

Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$. Mécanismes réactionnels et modélisation



Hervé Gallard, Joseph de Laat* and Bernard Legube

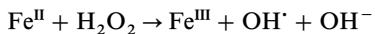
Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement (CNRS UPRES A 6008), ESIP, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France

Cette étude a eu pour but de modéliser la vitesse d'oxydation du fer ferreux et de composés organiques (atrazine, 1,2,4-trichlorobenzène) en solution aqueuse diluée par le système $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$. Les expériences ont été réalisées à 25 °C, à pH initial compris entre 1 et 8, et en présence d'un excès de fer ferreux ($[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 \geq 2 [\text{H}_2\text{O}_2]_0$). Les résultats obtenus à pH acide ($\text{pH} \leq 3$) ont permis de montrer que le modèle cinétique basé sur le mécanisme réactionnel de Barb *et al.*¹ (1951) décrit parfaitement la vitesse d'oxydation du fer ferreux et des composés organiques. L'application de ce modèle a permis de mesurer les valeurs des constantes cinétiques des radicaux hydroxyle sur l'atrazine (forme moléculaire: $k = 3,0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; forme protonée: $k = 1,2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et du 1,2,4-trichlorobenzène ($k = 6,2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Pour les expériences réalisées à $\text{pH} > 4$ et en absence d'oxygène dissous, les résultats ont montré que le modèle de Barb *et al.*¹ conduit à une surestimation de la vitesse d'oxydation des composés organiques. Ces résultats ont mis en évidence que la réaction de H_2O_2 sur Fe^{II} ne conduit pas directement à la libération de radicaux hydroxyle mais à la formation d'un intermédiaire qui peut soit libérer des radicaux hydroxyle et Fe^{III} (réaction favorisée à pH acide) soit former un autre intermédiaire qui peut réagir avec Fe^{II} pour donner Fe^{III} sans libération de radicaux hydroxyle.

Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$. Mechanisms and simulation. In this work, the kinetics of oxidation of Fe^{II} and of organic compounds (atrazine, 1,2,4-trichlorobenzene) in dilute aqueous solution by $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ have been investigated. Experiments were carried out at 25 °C, at initial pH between 1 and 8, and in the presence of an excess of Fe^{II} ($[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 \geq 2 [\text{H}_2\text{O}_2]_0$). Data obtained at $\text{pH} \leq 3$ showed that the rates of oxidation of Fe^{II} and of organic compounds were predicted well by a kinetic model based on the $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ mechanism proposed by Barb *et al.*¹ (1951). The following values were found for the kinetic rate constants for the reaction of OH^{\cdot} with atrazine (molecular form: $k = 3.0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; protonated form: $k = 1.2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and 1,2,4-trichlorobenzene ($k = 6.2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). At $\text{pH} > 4$ and in the absence of dissolved oxygen, the kinetic model was found to overestimate the rate of oxidation of both atrazine and 1,2,4-trichlorobenzene. These data suggest that the reaction of H_2O_2 with Fe^{II} probably goes through the formation of an intermediate. This intermediate leads to the formation of OH^{\cdot} radicals and Fe^{III} (major route under acidic pH) or leads to the formation of another intermediate which may react with Fe^{II} to produce Fe^{III} without formation of OH^{\cdot} .

Le système $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$, connu sous le terme de réactif de Fenton, a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau de l'étude du mécanisme réactionnel^{1,2} qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation de polluants organiques en milieux aqueux.³ Plus récemment, un certain nombre de travaux consacrés à la chimie de l'atmosphère et des milieux aquatiques (océans, eaux de surface) ont montré que les réactions de type Fenton peuvent aussi participer à l'oxydation de composés organiques et minéraux et avoir une influence sur le cycle du fer et sur les concentrations des espèces oxydantes (O_2 , H_2O_2 , OH^{\cdot} , etc.) dans les aérosols et dans les eaux naturelles.^{4,5}

A pH acide ($\text{pH} < 3$ à 4), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieux aqueux par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ est la suivante:



Les radicaux hydroxyle libérés dans le milieu réactionnel peuvent réagir avec les ions ferreux, le peroxyde d'hydrogène et les composés organiques. Les ions ferrique formés peuvent être hydrolysés et précipités ou conduire à une régénération de fer ferreux par des réactions secondaires avec le peroxyde d'hydrogène ou avec des entités radicalaires ($\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , R^{\cdot} , etc.). L'efficacité du système $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ pour l'oxydation de

composés organiques est optimale à pH acide ($\text{pH} \cong 3$) et la diminution de l'efficacité pour des pH supérieurs est généralement attribuée à la précipitation de fer ferreux.

