Document generated on 07/17/2025 7:44 p.m.

Revue des sciences de l'eau
Journal of Water Science

Étude comparative des procédés d'oxydation avancée UV/chlore et UV/H_2O_2
Comparative study of the UV/chlorine and UV/H_2O_2 advanced oxidation processes

Joseph De Laat and Sophie Brachet

Volume 30, Number 1, 2017

URI: https://id.erudit.org/iderudit/1040062ar
DOI: https://doi.org/10.7202/1040062ar

See table of contents

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

1718-8598 (digital)

Explore this journal

Cite this article

De Laat, J. & Brachet, S. (2017). Étude comparative des procédés d'oxydation avancée UV/chlore et UV/H_2O_2. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, *30*(1), 41–46. https://doi.org/10.7202/1040062ar

Article abstract

The comparative study of the photodecomposition rates of chlorine (0.05-50 mM; pH = 4.5-11.5; 25°C) and of hydrogen peroxide (0.1-100 mM; pH < 8.5) in pure water has shown that the values of the overall quantum yield of photodecomposition of HOCl and ClO^- at 254 nm are almost identical (Φ = 1.0 ± 0.1) to that for H_2O_2 (Φ = 1.0) and do not vary with the initial concentration of chlorine or bicarbonate ions (0-10 mM; pH 8.5). The decomposition of chlorine is accompanied by a production of oxygen and chlorate. The study of the oxidation of benzoic acid (pH ≈ 8) showed that the degradation rates decrease in the following order: UV/chlorine > UV/H_2O_2 >> UV alone >> chlorination alone. High pressure liquid chromatography (HPLC) analyses have shown that oxidation of benzoic acid by the UV/chlorine advanced oxidation process (AOP) leads to more degradation by-products than by the UV/H_2O_2 AOP, because of the formation of chlorinated by-products by reactions involving chlorine and Cl•.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 2017

This document is protected by copyright law. Use of the services of Érudit (including reproduction) is subject to its terms and conditions, which can be viewed online.

https://apropos.erudit.org/en/users/policy-on-use/

érudit

This article is disseminated and preserved by Érudit.

Érudit is a non-profit inter-university consortium of the Université de Montréal, Université Laval, and the Université du Québec à Montréal. Its mission is to promote and disseminate research.

https://www.erudit.org/en/

RSE

ÉTUDE COMPARATIVE DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE UV/CHLORE ET UV/H_2O_2

Comparative study of the UV/chlorine and UV/H_2O_2 advanced oxidation processes

*Joseph DE LAAT*et Sophie BRACHET*

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP - UMR CNRS 7285), Université de Poitiers, École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 7 rue Marcel Doré, Bâtiment B16, TSA 41105, 86073 Poitiers Cedex 9, France

Reçu le 5 octobre 2016, accepté le 3 mars 2017

RÉSUMÉ

L'étude comparative des vitesses de photodécomposition du chlore (0,05-50 mM; pH = 4,5-11,5; 25 °C) et du peroxyde d'hydrogène (0,1-100 mM; pH < 8,5) dans l'eau pure a montré que les valeurs des rendements quantiques globaux de photodécomposition de HOCl et de ClO^- à 254 nm sont pratiquement identiques (Φ = 1,0 ± 0,1) à celui de H_2O_2 (Φ = 1,0) et ne varient pas avec la concentration initiale en chlore et en ions bicarbonate (0-10 mM; pH 8,5). La décomposition du chlore s'accompagne d'une production d'oxygène et de chlorate. L'étude de l'oxydation de l'acide benzoïque (pH ≈ 8) a montré que les vitesses décroissent dans l'ordre suivant : UV/chlore > UV/H_2O_2 >> UV seul >> chloration. Les analyses de chromatographie liquide haute pression (HPLC) ont montré que l'oxydation de l'acide benzoïque par le procédé UV/chlore conduit à plus de sous-produits de dégradation que par le procédé UV/H_2O_2 en raison de la formation de chlorophénols résultant de réactions initiées par le chlore et $Cl^\bullet$.

Mots-clés : Oxydation, chlore, ultraviolet, cinétique, chlorate, acide benzoïque, sous-produits, phénols.

