

Le peroxyde d'hydrogène en désodorisation physicochimique : rôle de la composition de la solution de lavage dans le mécanisme d'action

Hydrogen peroxide in physico-chemical deodorization: The role of wash solution composition in H_2O_2 action

C. FÉLIERS^{* 1}, L. PATRIA², J. MORVAN¹, A. LAPLANCHE¹

Reçu le 23 novembre 1999, accepté le 12 septembre 2000**.

SUMMARY

Deodorization of wastewater treatment plants involves the elimination of molecules such as NH_3 , amines and sulphur compounds like H_2S and mercaptans. In classical physico-chemical processes, NH_3 and amines are trapped in acid solution by washing air in a scrubbing tower, while sulphides are eliminated in basic oxidising solutions. The oxidant usually used is sodium hypochlorite. Elimination of sulphides and organosulphides generally demands two scrubbers: one at pH 9 and the other at pH 11. Because chlorine in deodorization generates the formation of organochlorinated species, it should soon become necessary to replace this oxidant in order to avoid the formation of such compounds. The present study follows the behaviour in wash conditions not of chlorine, but hydrogen peroxide, in order to discover the deodorization capacity of this molecule.

The kinetics of H_2S oxidation by H_2O_2 are well known; the constant is given by $\log k = 12.04 - \frac{2641}{T} - 0.186 \times pH$ (MILLERO *et al.*, 1989). Unfortunately

H_2O_2 shows strong decomposition in alkaline medium, due to the presence of metals and carbonates in the solution. Initiating a homolytic reaction results in the decomposition of peroxide. However, increasing the concentration of free radicals may improve H_2S oxidation and consequently, the efficiency of the process.

To better understand the behaviour of H_2O_2 in wash conditions, various parameters were studied, namely pH (9 and 10.5), $[H_2O_2]$ (1 and 5 $g \cdot L^{-1}$), metal concentrations (iron, manganese, copper and zinc) (20 and 200 $\mu g \cdot L^{-1}$),

1. Laboratoire de chimie des nuisances et génie de l'environnement, École nationale supérieure de chimie de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes-Beaulieu, France.

2. Anjou recherche, chemin de la Digue, 78603 Maisons-Laffitte cedex, France.

* Correspondance. E-mail : cedric.feliers@ensc-rennes.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 janvier 2002.

$[\text{CO}_3^{2-}]$ (0 and 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and $[\text{HS}^-]$ (0 and 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Four experimental designs, one for each metal, were employed to reduce the number of experiments and benefit from statistical laws. H_2O_2 decomposition and HO° concentration were measured and empirical equations established. All experiments were performed in closed-batch reactors with ultra-pure reactants and water. Measurements of HO° concentrations necessitated the addition of atrazine to the solution. The oxidation of this pesticide by HO° is well known. Using atrazine concentrations measured through time, the HO° concentra-

tions were calculated according to the equation $\ln \frac{[\text{Atz}]_0}{[\text{Atz}]} = k[\text{HO}^\circ]t$ with $k = 2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (DE LAAT *et al.*, 1997). Oxidation of atrazine was halted by extraction onto a C_{18} Sep-Pack resin and samples were analysed by liquid chromatography.

The results showed that in the presence of metals H_2O_2 decomposition was maximal at high pH and with high peroxide concentrations. The decomposition was accompanied by HO° production. However, the presence of metals generated the decomposition of H_2O_2 with a reduced production of free radicals compared with ultra-pure water, which indicates that metal oxides were not only decomposition catalysts, but also radical inhibitors. Comparison of simplified radical decomposition, calculated according to the equation

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = e^{-k[\text{HO}^\circ]t}, \text{ and observed decomposition showed that under these}$$

conditions H_2O_2 consumption was mainly due to metal reactivity. Nonetheless, increasing iron and copper concentrations from 20 to 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ did not modify the decomposition rate of H_2O_2 . For this reason we postulate a Fenton-like reaction between H_2O_2 and dissolved metals in which concentrations are determined by solubility products. It follows that the kinetics of H_2O_2 decomposition can be summarised by $r = -k_1 [\text{oxide}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2 [\text{M}^{n+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_3 [\text{HO}^\circ][\text{H}_2\text{O}_2]$, with $[\text{metal}]_{\text{Tot}} = [\text{M}^{n+}] + [\text{oxide}]$ and, in the case of Cu and Fe, $k_1 [\text{oxide}] [\text{H}_2\text{O}_2] \ll k_2 [\text{M}^{n+}] [\text{H}_2\text{O}_2]$.

To conclude, the addition of four metals with $[\text{CO}_3^{2-}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ at pH 10.5 produces a synergetic effect, resulting in a much faster decomposition. These conditions, unfortunately, resemble deodorization conditions. The use of a stabiliser that inhibits not only free radicals but also decomposition catalysts is therefore necessary for deodorization.

Key-words: *deodorization, H_2O_2 , free radicals, decomposition, alkaline medium.*

RÉSUMÉ

La désodorisation physicochimique en stations d'épuration s'effectue généralement par lavage basique oxydant pour piéger les espèces soufrées réduites telles que H_2S ou CH_3SH . L'utilisation du peroxyde d'hydrogène n'est pas encore répandue en comparaison de celle du chlore. Cette étude a été menée afin de déterminer le comportement de H_2O_2 en fonction de la composition de l'eau de lavage. L'influence des paramètres : concentration en métaux (fer, manganèse, cuivre et zinc), pH, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HS}^-]$ a été étudiée en utilisant un plan d'expériences. La décomposition de H_2O_2 et la concentration de radicaux libres ont été mesurées pour chaque expérience. En présence de métaux, un pH élevé et une forte concentration en peroxyde sont les deux paramètres principalement responsables d'une forte décomposition. Cette décomposition serait accompagnée d'une production de radicaux avec $[\text{HO}^\circ]_{\text{max}} = 10^{-13} \text{ M}$. Cette valeur mesurée de radicaux dans le milieu n'explique qu'une petite part de la décomposition de peroxyde observée. Par conséquent, la majorité de la décomposition est due à des réactions soit à la

surface des oxydes, soit en solution avec les cations dissous. Le mélange de métaux et de carbonates à pH 10,5 présente un effet de synergie sur la décomposition de H₂O₂. Ces résultats démontrent que malgré le pouvoir oxydant des radicaux HO° formés, l'utilisation de H₂O₂ en désodorisation ne sera possible qu'avec l'ajout de stabilisant.

Mots clés : désodorisation, H₂O₂, radicaux libres, décomposition, milieu alcalin.