Sur le plan cinétique, la vitesse de l'étape initiale du mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{II} augmente avec le pH car l'ion $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}]^+$ ($k = 5.9 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est beaucoup plus réactif que l'ion $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$ ($k = 63 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène.⁶ Compte tenu de cette différence importante de réactivité entre $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}]^+$ et $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$, une augmentation significative de la vitesse d'oxydation de composés organiques par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ peut être attendue lorsque le pH augmente et si le fer ferreux n'est pas en concentration limitante.

Cette étude a donc eu pour objectif d'examiner l'influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques en milieux aqueux très dilué par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$. Cet article présentera uniquement les résultats d'expériences d'oxydation réalisées avec des concentrations initiales en fer ferreux supérieures à la stoechiométrie ($[\text{Fe}^{\text{II}}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \geq 2$) de manière à négliger les réactions faisant intervenir les ions Fe^{III} .

Partie expérimentale

Préparation des solutions

Les solutions mères d'atrazine (produit Merck, pureté $\geq 98\%$), de 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) (Fluka 99%), de peroxyde

* Tel: (+33) 5 49 45 39 21; Fax: (+33) 5 49 45 37 68.

d'hydrogène (Fluka solution commerciale stabilisée à 30% massique), d'ions ferreux $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CarloErba 98%] ont été préparées dans l'eau ultra-pure (eau "MilliQ": $\text{COT} \leq 0,2 \text{ mg L}^{-1}$; $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Le perchlorate de sodium, l'acide perchlorique et la soude ont été utilisés pour fixer la force ionique et le pH des solutions. Toutes les solutions ont été préparées dans l'eau ultra-pure.

Conditions d'oxydation

Le montage expérimental est constitué d'un réacteur à double enveloppe opaque à la lumière, de volume utile égal à 2 L. L'oxydation a été réalisée à $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ grâce à une recirculation d'eau thermostatée dans l'enveloppe externe, en présence d'oxygène dissous ($[\text{O}_2] \cong 8,5 \text{ mg L}^{-1}, \cong 0,26 \text{ mmol L}^{-1}$) ou en absence d'oxygène dissous grâce à un dégazage de la solution par de l'azote ($[\text{O}_2] < 0,1 \text{ mg L}^{-1}, < 3 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$). Pour les expériences réalisées à $\text{pH} \geq 7$, cette concentration résiduelle en oxygène dissous contribue à l'oxydation instantanée de quelques micromoles de fer ferreux à pH neutre avant l'ajout de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, la concentration réelle $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0$ est dosée pour chaque expérience avant l'addition de peroxyde d'hydrogène et est utilisée comme valeur initiale dans le calcul.

Au temps $t = 0$, le peroxyde d'hydrogène est ajouté à la solution (volume: 1 L) contenant le sel de fer et (ou) le(s) composé(s) organique(s). L'injection de peroxyde d'hydrogène est réalisée, sous agitation intense, à l'aide d'une micropipette de précision (volume introduit: $\leq 10 \text{ mL}$). Une étude préliminaire a montré aucune influence de la procédure d'ajout des réactifs à pH acide et à pH neutre.

En cours de réaction, les prélèvements ont été effectués avec une micropipette préalablement étalonnée (3 mL). Pour l'étude cinétique de la vitesse d'oxydation des composés organiques, ces prélèvements ont été aussitôt mélangés à 1 mL de méthanol afin d'arrêter les réactions d'oxydation.⁷ Des expériences préliminaires ont montré une stabilité parfaite de la concentration en composé organique durant plusieurs heures en présence de fer ferreux, de peroxyde d'hydrogène et de méthanol.

Méthodes d'analyses

Les concentrations en peroxyde d'hydrogène dans les solutions mères ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) ont été dosées par iodométrie. Les concentrations en peroxyde d'hydrogène n'ont pas été mesurées en cours de réaction ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0$ à

$50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) en raison des interférences des ions ferreux ($[\text{Fe}^{\text{II}}] = 0 \text{ à } 100 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) sur le dosage par la méthode spectrophotométrique au titane.

Les analyses de fer ferreux ont été effectuées par la méthode spectrophotométrique à l'*o*-phénantroline (norme AFNOR NFT 90-017). Le coefficient d'extinction molaire du complexe est égal à $10\,300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Aux concentrations étudiées ($[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 \leq 100 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), il n'a pas été noté d'interférences du fer ferrique sur le dosage du fer ferreux.

Les composés organiques ont été analysés par chromatographie liquide haute performance (CLHP): colonne Resolve C18, 90 Å, 5 µm, $3,9 \times 150 \text{ mm}$; phase méthanol-eau 45: 55 ou 70: 30 selon les composés; débit $0,9 \text{ mL min}^{-1}$. La détection des composés organiques est réalisée à l'aide d'un détecteur UV calé à 210 nm ou à 220 nm. L'étalonnage a été réalisé à l'aide de solutions préparées dans un mélange méthanol-eau. Les limites de détection analytique (volume injecté 200 µL) sont de l'ordre de $0,02 \text{ µmol L}^{-1}$ pour l'atrazine et de $0,077 \text{ µmol L}^{-1}$ pour le 1,2,4-trichlorobenzène.