ABSTRACT

The comparative study of the photodecomposition rates of chlorine (0.05-50 mM; pH = 4.5-11.5; 25°C) and of hydrogen peroxide (0.1-100 mM; pH < 8.5) in pure water has shown that the values of the overall quantum yield of photodecomposition of HOCl and ClO^- at 254 nm are almost identical (Φ = 1.0 ± 0.1) to that for H_2O_2 (Φ = 1.0) and do not vary with the initial concentration of chlorine or bicarbonate ions (0-10 mM; pH 8.5). The decomposition of chlorine is accompanied by a production of oxygen and chlorate. The study of the oxidation of benzoic acid (pH ≈ 8) showed that the degradation rates decrease in the following order: UV/chlorine > UV/H_2O_2 >> UV alone >> chlorination alone. High pressure liquid chromatography (HPLC) analyses have shown that oxidation of benzoic acid by the UV/chlorine advanced oxidation process (AOP) leads to more degradation by-products than by the UV/H_2O_2 AOP, because of the formation of chlorinated by-products by reactions involving chlorine and $Cl^\bullet$.

Key Words: Oxidation, chlorine, ultraviolet, kinetics, chlorate, benzoic acid, by-products, phenols.

*Auteur pour correspondance :
Téléphone : +33 (0)5 49 45 39 21
Courriel : joseph.de.laat@univ-poitiers.fr

1. INTRODUCTION

Les travaux de recherche menés au début des années 1970 ont montré que la photolyse du chlore (HOCl, ClO^-) sous irradiation UV conduit à la génération de radicaux hydroxyles ($HO^•$) et d'atomes de chlore ($Cl^•$) et d'oxygène comme photo-produits primaires et d'ions chlorure et chlorate comme produits finaux de photodécomposition du chlore. Dans les années 1980, quelques chercheurs ont démontré que des composés organiques non photolysables et non réactifs vis-à-vis du chlore peuvent être oxydés par une chloration sous irradiation UV. Ce n'est qu'à partir des années 2005-2010 que le procédé UV/chlore a été considéré comme un nouveau procédé d'oxydation avancée et que des travaux de recherche ont été réalisés en laboratoire et sur des unités pilotes en vue d'étudier l'efficacité de ce procédé vis-à-vis de la dégradation de micropolluants organiques (solvants chlorés, pesticides, polluants émergents, etc.). Ces travaux ont en particulier conduit à la réalisation d'essais en grandeur réelle sur des usines de production d'eau potable en vue d'éliminer des composés sapides (géosmine et 2-méthyl-isobornéol, Cornwall Water Purification Plant, Ontario, Canada) (WANG *et al.*, 2015) ainsi qu'à la réalisation de la première unité industrielle du procédé UV/chlore dans la filière de traitement tertiaire des eaux usées urbaines de la ville de Los Angeles (Terminal Island Water Reclamation Plant, Los Angeles, États-Unis) (AFLAKI *et al.*, 2015) en vue de produire de l'eau usée traitée pour les industriels et pour recharger des nappes d'eau souterraine. L'ensemble des travaux de recherche concernant les mécanismes et les cinétiques de photolyse du chlore et d'oxydation de composés organiques par le procédé UV/chlore a fait l'objet d'une synthèse bibliographique approfondie (DE LAAT et STEFAN, 2017).

Pour les applications en traitement des eaux, le procédé UV/chlore se trouve en concurrence directe avec le procédé UV/H_2O_2. Dans le cadre de cette étude, nous avons donc voulu comparer dans la première partie de notre étude les vitesses de décomposition du chlore et de H_2O_2 par irradiation UV à 254 nm et préciser l'influence de la concentration initiale en chlore sur la valeur du rendement quantique global de photodécomposition du chlore, car les données bibliographiques n'étaient pas concordantes. Dans une deuxième partie, nous avons réalisé des expériences d'oxydation d'un composé organique non réactif vis-à-vis du chlore et de H_2O_2 (acide benzoïque) dans le but principal d'illustrer les différences entre ces deux procédés d'oxydation sur la cinétique de réaction et sur la nature des sous-produits formés.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Réacteur photochimique