1 - INTRODUCTION

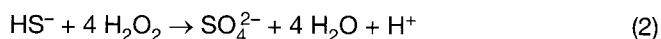
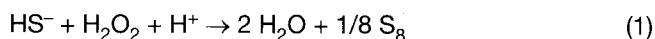
La désodorisation des effluents gazeux issus des stations d'épuration implique l'élimination de molécules azotées (NH₃, amines) et de molécules soufrées réduites (H₂S et mercaptans) responsables de 90 % des odeurs (BONNIN, 1991). Dans les filières de désodorisation physicochimiques classiques, les composés azotés, à caractère basique, sont piégés par lavage avec une solution acide (H₂SO₄) tandis que les composés soufrés, à caractère acide, sont éliminés par lavage basique oxydant (NaOH + NaOCl). Il faut généralement deux tours pour un parfait abattement de la pollution soufrée : une tour à pH 9 et une seconde à pH 11. La réaction de dissociation induite par les espèces OH⁻ et la réaction d'oxydation par les espèces chlorées sont toutes deux très rapides (BONNIN, 1991). On a donc une accélération de transfert de masse due aux réactions chimiques et de ce fait, un gradient de transfert (C_L*-C_L) maximum puisque C_L est alors très proche de zéro ; C_L* étant la concentration du polluant à l'interface gaz/liquide et C_L la concentration au cœur du liquide.

Lorsque la charge organique de l'air à traiter est importante, les mesures de composés organohalogénés adsorbables et de trihalométhanes font apparaître la formation d'environ 0,5 moles d'organochlorés par mole de H₂S éliminée, formation due aux réactions des espèces chlorées avec ces molécules organiques piégée dans la solution. Lors de ces mesures, le COT de la solution de lavage atteignait 0,4 à 2 g·L⁻¹ (LAPLANCHE *et al.*, 1996).

Pour éviter cette pollution secondaire, le remplacement du chlore par le peroxyde d'hydrogène est envisageable. Si H₂O₂ présente l'avantage de ne pas former de sous-produit halogéné, son coût d'achat au kg est de plus, inférieur à celui de l'hypochlorite.

En phase liquide, l'action du peroxyde d'hydrogène sur HS⁻ a déjà été étudiée par plusieurs auteurs :

Si, à pH acide, la formation de soufre est avancée (*équation 1*), en présence d'un excès de peroxyde et à pH > 3 (*équation 2*), la consommation théorique est de 4 moles de H₂O₂ par mole de H₂S (HOFFMANN, 1977).



D'après MILLERO *et al.* (1989), pour un pH compris entre 7,5 et 13, la vitesse d'oxydation entre H₂O₂ et H₂S peut se traduire par l'*équation 4* :

$$r_1 = -\frac{d[H_2S]}{dt} = k[H_2S]_{Tot}[H_2O_2] \quad (4)$$

Avec

$$\log k(L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}) = 12,04 - \frac{2641}{T(^{\circ}K)} - 0,186 \times pH \quad (5)$$

Cette équation confirme les valeurs déjà publiées par JOLLEY *et al.* (1984) et permet de calculer la constante de vitesse d'oxydation de H_2S par H_2O_2 , dans les conditions du lavage basique oxydant, à 20 °C :

$$k_{[H_2S]T[H_2O_2]}(pH9) = 22,39M^{-1} \cdot min^{-1} = 0,37M^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$k_{[H_2S]T[H_2O_2]}(pH11) = 9,56M^{-1} \cdot min^{-1} = 0,16M^{-1} \cdot s^{-1}$$

Malheureusement, le peroxyde d'hydrogène ne réagit pas uniquement avec les polluants piégés lors du lavage. En effet, la présence de métaux à l'état de traces et celle de carbonates, due à la dissolution du CO_2 de l'air, influencent fortement la réactivité de H_2O_2 .

La décomposition du peroxyde d'hydrogène, dans les conditions d'utilisation des industries papetières et textiles, proches de celles du lavage basique oxydant, a déjà fait l'objet de plusieurs travaux par différents auteurs. À pH supérieur à 8, la présence de métaux tels que le fer, le manganèse ou le cuivre à des concentrations variant de 100 $\mu g \cdot L^{-1}$ à quelques $mg \cdot L^{-1}$ provoque la décomposition du peroxyde. Chaque métal agit différemment et est fortement actif dans une zone de pH bien définie. À ces concentrations, d'après GALBACS et CSANYI, 1983 ainsi que COLODETTE *et al.*, 1988, la cinétique de décomposition en présence de métaux est maximale à pH 11,5 pour le fer, à pH 9,5 pour le manganèse et à pH 12 pour le cuivre.

Tableau 1 Résultats des travaux de COLODETTE *et al.*, 1988.

Table 1 Results from COLODETTE *et al.*, 1988.

Métal	[HO°] ($10^{14} mol \cdot L^{-1}$)	[HO ₂ °/O ₂ °] ($10^{14} mol \cdot L^{-1}$)
Aucun	9,4	1,4
Fer (18,8 $mg \cdot L^{-1}$)	1,2	0,2
Cuivre (0,7 $mg \cdot L^{-1}$)	34	8,9
Manganèse (0,3 $mg \cdot L^{-1}$)	3,4	0,1

COUPEAU *et al.*, 1995 rapportent que les mécanismes de décomposition de H_2O_2 par le manganèse n'incluent pas de mécanisme radicalaire contrairement au cuivre et au fer. On peut néanmoins déplorer que ces auteurs aient travaillé dans une eau tamponnée par un mélange de carbonates. Ces affirmations ne concordent pas parfaitement avec les résultats d'études précédentes. En effet, COLODETTE *et al.*, 1988 ont mesuré la concentration en radicaux libres HO° indirectement, en introduisant du benzène dans le mélange et en suivant l'hydroxylation lors de la réaction. Les phenols ainsi formés, étaient alors analysés

par chromatographie. L'analyse des radicaux HO₂[°]/O₂^{°-} était effectuée quant à elle, par résonance paramagnétique électronique (RPE). Les valeurs obtenues par les auteurs à pH 10,8, [H₂O₂] = 0,098 M et T = 50 °C sur 2 heures de manipulation, sont regroupées dans le *tableau 1*.

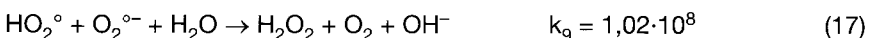
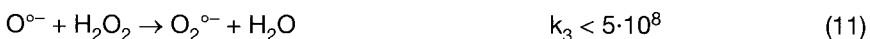
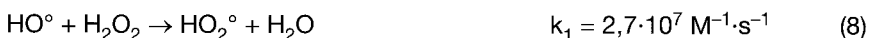
La majorité des réactions de décomposition se déroulerait à la surface des différents oxydes (COLODETTE *et al.*, 1988). De même, dans le cas d'un mélange biphasique, LIN et GUROL (1998) proposent un mécanisme de décomposition de H₂O₂ sur un oxyde de fer faisant intervenir une succession de réactions à la surface (*équations 6 à 11*). Les particules de l'oxyde de fer utilisé étaient sous la forme de Goethite (α-FeOOH), considérée par les auteurs comme étant la plus réactive des formes cristallines du fer (III) vis-à-vis de H₂O₂. Elle est, de plus, la forme la plus abondante dans la nature. Cette décomposition implique une phase d'adsorption à la surface puis une oxydation radicalaire du peroxyde adsorbé.