Modèle cinétique

A pH inférieur à 4 et en absence d'oxygène dissous, l'ensemble des auteurs s'accorde sur le mécanisme réactionnel général de Barb *et al.*¹ pour décrire le réactif de Fenton. Le tableau 1 présente les différentes réactions ainsi que les valeurs des constantes cinétiques.

En considérant les réactions présentées dans le tableau 1, les équations décrivant la variation de la concentration en fer ferreux et en composé organique en fonction du temps sont les suivantes:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Fe}^{\text{II}}]}{dt} = & -k_1[\text{Fe}^{\text{II}}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{Fe}^{\text{II}}][\text{OH}^-] \\ & - k_5[\text{Fe}^{\text{II}}][\text{HO}_2^\cdot] - k_9[\text{Fe}^{\text{II}}][\text{O}_2^{\cdot-}] \\ & + k_6[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{HO}_2^\cdot] + k_{10}[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{O}_2^{\cdot-}] \\ & + k_4[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{H}_2\text{O}_2] \end{aligned} \quad (1)$$

$$k_1 = k_{1a} \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]} + k_{1b} \frac{[\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}^+]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]} \quad (1')$$

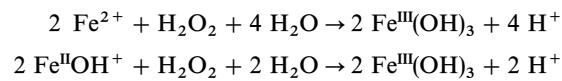
$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = -k_{\text{M}}[\text{M}][\text{OH}^\cdot] \quad (2)$$

En milieu non tamponné et à pH proche de la neutralité, l'hydrolyse du fer ferrique provoque une diminution du pH en

Tableau 1 Réactions prises en compte dans le modèle cinétique d'oxydation de composés organiques par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$

No	Réaction	Constante cinétique/ $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (sauf mention contraire)	Référence bibliographique
(1a)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{OH}^\cdot + \text{OH}^-$	63	notre étude
(1b)	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{OH}^\cdot + \text{OH}^-$	$5,9 \times 10^6$	6
(1c)	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}^+$	$\text{p}K_1 = 9,87$	8
(2)	$\text{Fe}^{\text{II}} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{OH}^-$	3×10^8	9
(3)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \times 10^7$	10
(4)	$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} + \text{HO}_2^\cdot + \text{H}^+$	$\leq 3 \times 10^{-3}$	étude en cours
(5)	$\text{Fe}^{\text{II}} + \text{HO}_2^\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \times 10^6$	11
(6)	$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{HO}_2^\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1×10^3	11
(7)	$\text{HO}_2^\cdot \rightleftharpoons \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+$	$\text{p}K_a = 4,8$	12
(8)	$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2^\cdot$	$1,58 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	
(9)	$\text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2^{\cdot-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{H}_2\text{O}_2$	1×10^{10}	
(10)	$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	1×10^7	11
(11)	$\text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	$1,5 \times 10^8$	11
(12)	$\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^7$	12
(13)	$\text{HO}_2^\cdot + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5$	12
(14)	$\text{OH}^\cdot + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$7,1 \times 10^9$	13
(15)	$\text{OH}^\cdot + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1×10^{10}	13
(M)	Oxydation de composés organiques: $\text{M} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{R}^\cdot$	$5,2 \times 10^9$	13
			notre étude

cours de réaction. En négligeant la consommation des radicaux hydroxyle par les composés organiques et par le peroxyde d'hydrogène et en considérant que le fer ferrique est présent seulement sous la forme d'hydroxydes ferriques pour des valeurs de pH proches de la neutralité, les équations globales d'oxydation du fer ferreux sont :



et l'évolution du pH en cours de réaction peut être décrite par

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = 4k_{1a}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$+ 2k_{1b}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}^+][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (3)$$

Les différentes équations donnant l'évolution du pH, de la concentration totale en Fe^{II} et en composé organique en fonction du temps ont été résolues par analyse numérique en utilisant la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 et en considérant l'état stationnaire pour les espèces radicalaires.

Résultats et Discussion

La première partie de cette étude a été consacrée à la cinétique d'oxydation du fer ferreux par le peroxyde d'hydrogène en absence de composé organique. La vitesse d'oxydation des deux composés organiques, l'atrazine et le 1,2,4-trichlorobenzène, par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ a ensuite été étudiée.

Vitesse d'oxydation du fer ferreux en absence de composé organique

Les résultats expérimentaux obtenus à $\text{pH} \leq 3,0$ et pour des forces ioniques comprises entre 10^{-3} et 10^{-1} mol L^{-1} (NaClO_4) et avec différentes concentrations initiales en fer ferreux (10 à $100 \mu\text{mol L}^{-1}$) et en peroxyde d'hydrogène (5 à $50 \mu\text{mol L}^{-1}$) ont été correctement modélisés en prenant une valeur de constante cinétique apparente d'oxydation du fer ferreux par le peroxyde d'hydrogène égale à $63 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 25°C (Fig. 1). En milieu perchlorate, cette valeur peut être assimilée à la constante cinétique de réaction entre l'ion Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène (k_{1a}). Pour des pH compris entre $1,0$ et $3,0$, le pH est resté inchangé en cours de réaction.

