provenant de l'industrie et de l'agriculture. Ils sont impliqués dans la synthèse d'un grand nombre de composés chimiques, surtout des pesticides. Uns des leurs dérivés sont utilisés comme insecticides, herbicides et colorants. Ils se trouvent dans les effluents industriels des fabriques d'explosifs, colorants et produits pour le traitement des cuirs et aussi dans les effluents provenant des irrigations [1]. Les nitrophénols sont considérés comme de déchets de grand risque et de polluants très toxiques par l'Environnemental Protection Agency des Etats Unités [2]. La Directive de l'Union Européenne numéro 67/544/EEC classe les dérivées nitrophénoliques étant toxiques et dangereux pour l'environnement. Par cette raison il est important de déterminer la concentration de ces produits dans l'environnement et de développer des méthodes efficaces pour leur élimination des eaux usées.

L'élimination des nitrophénols des eaux résiduelles peut être réalisée par: oxydation chimique à l'aide des agents oxydants forts (H_2O_2 , O_3) [3], oxydation humide catalysée ou non catalysée [4], oxydation photocatalytique sur TiO_2 [4-6], dégradation sono phonique ou ultrasonique [6], dégradation biologique, adsorption sur charbon actif [6-8], procédés électrochimiques [9-16] et procédés combinés : adsorption sur charbon actif combinés avec des procédés électrochimiques (oxydation, réduction) [14], ou oxydation électrochimiques combinés avec des procédés biologique [18].

Les procédés électrochimiques représentent une voie prometteuse pour le traitement des eaux résiduelles, par la transformation ou la destruction des substances toxiques (surtout des substances organiques) [10]. Les transformations redox des nitrogénases avec applications possibles pour la dépollution de l'environnement impliquent des processus

de réduction, autant que des processus d'oxydation. Les méthodes électrochimiques utilisées pour la destruction des nitrophénols des eaux résiduelles sont: la réduction électrochimique [10, 12-14], la réduction électrochimique couplée à l'oxydation électro-Fenton [4, 11], la coagulation électrochimique assistée [14], l'oxydation électrochimique directe [4, 9] ou médiée par des agents oxydants générés à la surface de l'électrode (HO^\cdot ; Cl^\cdot) [9].

Les nitrophénols peuvent être décomposés par réduction cathodique. La réductibilité des composés nitrés aromatiques est plus grande que pour les composés aliphatiques, grâce à l'effet attirant d'électrons du groupe phényle. Par conséquent, on suggère que la réduction cathodique de groupe $-\text{NO}_2$ est prédominante dans le processus de réduction cathodique en solution du nitrophénols. L'effet de la position du groupe nitro sur le noyau aromatique indique que le 3-nitrophénol est le nitrophénol le plus oxydable des trois mono-nitrophénols existants. Pour les phénols multi substitués, l'effet électronique du groupe $-\text{OH}$ est partagé par chaque groupe $-\text{NO}_2$, ayant comme conséquence un caractère nucléophile plus accentué. Yuan et al. sont arrivés à la conclusion que grâce à ce fait les nitrophénols multi substitués présentent des constantes de vitesse plus grandes que les nitrogénases monosubstitués [11].

Ainsi, les vitesses de dégradation des nitrogénases par réduction cathodique augmentent avec le nombre de groupes $-\text{NO}_2$ et le 2- et 4-nitrophénol peuvent être réduits plus facilement que le 3-nitrophénol.

La réduction du 4-NP a été étudiée en solvants aprotiques et protiques. Même en solvants aprotiques, le radical anion du 4-nitrophénol est instable à cause de la nature acide de la molécule de départ, emmenant à une réaction de auto-protonation. La réduction avec la formation du radical anion est chimiquement irréversible, suggérant une grande rapidité de l'étape de protonation. Un mécanisme de réaction a été proposé pour la réduction du 4-NP en milieu aprotique [13]. Le produit final de ce mécanisme initial de réaction est le nitrosophénol, qui dans ce milieu subit d'autres réactions ayant comme produits le 4-aminophénol (processus électrochimique impliquant 6 électrons) et l'anion 4-nitrophénolate.