Les expériences de photolyse ont été réalisées à 25 ± 1 °C dans un réacteur photochimique en verre (volume utile = 1,8 ou 1,85 L) à double enveloppe équipé d'une lampe UV placée dans une gaine en quartz en position axiale dans le réacteur (épaisseur annulaire = 3,45 cm). Le mélange de la solution a été assuré par agitation magnétique et le pH des solutions maintenu constant en cours de réaction par injection de NaOH (1 ou 0,1 M) grâce à une régulation du pH. La lampe utilisée est une lampe à vapeur de mercure basse pression (Vilbert Lourmat T-6C, émission à 254 nm). Le flux photonique émis par la lampe qui a été régulièrement contrôlé par actinométrie chimique au peroxyde d'hydrogène est égal à (5,10 ± 0,25) x 10^{-6} $E \cdot s^{-1}$ soit (2,75 ± 0,14) x 10^{-6} $E \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ (puissance UV = 2,4 W).

2.2 Conditions expérimentales

Toutes les solutions aqueuses (V = 2 L) ont été préparées dans l'eau ultra-pure, juste avant utilisation, par dilution des solutions mères de réactifs de qualité analytique préparées dans l'eau ultra-pure. Un volume de 1,80 ou 1,85 L a été utilisé pour les expériences photochimiques et le volume restant a été utilisé comme témoin. La lampe UV a été mise en route (t = 0) après ajustement du pH à la valeur désirée et stabilisation de la température à 25 °C.

2.3 Méthodes analytiques

Les concentrations en chlore ou en peroxyde d'hydrogène ont été dosées par iodométrie (titrimétrie ou spectrophotométrie [ion triiodure] suivant la concentration). Les ions chlorate et les composés organiques ont été dosés respectivement par chromatographie ionique (chaine Dionex) ou par HPLC (chaine Waters) avec détection UV. Le pH et la teneur en oxygène dissous ont été suivis par un multimètre WTW.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Photodécomposition du chlore dans l'eau pure

Les expériences de cinétique de photolyse ont eu pour but de comparer les vitesses de décomposition du chlore (pH = 4,5-11,5; pK_a de HOCl = 7,5) et du peroxyde d'hydrogène (pH < 8,5; pK_a de H_2O_2 = 11,6) dans un même réacteur et de confirmer les

valeurs des rendements quantiques de photodécomposition de HOCl et de ClO^- à 254 nm. Les expériences effectuées en milieu très concentré (absorption totale des photons par le chlore ou par H_2O_2) ont montré que les vitesses de photodécomposition du chlore [(2,95 ± 0,15) x 10^{-6} M·s^{-1}] et de H_2O_2 [(2,75 ± 0,14) x 10^{-6} M·s^{-1}] sont pratiquement identiques (Figure 1a) et égales au flux photonique incident. Ces résultats démontrent que les rendements quantiques globaux de photodécomposition de HOCl et de ClO^- à 254 nm (Φ_{254nm} ≈ 1,0 ± 0,1) sont très proches de celui de H_2O_2 (Φ_{254nm} = 1). En milieu très dilué, la vitesse de photodécomposition du chlore dans l'eau pure n'est pas influencée d'une manière très significative par le pH (très légère augmentation entre pH 4,5 et 11,5 [Figure 1b]). L'exploitation des résultats cinétiques a permis de montrer que les valeurs des rendements quantiques de HOCl et de ClO^- sont du même ordre de grandeur (Φ_{254nm} ≈ 1,0 ± 0,1), démontrant ainsi que la concentration initiale en chlore (0-50 mM) n'a pas d'influence sur la valeur de Φ_{254nm}. L'étude cinétique a aussi montré que les valeurs des constantes cinétiques d'ordre 1 de photodécomposition du chlore [k_{app} = (1,42 ± 0,13) x 10^{-3} s^{-1}] sont environ 3,3 fois plus grandes que celle de H_2O_2 [k_{app} = (4,3 ± 0,2) x 10^{-4} s^{-1}]. Ceci est en accord avec les valeurs relatives des coefficients d'extinction molaire à 254 nm du chlore (HOCl : ε_{254nm} = 59 ± 1 M^{-1}·s^{-1}; ClO^- : ε_{254nm} = 66 ± 1 M^{-1}·s^{-1}) et de H_2O_2 (ε_{254nm} = 19 ± 1 M^{-1}·s^{-1}). En milieu très dilué, les doses UV nécessaires pour obtenir des rendements d'élimination de 50 % du chlore et de H_2O_2 dans l'eau sont respectivement de l'ordre de 14 000 et 46 000 J·m^{-2}. Ces valeurs sont très supérieures à la dose UV mise en œuvre pour la désinfection UV des eaux potables (400 J·m^{-2}). Enfin, d'autres résultats ont montré que la vitesse de photodécomposition du chlore n'est pas affectée par l'alcalinité de l'eau ([$NaHCO_3$] : 0-10 mM).