La concentration résiduelle en fer ferreux mesurée en fin de réaction est en accord avec la concentration théorique calculée par le modèle, qu'elles que soient les concentrations initiales en fer ferreux et en peroxyde d'hydrogène. Pour des rapports molaires $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \gg 2$, la stoechiométrie de réaction correspond à la consommation de deux moles de Fe^{II} par mole de peroxyde d'hydrogène. Pour des rapports molaires $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \approx 2$, la stoechiométrie est légèrement inférieure à deux moles de Fe^{II} par mole de H_2O_2 , en raison

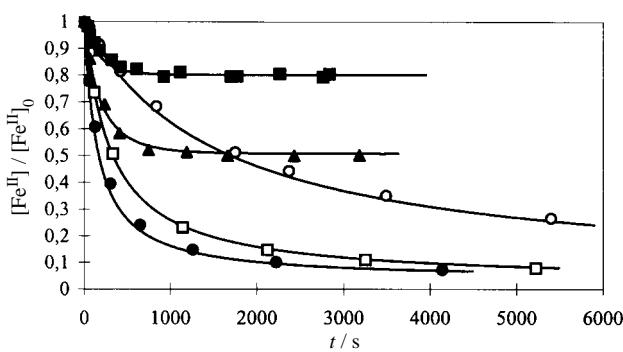


Fig. 1 Evolution des concentrations expérimentales (symboles) et théoriques (courbes) en fer ferreux en fonction du temps. ● $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$; □ $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \mu\text{mol L}^{-1}$; ○ $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$; ▲ $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$; ■ $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$

d'une consommation d'une partie du peroxyde d'hydrogène par les radicaux hydroxyle (réaction 3, tableau 1).

L'étude de la cinétique d'oxydation du fer ferreux en milieu perchlorique n'a montré aucune influence perceptible du pH dans le domaine de valeurs de pH compris entre $1,0$ et $3,0$ en accord avec la littérature et la chimie du fer dans ce domaine de pH.

L'étude de l'influence du pH a été complétée en réalisant des expériences en milieu plus basique (pH initial 7), en absence d'oxygène dissous, afin d'éviter une oxydation du fer ferreux par l'oxygène dissous. L'oxydation a été effectuée en milieu non tamponné et avec une force ionique fixée à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ par du perchlorate de sodium.

Les figures 2a et 2b présentent l'évolution du fer ferreux et du pH en fonction du temps. Les résultats obtenus ont permis de montrer que le modèle cinétique décrit parfaitement l'évolution de la concentration en fer ferreux en fonction du temps (Fig. 2a). La vitesse d'oxydation du fer ferreux est plus rapide à pH neutre qu'à pH acide car le peroxyde d'hydrogène réagit plus rapidement sur $\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}^+$ ($k_{1b} = 5,9 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que sur Fe^{2+} ($k_{1a} = 63 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

La diminution du pH en cours de réaction (Fig. 2b) qui résulte de l'hydrolyse du fer ferrique est également correctement décrite par le modèle. Cette diminution du pH dépend de la quantité totale de fer ferrique produit et du pH initial.

En conclusion, les résultats expérimentaux pour l'oxydation du fer ferreux par le peroxyde d'hydrogène en milieu perchlorate et en absence de composé organique sont en accord avec le modèle cinétique (tableau 1) et ont permis de valider les valeurs des différentes constantes cinétiques et des constantes d'hydrolyses utilisées dans le modèle.

Modélisation de la vitesse d'oxydation de micropolluants organiques

La modélisation de la vitesse d'oxydation de composés organiques par le système $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ a été réalisée en milieu