Pour la réduction du nitrophénols en solvants protiques, le mécanisme Baizer a été présenté dans la figure 1. En milieu protique, la présence des protons est responsable pour la réduction du $-\text{NO}_2$ à $-\text{NH}_2$.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

Réactifs et préparation des solutions

4-NP pureté plus que 98% (Merck, Allemagne), 3-NP pureté plus que 99% (Merck, Allemagne), 2-NP pureté plus que 99,8% (Merck, Allemagne), 2,6-DNP pureté plus que 95% (calculée sur la base de la substance sèche), humidifiés avec 20% H_2O (ALDRICH, Suisse) et 2,4-DNP pureté plus que 98% humidifié avec 0,5 mL $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ (Merck, Allemagne) ont été utilisés pour préparer les solutions. Les solutions aqueuses sont préparées à l'aide d'eau distillée et double distillée. Pour les déterminations électrochimiques, les solutions ont été préparées avec tampon Britton – Robinson

(mélange en proportions de 1:1:1 de 0,04 M acide borique, acide phosphorique et acide acétique), dont le *pH* est ajusté avec NaOH 0,1 M et H₂SO₄ 0,2 N. Toutes les substances sont utilisées sans aucune autre purification.

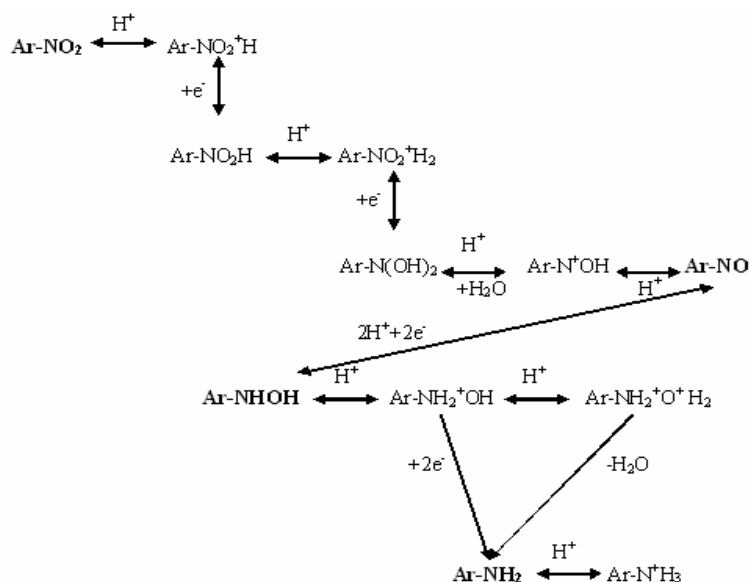


Figure 1. Schéma Baizer proposée pour la réduction du nitrophénols en solvants protiques [19]

Méthodes d'analyse

Finalement, sur la base des renseignements obtenus la dégradation des nitrophénols a été suivi en mesurant le décroissement du curen durant l'électrolyse dans des conditions potentiostatiques; le double contrôle a été assuré par UV-Vis.

Les mesures voltammétriques ont été effectuées à l'aide du système potentiostat-galvanostat – BAS 100B (Bioanalytical System, USA) avec le logiciel spécifique BAS 100 W et une cellule électrochimique classique à trois électrodes et un système potentiostat-galvanostat – AUTOLAB PGSTAT 12 avec le logiciel spécifique GPES 4.9. La cellule électrochimique est constituée d'un verre dont la capacité de 20 mL et un couvercle en plastique. Le design expérimental est constitué d'une électrode auxiliaire en platine, une électrode de référence Ag/AgCl, KCl; les électrodes de travail sont le carbone vitreux et le nickel (2 mm diamètre), insérées dans la cellule par le couvercle.

Les déterminations spectrophotométriques ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam Helyos B avec le logiciel spécifique VISION 32 et des cuves en quartz de 2 mL, dont la route optique est de 1 cm et un spectrophotomètre Direct Reading type DR/2000 HACH aux cuves en verre de 25 mL et route optique de 2 cm.

Les mesures de *pH* des solutions ont été faites à l'aide d'un *pH*-mètre Basic 20 de Crison.

Finalement, sur la base des renseignements obtenus la dégradation des nitrophénols a été suivi en mesurant le décroissement du curen durant l'électrolyse dans des conditions potentiostatiques; le double contrôle a été assuré par UV-Vis.

Expérimental

On a étudié la réduction électrochimique de 4-NP et 2,6-DNP dans des conditions expérimentales différentes (H_2SO_4 0,2N et solution aqueux de NaCl 0,1M). Les électrolyses ont été réalisées dans des cellules différentes, figure 2: A, B et C.