Ils supposent alors que la vitesse de diffusion des radicaux dans la solution est beaucoup moins importante que leur réactivité à la surface de l'oxyde. De ce fait, l'apparition de radicaux dans la solution serait négligeable. Par conséquent, ce mécanisme de décomposition de H₂O₂, ne produirait pas de radicaux libres mais semblerait uniquement moléculaire à l'intérieur du milieu réactionnel.

Si, en revanche, des radicaux libres diffusent dans la solution, l'initiation d'une réaction radicalaire implique alors une succession de réactions en solution qui dépendent de plusieurs paramètres, le premier étant la valeur du pH. En effet, CHRISTENSEN *et al.* (1982) ont étudié la décomposition radicalaire de H₂O₂ et démontrent que la vitesse de réaction entre HO[°] et H₂O₂ est fonction du pH et atteint un maximum vers un pH de 11,5, les deux entités ayant un caractère acide (*équations 12 et 13*).



Le mécanisme radicalaire de décomposition peut alors s'écrire (SERVANT-DUQUENOY, 1996) :



Si des carbonates sont présents dans le milieu réactionnel, le système se complique par la formation d'une nouvelle entité radicalaire $\text{CO}_3^{\circ-}/\text{HCO}_3^{\circ}$ susceptible de réagir avec H_2O_2 (équations 19 à 22) (DORE, 1989) :



Enfin, globalement, les espèces soufrées étant oxydées à la fois par H_2O_2 et par HO° . La vitesse d'oxydation de l'hydrogène sulfuré s'écrit :

$$r_2 = k_{[\text{H}_2\text{S}][\text{H}_2\text{O}_2]}[\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}[\text{H}_2\text{O}_2] + k_{[\text{HS}^-][\text{HO}^\circ]}([\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}])([\text{HO}^\circ]) \quad (22)$$

Dans cette équation, les constantes cinétiques $k_{[\text{HS}^-][\text{HO}^\circ]}$ et $k_{[\text{S}^{2-}][\text{HO}^\circ]}$ sont considérées identiques et proches de $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (HOIGNE et BADER, 1985). L'initiation d'un processus radicalaire se propageant dans la solution pourrait alors être avantageuse pour l'efficacité du procédé. Il faudrait cependant que l'action des radicaux vis-à-vis de HS^- , espèce majoritaire aux pH de travail, compense nettement leur effet sur la décomposition de H_2O_2 .

Pour s'en assurer, le calcul des rapports S_1 et S_2 est indispensable :

$$S_1 = \frac{k_{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}^\circ]}[\text{HO}^\circ][\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}}[\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{k_{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}^\circ]}[\text{HO}^\circ]}{k_{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}}[\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}}$$

$$S_2 = \frac{k_{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}[\text{H}_2\text{O}_2]}[\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}[\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}[\text{HO}^\circ]}[\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}[\text{HO}^\circ]} = \frac{k_{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}[\text{H}_2\text{O}_2]}[\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{Tot}}[\text{HO}^\circ]}[\text{HO}^\circ]}$$

Si $S_1 \ll 1$, la surconsommation de H_2O_2 due à l'action des radicaux libres sera négligeable par rapport à la consommation nécessaire à l'oxydation de H_2S . De même, si $S_2 \ll 1$, l'oxydation radicalaire de H_2S sera majoritaire par rapport à l'oxydation moléculaire par H_2O_2 . Dans ce cas, augmenter $[\text{HO}^\circ]$ aura une incidence directe et non négligeable sur la vitesse d'oxydation de H_2S et donc sur l'accélération du transfert de masse.

Pour connaître la concentration radicalaire et son influence sur, d'une part, la surconsommation en peroxyde d'hydrogène et, d'autre part, sur l'oxydation des composés soufrés, le rôle des catalyseurs de décomposition de H_2O_2 dans les conditions du lavage basique oxydant a été étudié. D'après la littérature, les facteurs de décomposition sont multiples et variés : nature et concentration des métaux dans l'eau de lavage, présence ou non de carbonates, valeur du pH, concentration en peroxyde d'hydrogène et présence de sulfures. Les effets de ces différents paramètres influent à la fois sur la production radicalaire et sur la décomposition du peroxyde. Le suivi de ces deux informations est donc indispensable à la connaissance du comportement de H_2O_2 dans les conditions industrielles du lavage basique oxydant. La solution de lavage étant renouvelée toutes les 24 heures, les manipulations se sont basées sur la même durée. Les résultats obtenus ont alors été expliqués grâce aux équations de la

littérature. Des prévisions sur les performances de H_2O_2 , en désodorisation physicochimique, en ont été déduites.

2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Principe de l'étude

La décomposition de H_2O_2 et la production de radicaux HO° ont été étudiées pour 4 métaux (fer, manganèse, cuivre et zinc) à des concentrations que l'on serait susceptible de retrouver dans une eau de réseau d'alimentation humaine.

Devant la multiplicité des paramètres et la complexité des interactions, un plan d'expériences factoriel a été utilisé. L'intérêt de cette démarche réside autant dans la limitation des expériences que dans l'utilisation de lois statistiques qui permettent une meilleure approche des résultats. Dans notre cas, le plan d'expériences comprend 20 manipulations, 16 sont nécessaires pour un plan d'expériences comprenant 5 paramètres à 2 niveaux, et 4 sont destinées à la détermination de l'erreur aléatoire. Les valeurs des 5 paramètres étudiés sont rassemblées dans le *tableau 2*.

Tableau 2 Paramètres du plan d'expériences et leurs valeurs.

Table 2 *Experimental design parameters and values.*

	Niveau - 1	Niveau + 1
pH	9	10,5
[H_2O_2]	1 g·L ⁻¹	5 g·L ⁻¹
[Métal]	20 µg·L ⁻¹	200 µg·L ⁻¹
[HS ⁻]	0 mg·L ⁻¹	2 mg·L ⁻¹
[CO ₃ ²⁻]	0	100 mg·L ⁻¹

Deux réponses ont donc été mesurées : la consommation de peroxyde d'hydrogène et la concentration de la solution en radicaux libres. L'exploitation statistique des résultats du plan d'expériences permet alors d'établir des relations empiriques entre les paramètres étudiés, éliminant ceux qui ne sont pas significatifs par rapport aux variations aléatoires.

2.2 Méthode

Les manipulations ont été menées pendant 24 heures en réacteur discontinu parfaitement agité. Pour éviter toute pollution, le réacteur n'était jamais ouvert au cours de l'expérience et les échantillonnages étaient effectués à l'aide d'un système de prélèvement par aspiration. Un échantillon était prélevé toutes les heures jusqu'à 8 heures puis un dernier point était réalisé à t = 24 heures.