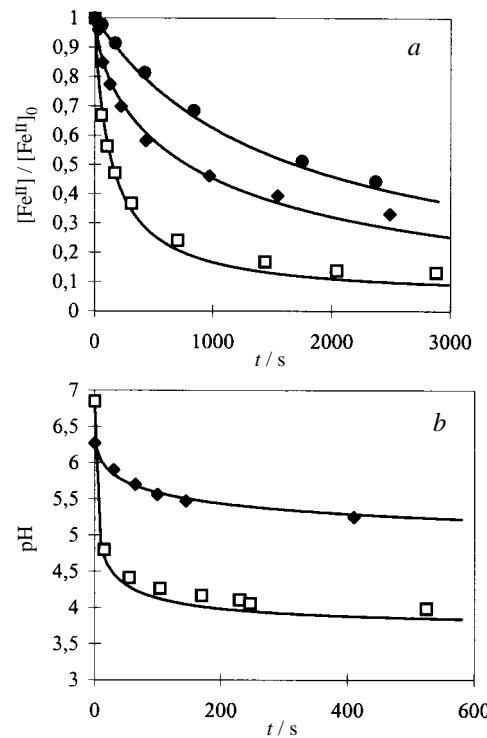


Fig. 2 Influence du pH initial (□ $\text{pH}_i = 6,85$; ● $\text{pH}_i = 6,27$; ● $\text{pH}_i = 3,0$) et des concentrations initiales en Fe^{II} et H_2O_2 (◆ et ●: $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$; □ $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$) sur la vitesse d'oxydation de Fe^{II} (symboles: résultats expérimentaux; trait plein: modélisation cinétique). a) Evolution de Fe^{II} . b) Evolution du pH

aqueux très dilué ($[M]_0 \cong 0,6$ à $2 \mu\text{mol L}^{-1}$) dans le but de limiter les réactions secondaires faisant intervenir les radicaux organiques (R' , RO_2') sur la vitesse d'oxydation du fer ferreux.

L'atrazine et le 1,2,4-trichlorobenzène ont été utilisés comme molécules organiques modèles car des expériences préliminaires ($[\text{Fe}^{II}]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \mu\text{mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3,0$) ont montré que les vitesses d'oxydation de ces deux composés n'étaient pas affectées par la présence d'oxygène dissous. Les résultats obtenus avec d'autres molécules organiques avaient en particulier montré que la vitesse d'oxydation de phénylurées (diuron et isoproturon) et d'un composé polyaromatique (naphthalène) était fortement augmentée en présence d'oxygène dissous et que le 2,5-dichloronitrobenzène était décomposé en milieu neutre en présence de fer ferreux.

Modélisation de la vitesse d'oxydation du 1,2,4-trichlorobenzène et de l'atrazine à $\text{pH} \leq 3$. L'influence du pH sur la vitesse d'oxydation de l'atrazine ($[\text{At}]_0 \approx 0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$) ou du trichlorobenzène ($[\text{TCB}]_0 \approx 1,4 \mu\text{mol L}^{-1}$) a été étudiée, en absence d'oxygène dissous, dans un domaine de valeurs de pH compris entre 1,0 et 3,0 avec des concentrations initiales en fer ferreux et en peroxyde d'hydrogène respectivement égales à $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ et $10 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Les figures 3a et 3b présentent quelques exemples de résultats expérimentaux concernant l'évolution de la concentration en composé organique en fonction du temps de réaction. Elles montrent que la vitesse de disparition du TCB n'est pas influencée par le pH entre 1,0 et 3,0 alors que la vitesse d'élimination de l'atrazine augmente lorsque le pH passe de 1,0 à 3,0, vraisemblablement en raison d'une différence de réactivité des radicaux hydroxyles vis-à-vis de la forme protonée et moléculaire de l'atrazine ($\text{pK}_a = 1,6$).

Les évolutions de la concentration en TCB et en atrazine observées sous différentes conditions expérimentales ont pu être correctement décrites par le modèle cinétique en prenant comme constantes cinétiques de réaction des radicaux

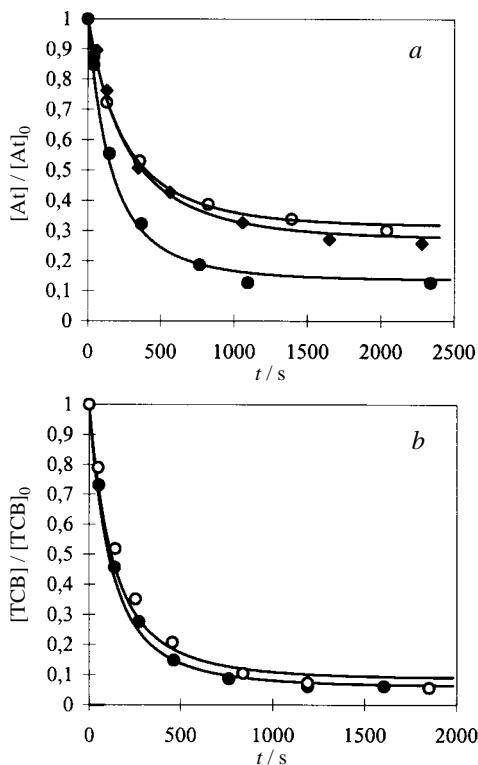


Fig. 3 Influence du pH (\circ pH = 1; \blacklozenge pH = 1,3; \bullet pH = 3,0) sur la vitesse d'oxydation de l'atrazine ($[\text{At}]_0 = 0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$) et du trichlorobenzène ($[\text{TCB}]_0 = 1,4 \mu\text{mol L}^{-1}$) par $\text{Fe}^{II}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($[\text{Fe}^{II}]_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$; symboles: points expérimentaux; trait plein: modélisation cinétique). *a* Evolution de l'atrazine. *b* Evolution du TCB

hydroxyle sur les composés organiques à 25°C les valeurs suivantes: 1,2,4-trichlorobenzène, $k_M = 6,2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; atrazine (forme protonée), $k_M = 1,2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; atrazine (forme moléculaire), $k_M = 3,0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En conclusion, entre pH 1,0 et 3,0 et en absence d'oxygène, le modèle cinétique décrit parfaitement l'évolution des concentrations en composés organiques et du fer ferreux en fonction du temps et qu'elles que soient les concentrations initiales en réactifs utilisées.