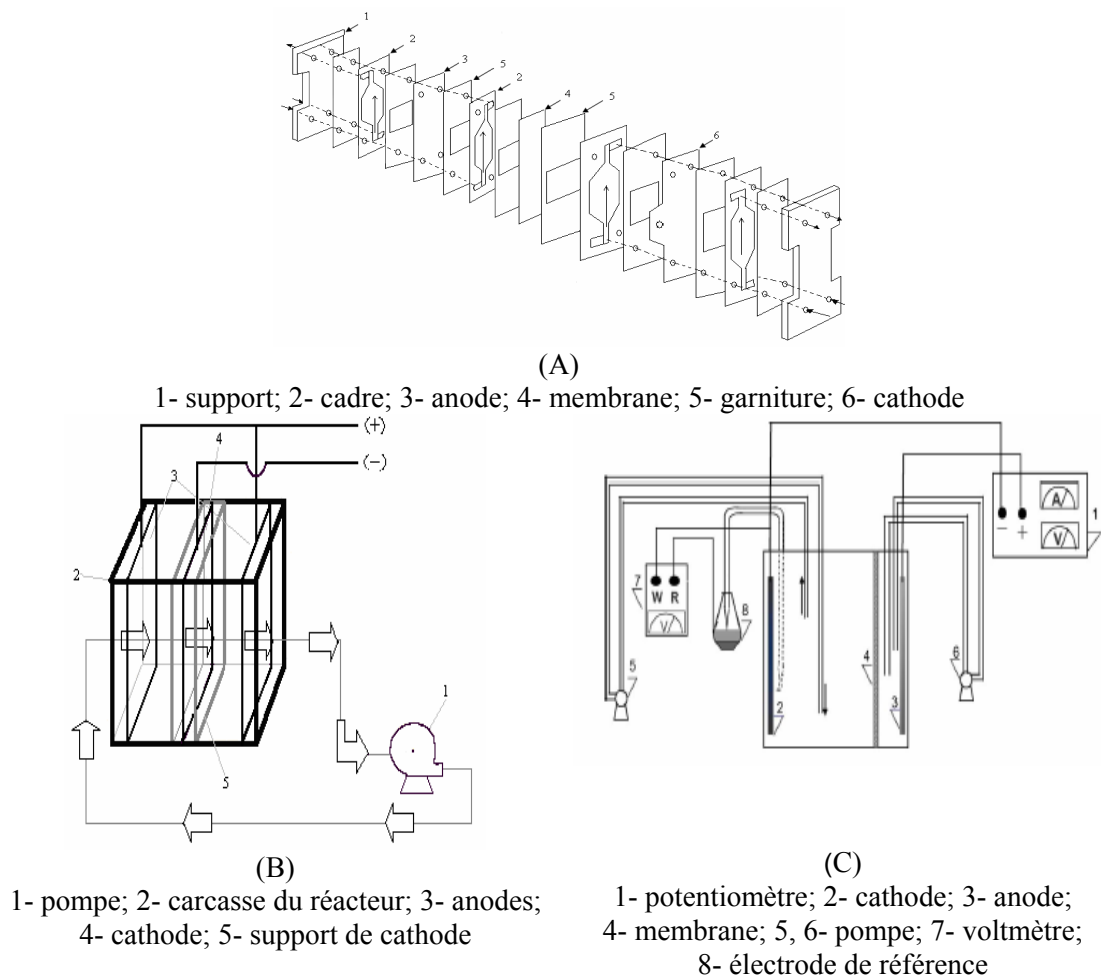


Figure 2. Montage expérimentale pour l'électrolyse de 4-nitrophénol (A, B) et 2,6-dinitrophénol (C)

Le montage expérimentale nommé ici (A), est une cellule électrochimique type filtre-press Microflowcell produit par Electrocel AB (Suède); cellule électrochimique à micro débit équipée avec une anode en acier inoxydable (aire 20 cm^2) et cathode en nickel (aire 20 cm^2). Les deux compartiments de la cellule sont séparés par une membrane NAFION 350 millipore. La cellule électrochimique est insérée dans un circuit hydraulique comprenant une pompe péristaltique GILSON MINIPULS 3, qui force la circulation de l'électrolyte dans les compartiments de la cellule filtre-press, avec des débits dans le domaine de 1.10^{-6} à $3,3.10^{-3} \text{ L.min}^{-1}$. Le montage expérimentale (A) impliquent deux réservoirs en verre contenant l'anolyte et le catholyte. Le montage expérimentale nommé ici (B) impliquent un réacteur électrochimique mono compartimenté (capacité 1500 cm^3) équipé avec une pompe qui assure la recirculation

de l'électrolyte avec un débit de $1,2 \text{ L.min}^{-1}$, deux anodes en acier inoxydable (aire $212,3 \text{ cm}^2$) et une cathode en graphite ou en cuivre (aire $185,7 \text{ cm}^2$). Le montage expérimentale nommé ici (C) impliquent un réacteur électrochimique en verre, équipé avec une anode en Ti/Pt-Ir et une cathode en graphite, (aire des deux égale à 100 cm^2), une membrane NAFION 117 Millipore et une pompe péristaltique à deux têtes WATSON MARLOW Mod.313 F/D, qui fonctionne sous conditions de recyclage complète aux débits de $0,09$ à $1,4 \text{ L.min}^{-1}$. Dans tous les expériences, les réacteurs sont opérés en conditions de courant constant (galvanostatiques).