Les réactifs $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , H_2O_2 33 %, Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$, NaOH , Na_2CO_3 et NaHCO_3 , étaient de qualité ultra pure. Toutes les solutions ont été préparées dans l'eau ultra pure (EUP), système millipore ($\rho > 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

2.3 Analyses

La mesure de la concentration de H_2O_2 a été effectuée par iodométrie. L'incertitude sur la mesure de peroxyde est comprise entre 3 % pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et 8 % pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour mesurer la concentration en radicaux HO° , il a été nécessaire d'introduire un traceur dans le mélange. La majorité des auteurs indiquent que l'oxydation de l'atrazine par les radicaux est due à l'espèce HO° avec la cinétique de réaction :

$$r_3 = k_{[\text{Atz}][\text{HO}^\circ]} [\text{Atz}] [\text{HO}^\circ] \quad (23)$$

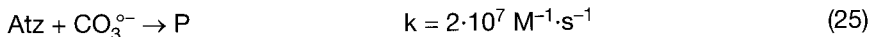
100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de ce pesticide ont été ajoutés dans la solution de départ.

En intégrant l'équation (23), on obtient :

$$\ln \frac{[\text{Atz}]_0}{[\text{Atz}]} = k [\text{HO}^\circ] t \quad (24)$$

Dans l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire et avec $k_{[\text{Atz}][\text{HO}^\circ]} = 2,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (DE LAAT *et al.*, 1997), le tracé de la droite $\ln \frac{[\text{Atz}]_0}{[\text{Atz}]} = f(t)$ permet de déterminer $[\text{HO}^\circ]$.

Il faut toutefois s'interroger sur la réaction des autres entités radicalaires ou oxydantes présentes dans le milieu. En effet, si la majorité des auteurs s'accorde à dire que les radicaux HO_2° et $\text{O}_2^{\circ-}$ sont peu actifs vis-à-vis de l'atrazine par rapport à HO° (DORE, 1989), qu'en est-il de $\text{HCO}_3^\circ / \text{CO}_3^{\circ-}$ et $\text{O}^{\circ-}$ (toutefois très minoritaire aux pH de travail). La littérature a pu nous fournir une constante de vitesse entre l'atrazine et $\text{CO}_3^{\circ-}$ (ROSS *et al.*, 1992) :



De plus, la chimie du peroxyde d'hydrogène en présence de métaux et à pH basique est encore mal connue. En effet, en présence de fer, la formation d'entités très oxydantes (Fe (IV), Fe (V) ou Fe (VI)) a été proposée (BIELSKY B.H.J., 1991 ; KOPPENOL et LIEBMAN, 1984). Ces composés ne sont stables qu'à des pH très basiques et pourraient intervenir dans l'évolution d'un mécanisme radicalaire (CABELLI, 1997) et, interférer sur la mesure indirecte de l'activité radicalaire avec l'atrazine. C'est pourquoi, en nous basant sur les résultats de COLODETTE *et al.*, 1988, nous faisons l'hypothèse que la décomposition de l'atrazine sera représentative d'une activité radicalaire en négligeant d'éventuelles réactions supplémentaires. La mesure de HO° par cette méthode doit donc être considérée comme une estimation. Les figures 1 et 2 représentent un exemple des résultats obtenus sur le suivi de la concentration en atrazine, lors de nos manipulations.

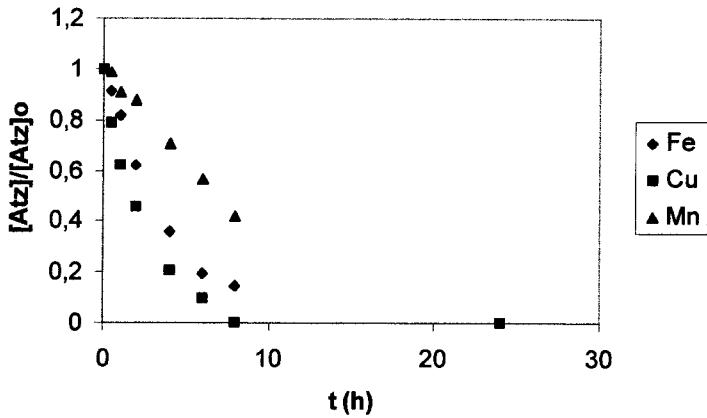


Figure 1 Courbes de décomposition de l'atrazine.
Atrazine decomposition curves.

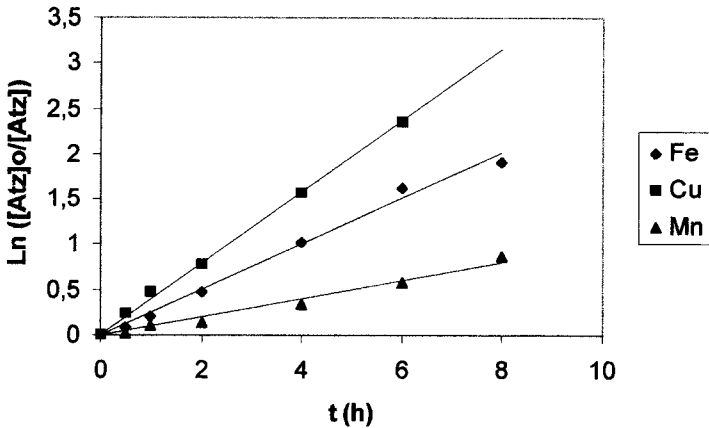


Figure 2 $\ln ([Atz]_0/[Atz]) = f(t)$.
 $\ln ([Atz]_0/[Atz]) = f(t)$.

Du fait de la forte concentration de peroxyde d'hydrogène, l'oxydation de l'atrazine ne pouvait pas être stoppée par ajout d'un réducteur dans le milieu pour des raisons d'interférences lors de l'analyse. Par conséquent, la réaction était stoppée par extraction sur résine C_{18} Sep-Pack WATERS. Les résines étaient alors rincées par de l'eau ultra-pure avant élution par du méthanol. Les échantillons étaient ensuite analysés par chromatographie liquide.

Caractéristiques de la chromatographie : $V_{inj} = 50 \mu L$, Colonne C_{18} SYMETRY WATERS, $l = 250$ mm, $D_{int} = 4,6$ mm, $DP = 5 \mu m$, éluant : 55 % eau ultra-pure / 45 % CH_3CN , débit = $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, détection UV à 220 nm.

L'incertitude sur la valeur de $[HO^\circ]$ atteint une valeur de 5 %.

Tableau 3 Séquences d'expériences et leurs réponses.**Table 3** Experiments sequences and responses.