Modélisation de la vitesse d'oxydation du 1,2,4-trichlorobenzène et de l'atrazine à $\text{pH} \geq 3$. La cinétique d'oxydation du 1,2,4-trichlorobenzène et de l'atrazine a été étudiée pour des pH initiaux compris entre 3,0 et 8,0 et des concentrations initiales en fer ferreux et en peroxyde d'hydrogène respectivement égales à $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ et $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 4a et 4b).

Les résultats expérimentaux montrent que la vitesse d'oxydation des deux composés organiques diminue lorsque le pH initial de la solution augmente alors que le modèle cinétique prévoit une augmentation de la vitesse d'oxydation des composés organiques en raison d'une augmentation de la vitesse de production des radicaux hydroxyle. Par ailleurs, les expériences de cinétique compétitive réalisées en oxydant des solutions contenant à la fois l'atrazine et le trichlorobenzène ont montré que le rapport des constantes cinétiques $k_{\text{TCB}}/k_{\text{At}}$ ne varie pas avec le pH ($\text{pH}_i > 4,0$: $k_{\text{TCB}}/k_{\text{At}} = 2,07 \pm 0,05$, résultats non présentés). Ce rapport, qui correspond au rapport des constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyle sur ces deux composés ($k_{\text{TCB}} = 6,2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{At}} = 3,0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), indique que l'oxydation de l'atrazine et du trichlorobenzène à pH neutre résulte uniquement de réactions avec le radical hydroxyle.

Pour des valeurs de pH supérieures à 3,0, l'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés à l'aide du

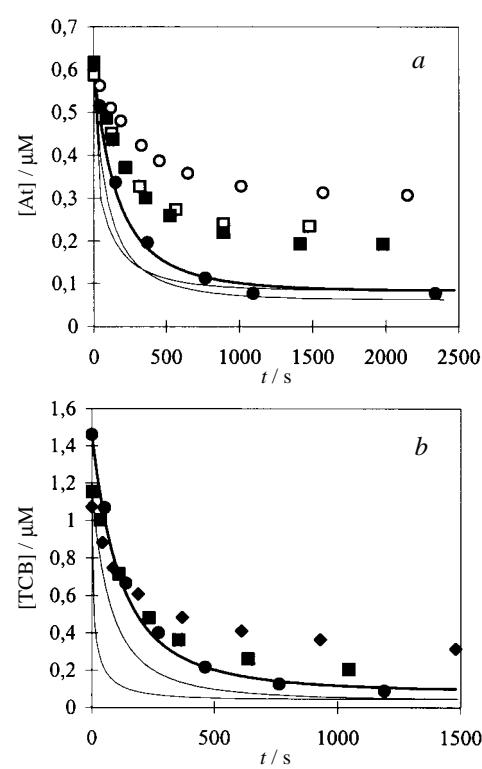


Fig. 4 Cinétique d'oxydation de l'atrazine et du TCB pour des $\text{pH}_i \geq 3,0$ (\bullet $\text{pH}_i = 3,0$; \blacksquare $\text{pH}_i = 5,0$; \square $\text{pH}_i = 6,0$; \circ $\text{pH}_i = 7,7$; \blacklozenge $\text{pH}_i = 8,0$; $[\text{Fe}^{II}]_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$; symboles: points expérimentaux; trait plein: modélisation cinétique). *a* Evolution de l'atrazine. *b* Evolution du TCB

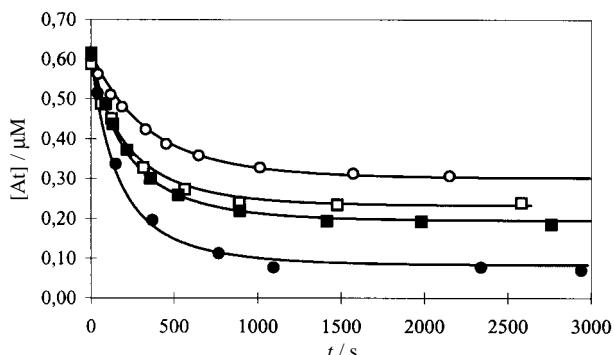


Fig. 5 Etude cinétique de l'oxydation de l'atrazine par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ à $\text{pH}_i \geq 3,0$ (● $\text{pH}_i = 3,0$; ■ $\text{pH}_i = 5,0$; □ $\text{pH}_i = 6,0$; ○ $\text{pH}_i = 7,7$; $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$; symboles: points expérimentaux; trait plein: modèle cinétique modifié)

modèle (Fig. 4) peut être expliqué soit par une production moins importante de radicaux hydroxyle à pH neutre qu'à pH acide, soit par une consommation plus rapide des radicaux hydroxyle par $\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}^+$ que par Fe^{2+} . Cette deuxième hypothèse a pu être écartée car des approches successives par modélisation ont montré que la constante cinétique de réaction des radicaux hydroxyle sur $\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}^+$ doit alors être au moins égale à $10^{14} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