L'efficacité de l'électrolyse a été suivie par échantillonnage régulier de l'électrolyte et analyse de la concentration des réactifs résiduels par mesures voltammétriques et spectrophotométriques.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Comportement voltampérométrique de nitrophénols

L'influence de la vitesse de balayage sur le comportement voltampérométrique de nitrophénols

Le comportement voltampérométrique a été suivi aux vitesses du balayage entre $0,01$ et $0,2 \text{ V s}^{-1}$. Pour tous nitrophénols analyse on a obtenu des dépendances linéaires du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. En accord avec l'équation Randles-Sevcik (1) suite à cette linéarité on peut dire que le transport des charges vers la surface de l'électrode est contrôlé de diffusion:

$$i_{pic} = 2.687 \times 10^5 \times n^{3/2} \times v^{1/2} \times D^{1/2} \times A \times C \quad (25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

L'influence de pH sur le comportement voltampérométrique de nitrophénols

Le potentiel de réduction dépend fortement du pH , pour le 4-NP et le 2,6-DNP. Le premier potentiel de pic, E_{p1} pour 2,6-DNP (solution de concentration $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en tampon Britton-Robinson aux différents pH values; ET: carbone vitreux; ER: Ag/AgCl, KCl; CE: Pt; v : 50 mV.s^{-1} ; s : $10 \mu\text{A.V}^{-1}$), montre deux régions linéaires aux pentes différentes, correspondant à un comportement acide spécifique aux valeurs des nitrophénols ($pK_a = 4-5$), figure 3.

Le courant de réduction pour le premier groupe nitro actif électrochimique touché sa valeur maximale pour le $pH = 5-7$, figure 3. Le même comportement est présenté aussi dans la littérature pour d'autres dinitrophénols [13, 17].

L'influence de la position du $-\text{NO}_2$ groupe sur le comportement voltampérométrique de nitrophénols

Dans le cas des phénols mono nitré, en milieu acide ($pH = 2,21$), la réduction du $-\text{NO}_2$ se manifeste par un pic bien défini, figure 4 (a). Le potentiel du pic est influencé par la position réciproques des deux groupements $-\text{OH}$ et $-\text{NO}_2$. Les potentiels de réduction sont à peu près les mêmes pour le 4-NP et le 3-NP ($E_p \approx -0,8 \text{ V}$) et dans le cas du 2-NP le potentiel de réduction est moins négatif ($E_p \approx -0,5 \text{ V}$). Le groupe $-\text{NO}_2$ le plus proche de $-\text{OH}$, se réduit plus facilement, c'est-à-dire, au potentiel négatif le plus petit.

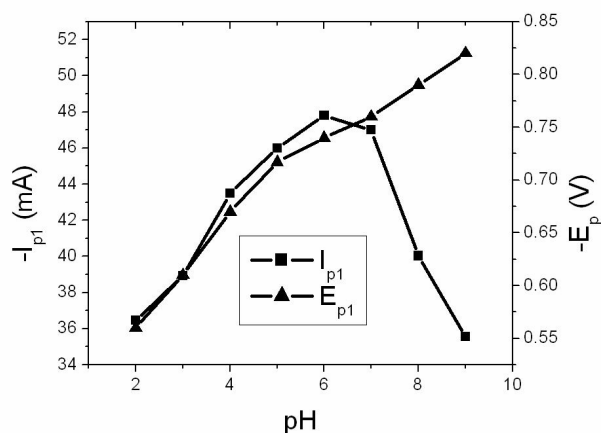


Figure 3. Variation des valeurs du premier potentiel de pic de réduction (E_{p1}) et l'intensité maximale des pics de réduction, avec le pH, pour 2,6-DNP

En accord avec les données bibliographique [11], dans le cas du phénols dinitrés (2,4- et 2,6-DNP) les voltammogrammes montrent deux processus de réduction bien visibles (les deux pics sont bien séparés : $\Delta E = 0,35$ V pour 2,4-DNP et $\Delta E = 0,2$ V pour 2,6-DNP). Pour le 2,4-DNP et aussi pour 2,6-DNP, la présence du deuxième groupement $-\text{NO}_2$ augmente la réactivité électrochimique du premier $-\text{NO}_2$, suite à l'effet attirant d'électrons du $-\text{NO}_2$. La réduction du deuxième $-\text{NO}_2$ a lieu à $E = -0,78$ V pour 2,4-DNP et $E = -0,65$ V pour 2,6-DNP.