Exp	Paramètres					Réponses Fe		Réponses Cu		Réponses Mn		Réponses Zn	
	pH	[M ⁿ⁺]	[S ²⁻]	[H ₂ O ₂]	[CO ₃ ²⁻]	[HO°] (10 ¹⁵ M)	Conso (g/24 h)	[HO°] (10 ¹⁵ M)	Conso (g/24 h)	[HO°] (10 ¹⁵ M)	Conso (g/24 h)	[HO°] (10 ¹⁵ M)	Conso (g/24 h)
1	-1	-1	-1	-1	1	0,83	0	8,41	0,43	0	0	0	0,26
2	1	-1	-1	-1	-1	7,26	0	9,21	0,2	7,9	0,13	7,1	0
3	-1	1	-1	-1	-1	0	0	30,6	0,21	0	0	0	0
4	1	1	-1	-1	1	5,5	0,22	9,24	0,5	12,9	3,56	6,2	0,18
5	-1	-1	1	-1	-1	0,55	0	1,88	0,09	0	0	0	0
6	1	-1	1	-1	1	7,94	0	9,29	0,44	12,5	0,3	9,6	0,38
7	-1	1	1	-1	1	0	0	5,45	0,2	0	0,08	2	0
8	1	1	1	-1	-1	7,5	0	8,58	0,28	6,4	2,92	6,8	0
9	-1	-1	-1	1	-1	0,89	0	2,86	0,34	0	0	2,1	0
10	1	-1	-1	1	1	27,7	0,8	45,4	1,52	42,4	0,86	44,9	1,13
11	-1	1	-1	1	1	0,9	0	4,81	0,17	0	0,51	2,5	0,34
12	1	1	-1	1	-1	31,4	1,45	36,58	0,93	39,4	1,27	36,1	0,2
13	-1	-1	1	1	1	2,2	0	7,31	0,78	0	0,54	2,4	0,26
14	1	-1	1	1	-1	37,4	0,24	40	0,78	31,8	0,59	46,8	0,17
15	-1	1	1	1	-1	1,74	0	4,08	0,52	0	0,34	0	0,09
16	1	1	1	1	1	40,3	0,83	42,5	1,25	36,9	1,19	38,6	0,37

3 - RÉSULTATS DISCUSSION

3.1 Résultats des plans d'expériences

Les manipulations et les résultats plans d'expériences sont résumés par le *tableau 3*.

Par exploitation statistique des résultats, on obtient les relations :

$$\text{Fer} : \text{Conso } H_2O_2(\text{gL}^{-1}/24 \text{ h}) = 0,22 + 0,22 \text{ pH} + 0,19 [H_2O_2] + 0,19 \text{ pH} [H_2O_2]$$

$$\text{Cuivre} : \text{Conso } H_2O_2(\text{gL}^{-1}/24 \text{ h}) = 0,45 + 0,19 \text{ pH} + 0,33 [H_2O_2]$$

$$\text{Manganèse} : \text{Conso } H_2O_2(\text{gL}^{-1}/24 \text{ h}) = 0,77 + 0,58 \text{ pH} + 0,47 [Mn^{2+}] + 0,42 \text{ pH} [Mn^{2+}] - 0,27 \text{ pH} [H_2O_2] - 0,3 [Mn^{2+}] [H_2O_2] - 0,33 \text{ pH} [Mn^{2+}] [H_2O_2]$$

Avec le Zinc, la consommation en H_2O_2 ne présentait pas de variations suffisantes pour obtenir une équation statistiquement représentative.

Pour la deuxième réponse (concentration en radicaux libres), en ne gardant que les facteurs fortement influents :

$$(\text{Fe}) : 10^{15} \cdot [HO^\circ] = 10,75 + 9,87 \text{ pH} + 7,06 [H_2O_2] + 6,52 \text{ pH} [H_2O_2]$$

$$(\text{Cu}) : 10^{15} \cdot [HO^\circ] = 16,63 + 8,46 \text{ pH} + 6,31 [H_2O_2] + 9,72 \text{ pH} [H_2O_2]$$

$$(\text{Mn}) : 10^{15} \cdot [HO^\circ] = 11,88 + 11,89 \text{ pH} + 6,93 [H_2O_2] + 6,93 \text{ pH} [H_2O_2]$$

$$(\text{Zn}) : 10^{15} \cdot [HO^\circ] = 12,8 + 11,69 \text{ pH} + 8,86 [H_2O_2] + 8,23 \text{ pH} [H_2O_2]$$

Le pH a été vérifié à la fin de chaque manipulations et n'a montré qu'une évolution de plus ou moins 0,2 unité. Or, étant donné le faible pouvoir tampon de la solution synthétique en l'absence de carbonates, le pH peut être considéré comme constant durant toute la manipulation.

L'analyse des sulfates dans la solution, par chromatographie ionique, nous a montré que la totalité des sulfures était oxydée en moins de 30 minutes. Cette information permet d'éliminer le rôle d'une probable précipitation de sulfures de métaux sur le mécanisme de production radicalaire ou de décomposition de H_2O_2 sur une période de 24 heures.

3.2 Discussion

Plusieurs observations peuvent être réalisées à partir de ces résultats :

- Pour les quatre métaux, la décomposition du peroxyde est toujours accompagnée d'une production radicalaire qui induit une concentration comprise entre 10^{-14} et $10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cependant, dans le cas du manganèse, les expériences 4 et 8 montrent que la décomposition de H_2O_2 maximale intervient à des concentrations de radicaux de l'ordre de $5 \cdot 10^{-15} \text{ M}$ et non aux concentrations maximales. Ceci rejoint les résultats déjà publiés par COUPEAU *et al.* (1995) indiquant que la décomposition de H_2O_2 , générée par le manganèse, n'impliquait pas de mécanisme radicalaire.

- La décomposition de peroxyde d'hydrogène et production de radicaux sont majoritairement importantes pour un pH élevé et une forte concentration en H_2O_2 .

• Les concentrations de fer et de cuivre ne présentent pas d'effet significatifs sur la décomposition de H₂O₂ contrairement au manganèse. La différence de concentration entre 20 et 200 µg·L⁻¹ n'est donc probablement pas suffisante pour accélérer la décomposition ou la production radicalaire de manière aussi marquée que le pH ou la concentration en peroxyde.

En se référant au mécanisme de LIN et GUROL (1998) pour l'action de FeOOH sur H₂O₂, la cinétique de décomposition par le fer est définie par :

$$r_4 = -k_{[H_2O_2][FeOOH]} [H_2O_2] [FeOOH] \tag{26}$$

Si la concentration de fer augmente de 20 à 200 µg·L⁻¹, avec la constante de vitesse publiée ($k_{[H_2O_2][FeOOH]} = 0,031 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à pH 7), la vitesse de dégradation de H₂O₂ n'augmenterait que de quelques dizaines de mg·L⁻¹ sur 24 heures, avec $[H_2O_2] = 0,147 \text{ M}$. Or dans ce cas, la variation de la vitesse de décomposition est noyée dans les variations aléatoires. Nous pouvons supposer qu'il en est de même avec le cuivre.