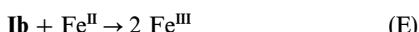
Les réactions faisant intervenir les radicaux $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ et les ions ferrique étant très négligeables dans les conditions expérimentales utilisées au cours de cette étude, la diminution de la vitesse d'oxydation des composés organiques qui est observée lorsque le pH augmente ne peut être expliquée que par une diminution de la vitesse de production des radicaux hydroxyle. Cette hypothèse indiquerait que la réaction du peroxyde d'hydrogène sur les ions ferreux (Fe^{2+} et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}^+$) ne conduirait pas directement à la formation de radicaux hydroxyle (réactions 1a et 1b, tableau 1) mais à la formation d'un intermédiaire noté **Ia**:



Cet intermédiaire se décomposerait très rapidement en milieu acide pour donner des radicaux hydroxyle selon la réaction:



Cet intermédiaire **Ia** pourrait aussi donner les réactions hypothétiques suivantes:



Ces réactions, qui joueraient un rôle plus important à $\text{pH} > 3$, permettraient d'expliquer la production moindre de radicaux

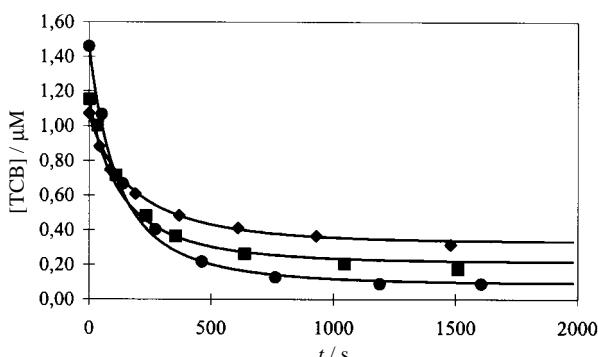


Fig. 6 Etude cinétique de l'oxydation du TCB par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ à $\text{pH}_i \geq 3,0$ (● $\text{pH}_i = 3,0$; ■ $\text{pH}_i = 5,0$; ◆ $\text{pH}_i = 8,0$; $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$; symboles: points expérimentaux; trait plein: modèle cinétique modifié)

hydroxyle et ne modifierait pas la stoechiométrie globale d'oxydation de Fe^{II} par H_2O_2 (2 moles de Fe^{II} oxydées par mole de H_2O_2 consommée). Parmi ces réactions secondaires, l'existence de la réaction C impliquerait qu'une augmentation de la concentration en ions ferreux conduirait même, à pH acide, à une diminution de la vitesse de production des radicaux hydroxyle (compétition entre les réactions B et C). La réaction C a été écartée car la diminution du rendement d'élimination de l'atrazine observée lors d'expériences réalisées avec des concentrations croissantes en Fe^{II} à pH 3 ($[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ à $50 \mu\text{mol L}^{-1}$) ne résulte uniquement que d'une consommation plus importante des radicaux hydroxyle par les ions ferreux (réaction 2, tableau 1) et pas d'une diminution de la concentration en radicaux hydroxyle par consommation de l'intermédiaire **Ia** par le fer ferreux selon la réaction C.

La formation d'intermédiaires réactionnels lors de l'oxydation de Fe^{II} par H_2O_2 a également été évoquée dans la littérature mais le mécanisme n'est pas encore parfaitement établi.^{2,14,15} Pour l'étape initiale, certains auteurs proposent la formation d'un complexe $[(\text{H}_2\text{O})_5^+\text{Fe}^{\text{II}}\text{OOH}, \text{H}_3\text{O}^+]$ par addition de H_2O_2 sur Fe^{II} , complexe qui se décomposera très rapidement en milieu acide pour libérer des radicaux hydroxyle. Par ailleurs, d'autres auteurs proposent la formation de l'ion ferryl comme espèce intermédiaire.¹⁵ L'oxydation des composés organiques est généralement attribuée à l'action du radical hydroxyle (présent à l'état libre ou lié à un intermédiaire) ou de l'ion ferryl. Les résultats obtenus au cours de cette étude ne permettent pas de préciser la nature des intermédiaires réactionnels (**Ia** et **Ib**). Cependant, les valeurs de constantes cinétiques obtenues par modélisation indiquent que le radical hydroxyle représente la principale espèce responsable de l'oxydation de l'atrazine et du trichlorobenzène dans les conditions expérimentales utilisées au cours de cette étude. La diminution de la vitesse d'oxydation des composés organiques à $\text{pH} > 4$ montre par ailleurs que les réactions entre Fe^{II} et H_2O_2 en milieu neutre conduisent à des espèces intermédiaires beaucoup moins réactives que le radical hydroxyle ou ne conduisent pas à une libération de radicaux hydroxyle.