En milieu alcaline, figure 4b, tous les nitrophenols traités montrent trois pics de réduction: deux pics irréversibles et un pic réversible, dont le potentiel d'oxydation se trouve à $E_p \approx -0,3 \div 0,2$ V. Pour les mono nitrophenols, le premier pic de réduction apparaît à $E_p = -0,5$ V pour le 2-NP et le 3-NP et à $E_p = -0,1$ V pour 4-NP; le deuxième pic de réduction apparaît à $E_p = -0,9$ V; le troisième pic de réduction apparaît à $E_p = -1,4$ V pour le 3-NP et le 4-NP et à $E_p = -1,2$ V pour le 2-NP. Dans le cas des di nitrophenols, le premier pic de réduction apparaît à $E_p = -0,2$ V pour le 2,4-DNP et à $E_p = -0,3$ V pour le 2,6-DNP; le deuxième pic de réduction apparaît à $E_p = -0,9$ V; le troisième pic de réduction apparaît à $E_p = -1$ V pour le 2,4-DNP et à $E_p = -1,2$ V pour le 2,6-DNP.

Le tableau 1 présent déplacement des pics sur l'échelle des potentiels pour 4-NP, 2,6- DNP et pour le mélange de ces substances aux différents rapports de volume.

On peut voir dans le tableau 1, que en milieu acide le deuxième groupement $-\text{NO}_2$ du 2,6-DNP se réduit au potentiel moins négatif ($\Delta E = 0,2$ V).

Au deuxième balayage de potentiel, au pH neutre (Tableau 1) pour le 4-NP et aussi pour les mélanges de 4-NP et 2,6-DNP l'apparition du système réversible nitroso/hydroxylamine a été mis en évidence. Pour les mélanges de 4-NP et 2,6-DNP, en milieu neutre (pH = 7,11) la formation du nitroso dérive avant la formation de l'hydroxylamine est mise en évidence a environ 0 V.

Le processus réversible nitroso/hydroxylamine (réaction 2), est augmentée en milieu basique, figure 5 et le tableau 1, pour les nitrophenols simples ($E_p = -0,1$ V pour 4-NP et $E_p = -0,3$ V pour 2,6-DNP) et pour les mélanges des nitrophenols, dans le domaine de

potentiel $-0,1 \div -0,3$ V vs Ag/AgCl, KCl. Les courants de réduction correspondante se trouvent dans le domaine $-9 \div -11$ μA .

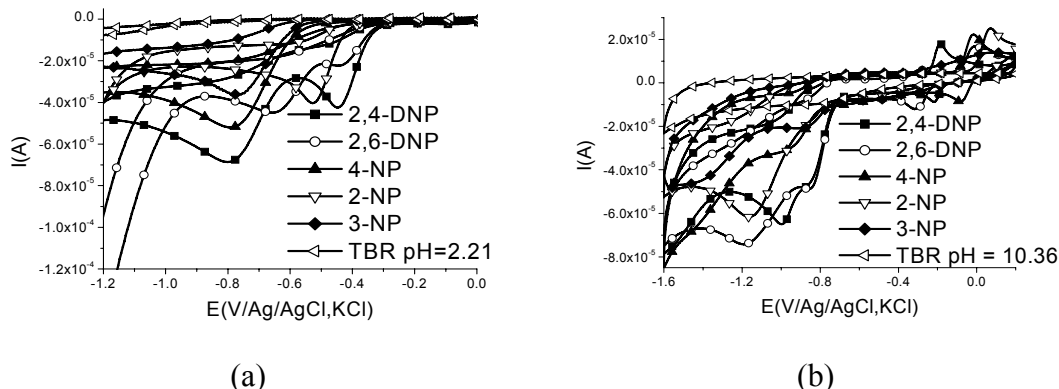
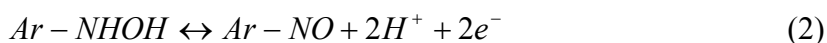


Figure 4. Les voltammogrammes cycliques des nitrophénols aux pH différentes : (a) pH = 2,21 et (b) pH = 10,36 ; dans le domaine des potentiels de réduction ET: carbone vitreux; ER: Ag/AgCl, KCl; CE: Pt; v : $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; s : $10 \mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1}$