3.3 Rôle des métaux

La consommation de H₂O₂, exprimée en % du peroxyde initial, dans l'EUP et à pH 10,5 est inférieure à celle obtenue en présence de fer, de manganèse ou de cuivre (figure 3). La présence de ces métaux génère donc une dégradation du peroxyde d'hydrogène même si la cinétique n'est pas fonction de leur concentration (plans d'expériences pour Cu et Fe).

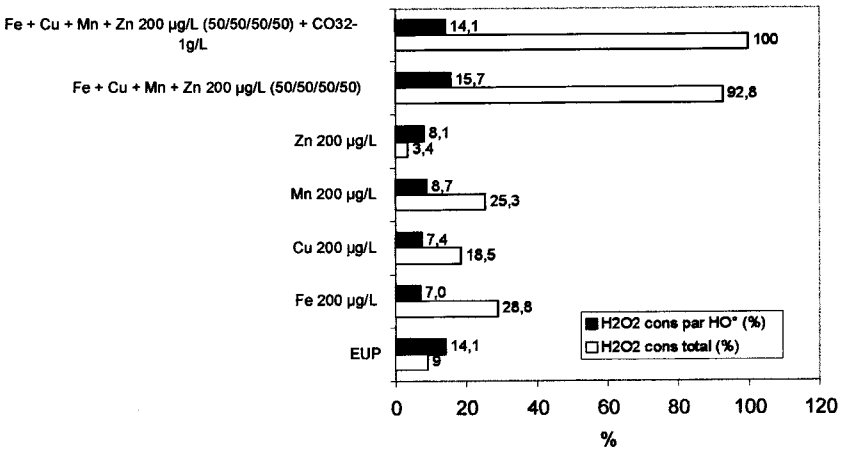


Figure 3 Consommation en H₂O₂ en 24 h — Comparaison avec la consommation théorique due à [HO·].

H₂O₂ consumption over a 24-hour period — Comparison with theoretical consumption to [HO·].

En admettant que la réaction de décomposition à la surface de l'oxyde est résumée par la réaction (26) et en supposant, contrairement à LIN et GUROL, que les radicaux diffusent dans la solution, en prenant en compte également la

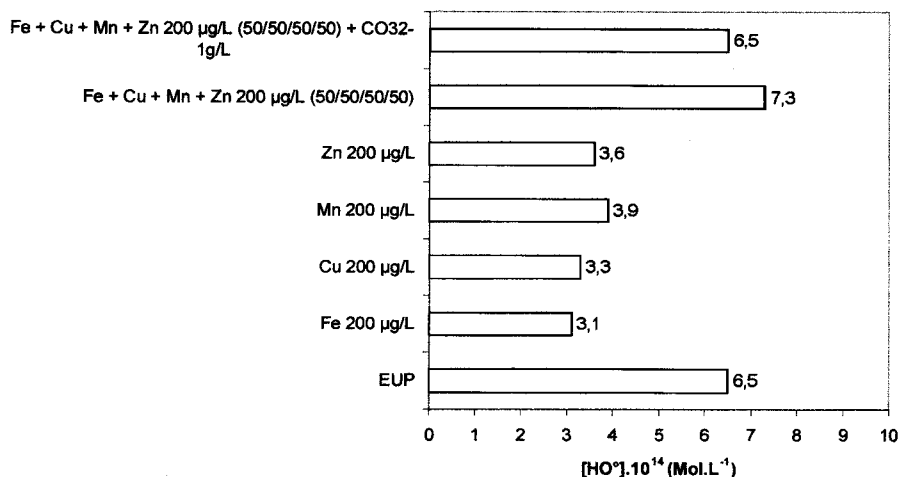


Figure 4 Concentration en radicaux libres dans le cas d'association de métaux.
Free radical concentration in the presence of metal associations.

fraction dissoute des métaux ($[M^{n+}]$), la cinétique de dégradation de H_2O_2 peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
 r_5 = & -k_{[Oxyde][H_2O_2]}[Oxyde][H_2O_2] - k_{[Mn^{n+}][H_2O_2]}[M^{n+}][H_2O_2] - k_1[HO^\bullet][H_2O_2] \\
 & - k_2[HO^\bullet][HO_2^-] - k_3[O^{\bullet-}][H_2O_2] - k_4[O^{\bullet-}][HO_2^-] - k_5[HO_2^\bullet][H_2O_2] \\
 & - k_6[O_2^{\bullet-}][H_2O_2] + k_7[HO^\bullet]^2 + k_8[HO_2^\bullet]^2 + k_9[HO_2^\bullet][O_2^{\bullet-}] + k_{10}[O_2^{\bullet-}]^2
 \end{aligned} \quad (27)$$

avec $[Métal]_{Tot} = [Oxyde] + [M^{n+}]$.

En négligeant les termes pour lesquels les espèces sont très minoritaires aux pH de travail et ceux dont les constantes cinétiques sont très faibles, l'équation (27) se transforme en :

$$\begin{aligned}
 r_6 = & -k_{[Oxyde][H_2O_2]}[Oxyde][H_2O_2] - k_{[Mn^{n+}][H_2O_2]}[M^{n+}][H_2O_2] - k_1[HO^\bullet][H_2O_2] \\
 = & -\left(k_{[Oxyde][H_2O_2]}[Oxyde] + k_{[Mn^{n+}][H_2O_2]}[M^{n+}] + k_1[HO^\bullet][H_2O_2]\right)
 \end{aligned} \quad (28)$$

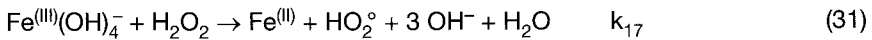
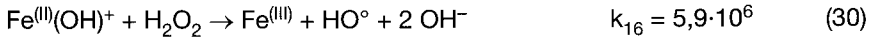
Grâce à la mesure de la concentration en radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel, il est possible d'estimer la consommation théorique de peroxyde d'hydrogène due à la réaction radicalaire impliquant HO^\bullet au sein de la solution (équation 8). Pour une durée de manipulation de 24 h, les différences entre consommations réelles et consommations radicalaires sont représentées sur la figure 3.

La consommation réelle est proche de la consommation calculée pour les manipulations qui impliquent le zinc et celles réalisées dans l'EUP. Ceci semble donc indiquer que la dégradation serait majoritairement radicalaire dans ces deux cas de figure, les radicaux étant formés par l'action d'impuretés appor-

tées avec les réactifs. En revanche, avec les autres métaux, la différence montre que la décomposition n'est pas majoritairement due à un mécanisme radicalaire entre H_2O_2 et HO° . Ce mécanisme ne représente que 20 à 30 % de la décomposition totale. L'activité des métaux est donc mise en avant et se vérifie dans le cas du manganèse (relation empirique avec $[Mn^{2+}]$ comme paramètre influent).