Les analyses d'oxygène dissous et d'ions chlorate réalisées en cours de photolyse ($[chlore]_0$ ≈ 1 mM; pH = 5-10) ont montré que la décomposition du chlore s'accompagne de la production de ClO_3^- et d'oxygène dissous avec des rendements molaires de formation qui sont respectivement de l'ordre de 0,14 mole de ClO_3^- et 0,22 mole de O_2 par mole de chlore photodécomposé à pH 7,5 (Figure 2) ainsi qu'à pH 5 et 10. L'ion chlorite n'a pas été détecté dans les solutions (<0,01 mol·mol^{-1}).

3.2 Oxydation de l'acide benzoïque

La dégradation d'un composé organique (RH) par le procédé UV/chlore peut résulter de plusieurs types de réactions (Figure 3) :

- Oxydation par les photo-produits primaires ($HO^•$ et $Cl^•$) de photolyse du chlore. $HO^•$ et $Cl^•$ peuvent conduire, par une série de réactions réversibles, à la formation d'autres espèces radicalaires ($HClOH^•$, $ClOH^{•-}$ et $Cl_2^{•-}$) qui sont généralement considérées comme étant beaucoup moins réactives que $HO^•$ et $Cl^•$ sur les composés organiques. La vitesse d'oxydation d'un composé RH pourra être ralentie en présence d'une concentration résiduelle trop forte en chlore et en présence de pièges à radicaux $\sum S_i$ (S_i = ions bicarbonate et carbonate, matière organique, etc.) qui réagissent avec $HO^•$ et $Cl^•$.
- Photolyse directe si le composé organique absorbe aux longueurs d'onde d'irradiation (λ_i) reçues par la solution aqueuse ($\varepsilon_{\lambda i}$ > 0) et si le rendement quantique de photolyse est non nul ($\Phi_{\lambda i}$ > 0).
- Réactions directes du chlore avec RH et les sous-produits d'oxydation de RH si ces composés sont suffisamment réactifs vis-à-vis du chlore.

Au cours de cette étude, les expériences d'oxydation ont été réalisées à pH compris entre 7 et 9 et l'acide benzoïque (pK_a = 4,2) se trouve alors sous forme d'ion benzoate. Les données bibliographiques indiquent que les valeurs des constantes cinétiques de réaction de $HO^•$, $Cl^•$ et de $Cl_2^{•-}$ sur l'ion benzoate sont respectivement de 5,9 x 10^9 (FANG *et al.*, 2014), 1,8 x 10^{10} et <1 x 10^6 M^{-1}·s^{-1} (MARTIRE *et al* ., 2001). Compte tenu de la très forte réactivité de $Cl^•$, FANG *et al.* (2014) ont montré par modélisation cinétique, que $Cl^•$ contribue d'une manière prépondérante à la dégradation de l'acide benzoïque par le procédé UV/chlore à pH 6 et 9.

En absence de données bibliographiques concernant la photolyse UV, les expériences de cinétique de photolyse de l'ion benzoate à 254 nm (5 à 100 µM; pH ≈ 8,5) ont conduit à une valeur de rendement quantique (Φ_{254nm}) égale à 0,004 (en prenant ε_{254nm} = 751 M^{-1}·s^{-1} pour l'ion benzoate). L'étude cinétique a aussi confirmé que la vitesse d'oxydation de l'acide benzoïque en milieu dilué (5 µM; pH 7 à 8) est plus rapide par UV/chlore que par UV/H_2O_2 et que la contribution de la photolyse directe à la dégradation de l'acide benzoïque par les procédés UV/chlore et UV/H_2O_2 est négligeable pour les conditions expérimentales employées au cours de cette étude.