Tableau 1. Les valeurs de l'intensité maximale des pics de réduction pour 4-NP et 2,6-DNP de concentration 10^{-3}M en fonction de pH

pH		4-NP		2,6-DNP			4-NP + 2,6-DNP								
							1 : 2			1 : 1			2 : 1		
2.21	-E _p [*]	0,8		0,45	0,65		0,36	0,65		0,36	0,65		0,45	0,8	
	-I _p ^{**}	5,25		2,35	4,50		2,95	7,03		0,9	4,13		0,95	4,7	
7.11	-E _p	0	0,85	0,7			0,25	0,95		0,25	0,9		0,25	0,9	
	-I _p	0,4	5,75	10,2			0,61	5,3		0,65	4,8		0,45	5,0	
10.36	-E _p	0,1	0,95	0,3	0,9	1,2	0,3	0,9	1,2	0,3	0,9	1,2	0,3	0,8	1,2
	-I _p	0,9	3,1	1,2	4,9	7,5	1,0	3,6	5,8	1,1	3,2	5,0	1	2,3	4,0

(*): E_p [V vs Ag/AgCl, KCl] ; (**): $I_p \times 10^{-5}$ [A].



Conformément à la figure 5, le courant d'oxydation a presque la même valeur, argument pour la réversibilité de processus. Cette réversibilité est diminuée pour le 2,6-DNP et pour le mélange de phénols nitre. Dans ces cas la différence entre les potentiels d'oxydation de NHOH à NO et celui de réduction de NO à NHOH devient d'environ 200-300 mV.

Comment on peut prévoir, le pH basique (pH = 10,36), favorise les réactions secondaires qui ont conduit à l'apparition des pics supplémentaires bien visibles pour le 2,6-DNP et pour les mélanges des composés, figure 4b. En milieu basique les processus de réduction sont déplacés vers les potentiels plus négatifs (voir le Tableau 1, ou le dernier pic de réduction se trouve à $-1,2\text{V}$, déplace avec 300 - 400 mV, par rapport au milieu neutre, respectivement acide.

Données obtenues par spectrophotométrie UV-Vis pour 4-nitrophénol et 2,6-dinitrophénol

Les méthodes du spectrophotométrie UV-Vis pourraient constituer une alternative pour la suivre de concentration des nitrophenols durant l'électrolyse.

Les longueurs d'onde correspondantes à l'adsorbance maximale, sont bien séparées pour les deux mono nitrophenols (20 - 30 nm) et les courbes d'étalonnage sont linéaires ($R^2 = 0,98-0,99$). On va contrôler la disparition des nitrophenols suite à la réduction électrochimique, par voie spectrophotométrique et voltamperométrique.

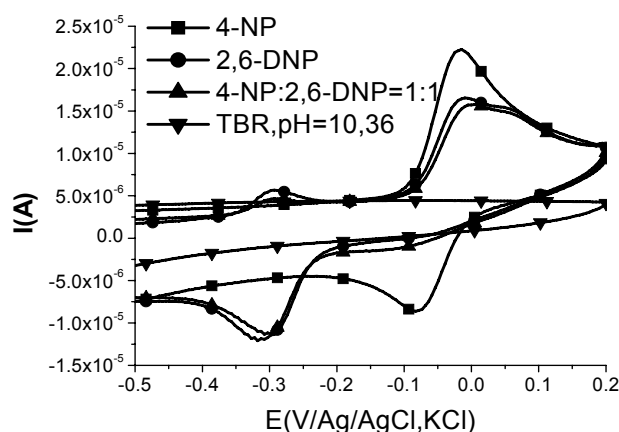


Figure 5. Les voltammogrammes cycliques des nitrophenols et du mélange 1:1 au pH = 10,36, dans le domaine des potentiels de réduction

Tableau 2. Variation des valeurs des longueurs d'onde maximales et des absorbances correspondantes

pH	4-NP		2,6-DNP		4-NP + 2,6-DNP					
	λ_{\max}	A	λ_{\max}	A	1 : 2		1 : 1		2 : 1	
					λ_{\max}	A	λ_{\max}	A	λ_{\max}	A
2,21	326	1,3	347	0,5	325	0,7	325	0,9	325	1
	455	0,1	455	0,13	455	0,1	455	0,1	455	0,1
7,11	326	0,9	326	0,3	326	0,5	326	0,5	326	0,7
	400	1,1	427	0,9	422	0,9	422	0,9	422	1,1
10,36	400	2,2	430	0,97	410	1,2	410	1,4	410	1,7

Électroreduction du 4-nitrophénol et 2,6-dinitrophénol

Électroreduction du 4-nitrophénol

Le pic de réduction diminue pendant la réduction électrochimique du 4-NP 10^{-3} M (en H_2SO_4 0,2N, pH = 2,10), de 94% en 90 minutes d'électrolyse galvanostatique ($i = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$); le rendement de la réduction électrochimique est de 80% (montage

expérimental A: cathode en nickel ; anode en acier inoxydable). La réduction de la concentration du 4-NP est quasiment totale après 75 minutes d'électrolyse, figure 6.