Cependant, le fait que la cinétique de décomposition de H_2O_2 ne soit pas fonction des concentrations de fer ou de cuivre amène à différencier le rôle de la fraction dissoute et de la fraction solide des métaux en solution. En effet, dans le cas de Cu et Fe, l'augmentation de $[Métal]_{Tot}$ de 20 à 200 $\mu g \cdot L^{-1}$ ne modifie pas celle de la fraction dissoute du fait de la saturation déjà atteinte aux pH de travail. Par conséquent, en supposant que $k_{[Mn^{2+}][H_2O_2]} [M^{n+}] \gg k_{[Oxyde][H_2O_2]} [Oxyde]$, la cinétique de décomposition du peroxyde ne semblera pas dépendre de $[Métal]_{Tot}$. Le rôle des métaux ne serait pas visible en augmentant leur concentration jusqu'à ce que $k_{[Oxyde][H_2O_2]} [Oxyde]$ devienne non négligeable par rapport à $k_{[Mn^{2+}][H_2O_2]} [M^{n+}]$.

En prenant l'exemple du fer, les espèces dissoutes majoritaires aux pH de travail sont $Fe^{(II)2+}$, $Fe^{(II)}(OH)^+$ et $Fe^{(III)}(OH)_4^-$. Les réactions entre les cations et H_2O_2 sont résumées par les équations suivantes (GALLARD, 1998) :



La concentration limite en fer dissous est fixée entre 10^{-10} M à pH 9 et 10^{-8} M à pH 10,5 mais k_{16} est suffisamment importante pour espérer une décomposition en accord avec les valeurs expérimentales. L'action de ces espèces expliquerait alors la différence entre consommation réelle et consommation radicalaire.

La figure 4 montre que, même si la décomposition du peroxyde d'hydrogène est plus importante en présence de métaux (figure 3), la concentration de radicaux diminue. Plusieurs hypothèses peuvent alors être avancées :

1. Les oxydes jouent un rôle d'inhibiteur vis-à-vis des radicaux libres comme l'avancent LIN et GUROL (1998) ;
2. Les oxydes adsorbent les initiateurs présents dans la solution ou ajoutés dans l'EUP avec les réactifs.
3. Des entités très oxydantes comme les ions ferrates ou $Cu(III)$ jouent le rôle de catalyseurs de décomposition et de pièges à radicaux comme le résument les équations suivantes (CABELLI, 1997) :



3.4 Cas d'un mélange de métaux

Afin de se situer dans les pires conditions d'utilisation du peroxyde, du point de vue de la décomposition, une manipulation a été effectuée dans le cas

d'un mélange des 4 métaux, à pH 10,5 et en présence de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CO_3^{2-} pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans ces conditions, proches de celles du lavage basique oxydant, la décomposition du peroxyde est considérablement accélérée (figures 3 et 4).

Le mélange de métaux ($50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ chaque) montre une synergie vis-à-vis de la dégradation du peroxyde. Les combinaisons de systèmes d'oxydoréduction permettent une accélération du processus soit à la surface des oxydes soit dans la solution. Ici aussi, même si l'activité radicalaire est supérieure à celles mesurées en présence des métaux seuls, la réaction radicalaire au sein de la solution est minoritaire par rapport aux réactions qui impliquent les métaux.

3.5 Rôle des carbonates

Au cours du lavage, la dissolution du CO_2 de l'air entraîne une accumulation des carbonates dans la solution. Par conséquent, afin de se rapprocher des conditions industrielles, la concentration de CO_3^{2-} a été augmentée.

L'apport de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbonates dans la solution augmente encore la décomposition de H_2O_2 . La formation de nouveaux complexes entre métaux et carbonates, rendant les cations plus disponibles vis-à-vis de H_2O_2 , pourrait être une cause de l'accélération de la décomposition. La figure 5 représente la dégradation du peroxyde dans les conditions précédentes avec ou sans carbonates.

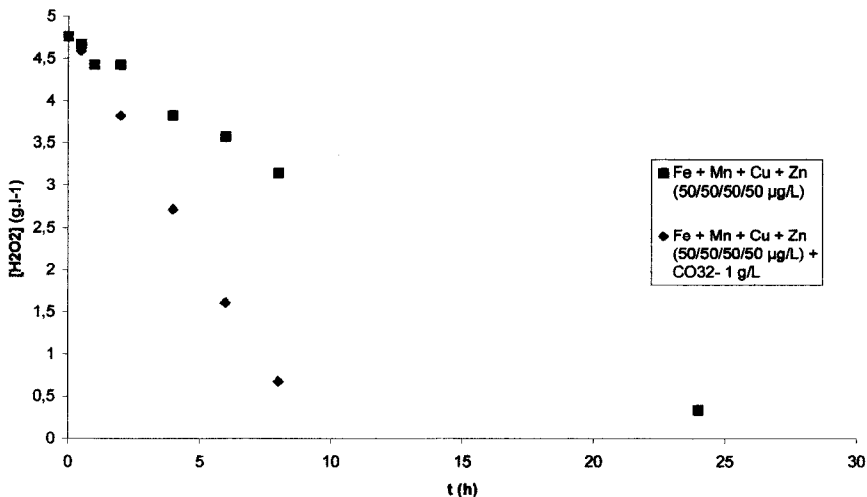


Figure 5 Influence de CO_3^{2-} sur la décomposition de H_2O_2 .
 $[\text{CO}_3^{2-}]$ influence on H_2O_2 decomposition.

3.6 Incidence de $[\text{HO}^\circ]$ sur l'efficacité du procédé

Pour déterminer si le taux de radicaux mesuré dans la solution, dans les conditions du lavage basique oxydant, est susceptible d'améliorer le traitement de désodorisation, malgré la décomposition du peroxyde, les rapports S_1 et S_2

ont été calculés. Ces deux rapports permettent de faire la distinction entre l'augmentation d'efficacité due aux radicaux libres et l'inconvénient de la surconsommation entraînée par les réactions en chaîne résumées par les équations (8) à (18).

Les calculs ont été réalisés pour $[H_2O_2] = 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (0,147 M), $[HO^\circ] = 10^{-13}$ M, avec les constantes $k_{[H_2O_2][HO^\circ]} = 2,7\cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{[H_2S][HO^\circ]} = 10^{10} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et $k_{[H_2S][H_2O_2]}$ calculé à partir de la relation (5) à pH 10,5 et $[H_2S]$ fixée à $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ soit $6,25\cdot 10^{-5}$ M.