Les analyses HPLC ont mis en évidence la formation de plusieurs sous-produits de photolyse, dont les acides 2-, 3- et 4-hydroxybenzoïque. L'oxydation de l'acide benzoïque par les procédés UV/chlore et UV/H_2O_2 conduit également à la formation d'acides 2-, 3- et 4-hydroxybenzoïque, par réaction des radicaux $HO^•$ sur le noyau aromatique ainsi que d'autres sous-produits qui n'ont pas fait l'objet d'une identification au cours de cette étude. La comparaison des chromatogrammes HPLC a aussi mis en évidence la formation de nombreux sous-produits (dont vraisemblablement des chlorophénols) qui ont également été détectés dans des solutions d'acides 2-, 3- et 4-hydroxybenzoïque chlorées à l'obscurité. Les chlorophénols peuvent être formés par le chlore qui réagit rapidement sur les composés phénoliques et par des réactions faisant intervenir $Cl^•$ (Figure 4) mais la vérification de cette dernière hypothèse nécessite des études complémentaires afin de préciser la

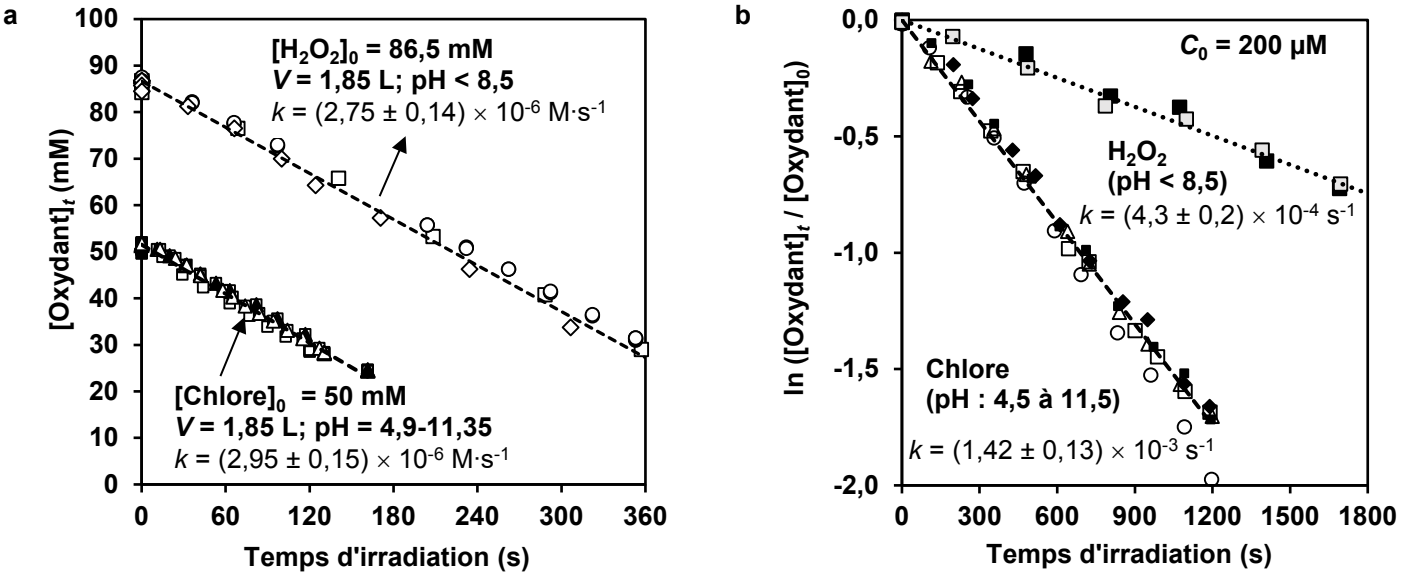

Figure 1. **Comparaison des vitesses de photodécomposition du chlore et de H_2O_2 : a) en milieu concentré (cinétique d'ordre 0) et b) en milieu dilué (cinétique d'ordre 1).**
Comparison of photodecomposition rates of chlorine and of H_2O_2 obtained from a) concentrated solutions (zero-order kinetics) and b) dilute solutions of oxidants (first-order kinetics).