Pendant l'électrolyse la solution vire à brun d'incolore, probablement à cause de la formation des produits de condensation colorés. Ce phénomène a été mentionné en autres publications aussi [14, 15] et confirme les caractéristiques du 4-aminophénol, qui est le plus possible intermédiaire accumulé suite à la réduction du 4-NP.

Pour la réduction électrochimique du 4-NP 10^{-2} M dans le réacteur mono compartimenté (B) équipé avec cathode en graphite, l'intensité du courant de pic de réduction, qui apparaît à environ $-0,9$ V/Ag/AgCl, KCl, diminue de 90% par comparaison à la valeur initiale en 120 minutes, (le temps théorique calculé est de 100 minutes). Dans le même réacteur, pour la cathode en cuivre, le courant de pic de réduction diminue avec environ 92% en 120 minutes (la concentration initiale de 4-NP est 10^{-3} M), figure 6.

Électroreduction du 2,6-dinitrophénol

L'absorbance de la solution de 2,6-DNP ($4,5 \cdot 10^{-5}$ M en solution aqueuse de 0,1N NaCl), figure 7, diminue avec 75% dans les premières 15 minutes, par comparaison à la valeur initiale, (le temps théorique calculé est de 20 minutes) et la décoloration continue (99% après 100 minutes), montage expérimental C: cathode en graphite ou nickel; anode en Ti/Pt-Ir.

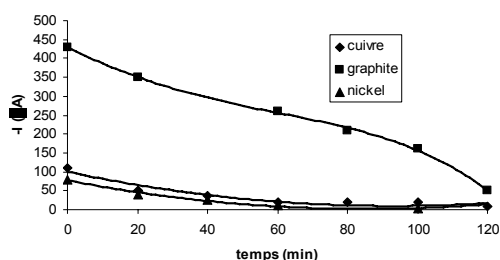


Figure 6. Variation de l'intensité du courant de pic de réduction pendant l'électrolyse du 4-NP

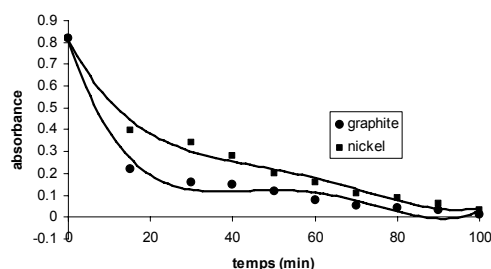


Figure 7. Le contrôle spectrométrique des processus de réduction électrochimique du 2,6-dinitrophénol; $\lambda_{max} = 440$ nm; $\log \epsilon = 3,58$

CONCLUSIONS

Nous avons effectué une étude sur le comportement électrochimique des dérivés nitrophénoliques en essayant de trouver les conditions d'électroréduction du groupement $-\text{NO}_2$ dans une molécule modèle (4-nitrophénol) et dans 2,6-dinitrophénol. Pour l'optimisation du processus d'élimination par voie électrochimique de 4-NP et de 2,6-DNP, celui-ci a été réalisé dans des différents types de réacteurs, opérées dans des conditions hydrodynamiques différentes en utilisant de différents types d'électrodes. Les meilleurs résultats (le rendement de 99%) ont été obtenus dans des solutions diluées (10^{-5} mol.L $^{-1}$, tableau 3). La nature des électrodes ne semble pas beaucoup influencer le processus, mais le transfert de masse a un rôle très important pour l'élimination des nitrophénols (des débits de 1 L.min $^{-1}$).

Les amines aromatiques toxiques, formées après la réduction, à la fin d'électrolyse, peuvent être enlevées parce qu'elles sont biodégradables.

Comme perspective, on veut effectuer des nouveaux essais pour la réduction électrochimique de 4-NP, avec le but de déterminer les mécanismes des processus d'électrode. En plus, on veut optimiser les conditions de travail pour la réduction du 4-NP, séparer et déterminer les produits obtenus. Aussi on veut développer cette étude avec des autres dérivés nitrophénoliques.