On obtient alors $S_1 = 0,27$ et $S_2 = 27,9$. La valeur de S_1 indique que, dans des conditions d'utilisation et de concentration classiques sur une unité de désodorisation, la seule décomposition radicalaire de H_2O_2 représentera environ un quart de la consommation de peroxyde nécessaire à l'oxydation de H_2S . Cette consommation ne pourra être considérée comme négligeable par rapport à la consommation minimale nécessaire à l'oxydation de H_2S .

La valeur de S_2 montre que la réaction d'oxydation moléculaire de H_2S sera très majoritaire par rapport à l'oxydation radicalaire. Il faudrait donc produire 10 à 100 fois plus de radicaux pour espérer une accélération significative de l'oxydation de HS^- .

Or, dans les conditions d'utilisation normales, la production d'une concentration radicalaire de $10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ suppose une décomposition du peroxyde beaucoup trop importante pour la viabilité du procédé, qu'elle soit radicalaire ou non. Cette surconsommation n'autorise pas une production de radicaux libres supérieure. La dégradation de H_2O_2 sera donc un handicap important pour la désodorisation.

4 - CONCLUSION

La dégradation du peroxyde d'hydrogène est régie par plusieurs paramètres importants. Les conditions les plus défavorables à la stabilité de H_2O_2 sont un pH élevé, une forte concentration de peroxyde, un mélange de métaux communément présents dans une eau potable et la présence de carbonates. Ces conditions sont malheureusement celles que l'on retrouve lors du lavage basique oxydant en désodorisation.

D'après nos hypothèses de départ sur la méthode d'analyse des radicaux libres, la dégradation du peroxyde serait accompagnée d'une production radicalaire responsable de 20 à 30 % de la décomposition mesurée. Si l'analyse est faussée par des réactions parasites, la concentration radicalaire est donc surévaluée. Or, la concentration en HO° mesurée n'est pas indispensable au bon fonctionnement de la désodorisation, une concentration inférieure le serait donc encore moins.

On peut supposer que la décomposition de H_2O_2 à pH basique est le résultat à la fois de réactions à la surface des oxydes et de réactions avec la fraction dissoute des métaux introduits dans le mélange. Cette décomposition

serait due soit à des réactions de type Fenton soit à la formation d'autres entités très oxydantes comme Fe(IV), Fe(V), Cu(III)... Ces métaux joueraient alors, non seulement un rôle d'initiateur de mécanisme radicalaire, mais aussi celui d'inhibiteur.

Pour des raisons de viabilité économique, la surconsommation en oxydant doit être évitée. La production radicalaire et la décomposition engendrée par les métaux doit donc être stoppée. Cette étude nous a permis de définir les paramètres principaux qui génèrent cette surconsommation. La décomposition engendrée par les métaux est un inconvénient beaucoup plus important en comparaison du gain d'efficacité, vis-à-vis de l'oxydation de H_2S , par des radicaux libres vraisemblablement formés lors de cette décomposition. De ce fait l'emploi d'un stabilisant sera fortement recommandé. Ce stabilisant ne devra pas être uniquement un piège à radicaux mais devra inhiber l'action des catalyseurs de décomposition.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée avec le concours financier de Anjou recherche et de l'ADEME dans le cadre d'une thèse. Les auteurs tiennent à remercier le Dr D. Wolbert pour ses conseils dans l'élaboration et l'exploitation des plans d'expériences.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BIELSKY B.H.J., 1991. Studies of hypervalent iron. *Free Rad. Res. Comms.*, 12-13, 469-477.
- BONNIN C., 1991. Les sources de nuisances olfactives dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et leur traitement par lavage à l'eau chlorée en milieu basique. Th. Doct. Univ. Rennes 1. 725, 196 p.
- CABELLI D.E., 1997. The reactions of $HO_2^{\circ}/O_2^{\circ-}$ radicals in aqueous solution. In "Peroxyl Radicals", Z.B. Alfassi, John Wiley and Sons Ltd (Ed.), 407-437.
- CHRISTENSEN H., SEHESTED K., CORFITZEN H., 1982. Reaction of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. *J. Phys. Chem.*, 86, 1588-1590.
- COLODETTE J.L., ROTHENBERG S., DENCE C.W., 1988. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part I: Hydrogen peroxide stability in the absence of stabilizing systems. *J. Pulp. Paper Sci.*, 14 (6).
- COUPEAU S., TRINH T., VOILLOT C., D'AVENI A., 1995. Décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. *Rev ATIP*, 49 (6), 223-230.
- DE LAAT J., BERGER P., POINOT T., KAPPEL VEL LEITNER N., DORE M., 1997. Modeling the oxidation of atrazine by H_2O_2 /UV. Estimation of kinetic parameters. *Ozone Sc. Eng.*, 19, 395-408.
- DORE M., 1989. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Tec & Doc Lavoisier.
- GALBACS Z.M., CSANYI L.J., 1983. Alkali-induced decomposition of hydrogen per-

- oxide. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2353-2357.
- GALLARD H., 1998. Modélisation cinétique de la décomposition de H_2O_2 et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation $H_2O_2/Fe(II)$ et $H_2O_2/Fe(III)$. *Th. Doct. Univ. Poitiers*. 180 p.
- HOFFMANN M.R., 1977. Kinetics and mechanism of oxidation of hydrogen sulfide by hydrogen peroxide in acidic solution. *Environ. Sci. Technol.*, 11 (1), 61-66.
- HOIGNE et BADER, 1985. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III. *Water Res.*, 19 (8), 993-1004.
- JOLLEY R.A., FORSTER C.F., 1984. The kinetics of sulfide oxidation. *Env. Tech. Letters*, 6, 1-10.
- KOPPENOL W.H. et LIEBMAN J.F., 1984. The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO_2^+). *J. Phys. Chem.*, 88, 99-101.
- LAPLANCHE A, L'ESCOPE C., LEMASLE M., 1996. Identification et quantification des composés organo-chlorés volatils issus des tours de désodorisation utilisant des produits chlorés. ADEME, Angers. *Rapport scientifique*.
- LIN SHU-SUNG, GUROL MIRAT D., 1998. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environ. Sci. Technol*, 32, 1417-1423.
- MILLERO F.J, LEFERRIERE A, FERNANDEZ M., HUBINGER S., HERSEY J.P., 1989. Oxidation of H_2S with H_2O_2 in natural waters. *Environ. Sci. Technol*, 23, 209-213.
- ROSS A.B., BIELSKY B.H.J., BUXTON G.V., CABELLI D.E., GREENSTOCK C.L., HELMAN W.P., HUI R.E., NETA P., 1992. NIST Standard Reference Database, NDRL / NIST, NIST Standard Ref. Data, Gaithersburg, MD 20899 USA.
- SERVANT-DUQUENOY F., 1996. Influence des nitrates sur la photolyse et le traitement d'oxydation avancée H_2O_2/UV de matières organiques, *Th. Doct. Univ. Rennes 1*, 1437,180 p.