En remplaçant la réaction 1 (tableau 1) par la réaction A (avec $k_A = k_1$) et en prenant en compte les réactions B, D et E, la modélisation a alors permis de décrire d'une manière convenable l'évolution de la concentration en composé organique (Fig. 5 et 6) et en ions ferreux ainsi que l'évolution du pH pour toutes les expériences réalisées au cours de cette étude. La simulation qui a été réalisée avec $k_A = k_1$ et avec $k_E > 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a conduit à un rapport de constantes cinétiques k_D/k_E égal à $2,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Il convient également de signaler que des expériences d'oxydation par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ réalisées en présence d'ions Fe^{III} (avec $[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 = [\text{Fe}^{\text{II}}]_0$) n'ont montré aucune influence de la présence de Fe^{III} sur la vitesse d'oxydation des composés organiques et des ions ferreux. Ces résultats indiquent que dans les conditions expérimentales utilisées au cours de cette étude ($[\text{Fe}^{\text{II}}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \geq 2$), les réactions secondaires faisant intervenir les ions ferriques jouent un rôle très négligeable. Les travaux actuellement en cours ont pour but d'étudier le mécanisme et la cinétique de réaction du peroxyde d'hydrogène sur le fer ferrique en présence et en absence de composé organique.

Conclusion

La modélisation de la vitesse d'oxydation de composés organiques (atrazine, trichlorobenzène) par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ réalisée en milieu aqueux très dilué, à différents pH (pH initial 1,0 à 8,0) et en présence d'un large excès de Fe^{II} a permis de

montrer que la réaction initiale de réaction du peroxyde d'hydrogène sur le fer ferreux ne conduirait pas directement à la formation de radicaux hydroxyle (réaction généralement adoptée par la plupart des auteurs) mais à la formation d'un intermédiaire réactionnel qui peut soit libérer des radicaux hydroxyle OH[·] (réaction favorisée pour des pH ≤ 3,0) soit donner des espèces non réactives vis-à-vis des composés organiques étudiés (pH neutre). Pour des rapports molaires [Fe^{II}]₀/[H₂O₂]₀ très supérieurs à 2, la stoechiométrie de la réaction globale entre les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène n'est pas influencée par le pH (2 moles de Fe^{II} oxydées par mole de H₂O₂ consommée).

Références

- 1 W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George and K. R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 462.
- 2 C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, 1975, **8**, 125.
- 3 A. Aguiar, F. Carbonnier, H. Paillard and B. Legube, *Wat. Supply*, **11**, 1993, 129; A. R. Bowers, P. Gadipati, W. W. Eckenfelder and R. M. Monsen, *Wat. Sci. Tech.*, 1989, **21**, 447; O. Koyama, Y. Kamagata and K. Nakamura, *Wat. Res.*, 1994, **28**, 895.
- 4 D. L. Sedlak and J. Hoigne, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 1898; T. E. Graedel, M. L. Mandich and C. J. Weschler, *J. Geophys Res.*, 1986, **91**, 5205.
- 5 W. L. Miller, W. D. King, J. Lin and D. R. Kester, *Mar. Chem.*, 1995, **50**, 63.
- 6 F. J. Millero and S. Sotolongo, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1989, **53**, 1867; J. W. Moffett and R. G. Zika, *Environ. Sci. Technol.*, 1987, **21**, 804.
- 7 S. M. Arnold, W. J. Hickey and R. F. Harris, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 2083.
- 8 W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 1981
- 9 L. M. Dorfman and G. E. Adams, *Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solution*, NSRDS-NBS Report No. 46, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1973.
- 10 G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, *J. Phys. Chem.*, 1988, **17**, 513.
- 11 J. D. Rush and B. H. J. Bielski, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 5062.
- 12 B. H. J. Bielski, *Photochem. Photobiol.*, 1978, **28**, 645.
- 13 K. Sehested, O. L. Rasmussen and H. J. Fricke, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 626.
- 14 S. Rahal and H. W. Richter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 3126; I. Yamazaki and L. H. Piette, *ibid.*, 1991, **113**, 7588; H.-C. Tung, C. Kang and D. T. Sawyer, *ibid.*, 1992, **114**, 3345.
- 15 C. Walling and K. Amarnath, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 1185.

Received 5th May 1997; Paper 7/08335A