Tableau 3. Conditions d'électrolyse: présentation synoptique des données expérimentales

Montage expérimental	Nitro-phénol	Matériel cathodique	Concentration initiale	Flux de recirculation (L.min ⁻¹)	Destruction du nitrophénol (%)
A	4-NP	nickel	10 ⁻³	3,3 x 10 ⁻³	94,2
B	4-NP	graphite	10 ⁻²	1,2	90,6
	4-NP	cuivre	10 ⁻³	1,2	92
C	2,6-DNP	graphite	4,5 x 10 ⁻⁵	1,4	99,0
	2,6-DNP	nickel	4,5 x 10 ⁻⁵	1,4	98,8

voir la Fig.1 pour les montages expérimentales A, B et C

REMERCIEMENTS

Programme CEE-RO MATNANTECH No. 68/2006.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. U.S. Environmental Protection Agency (EPA): 4-nitrophenol, Health and Environmental Effects Profile No. 135, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, **1980**;
2. Barrows, S.E., Cramer, C.J., Truhlar, D.G., Elovitz, M.S., Weber, E.J.: Factors controlling regioselectivity in the reduction of polynitroaromatics in aqueous solution, *Environmental Science and Technology*, **1996**, **30** (10), 3028-3038;
3. Li, Y.S., You, Y.H., Lien, E.T.: Oxidation of 2,4-Dinitrophenol by Hydrogen Peroxide in the Presence of Basic Oxygen Furnace Slag, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **1999**, **37** (4), 427-433;
4. Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Garcia-Ochoa, F.: Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, **65** (3-4), 269-281;
5. Egerton, T.A., Christensen, P.A., Harrison, R.W., Wang, J.W.: The effect of UV absorption on the photocatalytic oxidation of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2005**, **35** (7-8), 799-813;

6. Sathishkumar, M., Binupriya, A.R., Kavitha, D., Yun, S.E.: Kinetic and isothermal studies on liquid-phase adsorption of 2,4-dichlorophenol by palm pith carbon, *Bioresource Technology*, **2007**, **98** (4), 866-873;
7. Chern, J-M., Chien, Y-W.: Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves, *Water Research*, **2002**, **36** (3), 647-655;
8. Zhou, M., Lei, L.: The role of activated carbon on the removal of p-nitrophenol in an integrated three-phase electrochemical reactor, *Chemosphere*, **2006**, **65** (7), 1197-1203;
9. Panizza, M., Delucchi, M., Cerisola, G.: Electrochemical degradation of anionic surfactants, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2005**, **35** (4), 357-361;
10. Nouri, S., Haghseresht, F., Max Lu, G.Q.: Comparison of Adsorption Capacity of *p*-Cresol & *p*-Nitrophenol by Activated Carbon in Single and Double Solute, *Adsorption*, **2002**, **8** (3), 215-223;
11. Yuan, S., Tian, M., Cui, Y., Lin, L., Lu, X.: Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods, *Journal of Hazardous Materials B*, **2006**, **137** (1), 573-580;
12. Forryan, C.L., Lawrence, N.S., Rees, N.V., Compton, R.G.: Voltammetric characterisation of the radical anions of 4-nitrophenol, 2-cyanophenol and 4-cyanophenol in N,N-dimethylformamide electrogenerated at gold electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2004**, **561** (1), 53-65;
13. Silvester, D.S., Wain, A.J., Aldous, L., Hardacre, C., Compton, R.G.: Electrochemical reduction of nitrobenzene and 4-nitrophenol in the room temperature ionic liquid [C₄dmin][N(Tf)₂], *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2006**, **596** (2), 131-140;
14. Canizares, P., Lobato, J., Garcia-Gomez, J., Rodrigo, M.A.: Combined adsorption and electrochemical processes for the treatment of acidic aqueous phenol wastes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2004**, **34** (1), 111-117;
15. Juttner, K., Galla, U., Schmieder, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochimica Acta*, **2000**, **45** (15-16), 2575-2594;
16. Chen, G.: Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **2004**, **38** (1), 11-41;
17. Tertis, M-C., Jitaru, M.: Removal of nitroderivatives from synthetic wastewaters by electrochemical reduction, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, **2007**, L II (4), 153-163;
18. Szpyrkowicz, L., Kaul, S.N., Neti, R.N.: Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2005**, **35**, 381-390;
19. Jitaru, M.: Chimie industrială organică de la resurse la produși, Vol. I., Cluj-Napoca, **2002**, 233-235, 281.