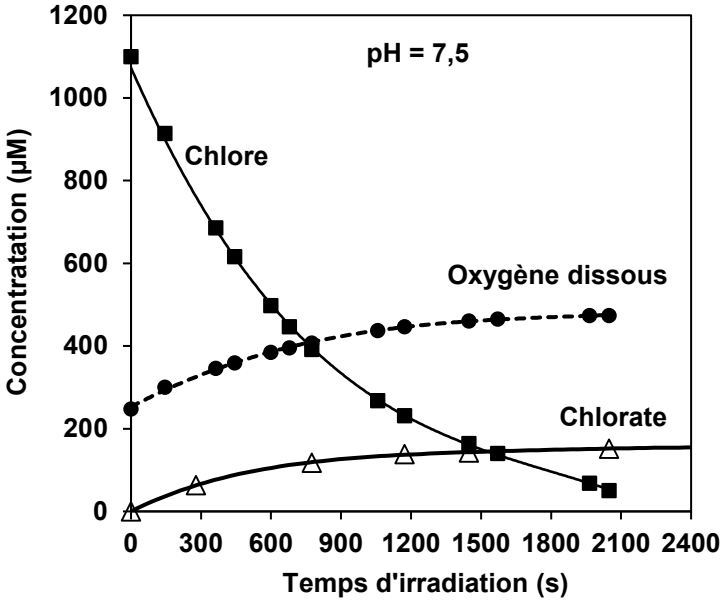

Figure 2. **Évolution des concentrations en oxygène dissous et en ions chlorate lors de la photodécomposition du chlore.**
Change in the concentrations of dissolved oxygen and of chlorate ion during the photodecomposition of chlorine.

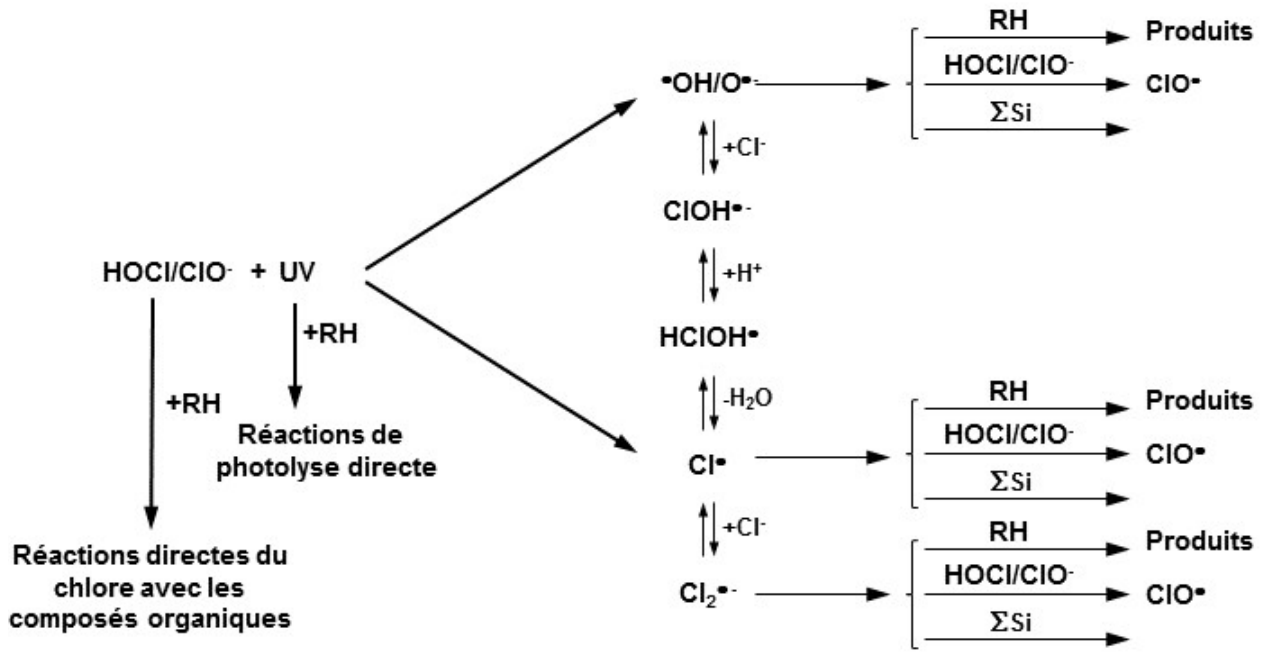

Figure 3. **Voies d'oxydation d'un composé organique RH par le procédé UV/chlore.**
Degradation pathways of an organic compound (RH) by the UV/chlorine process.

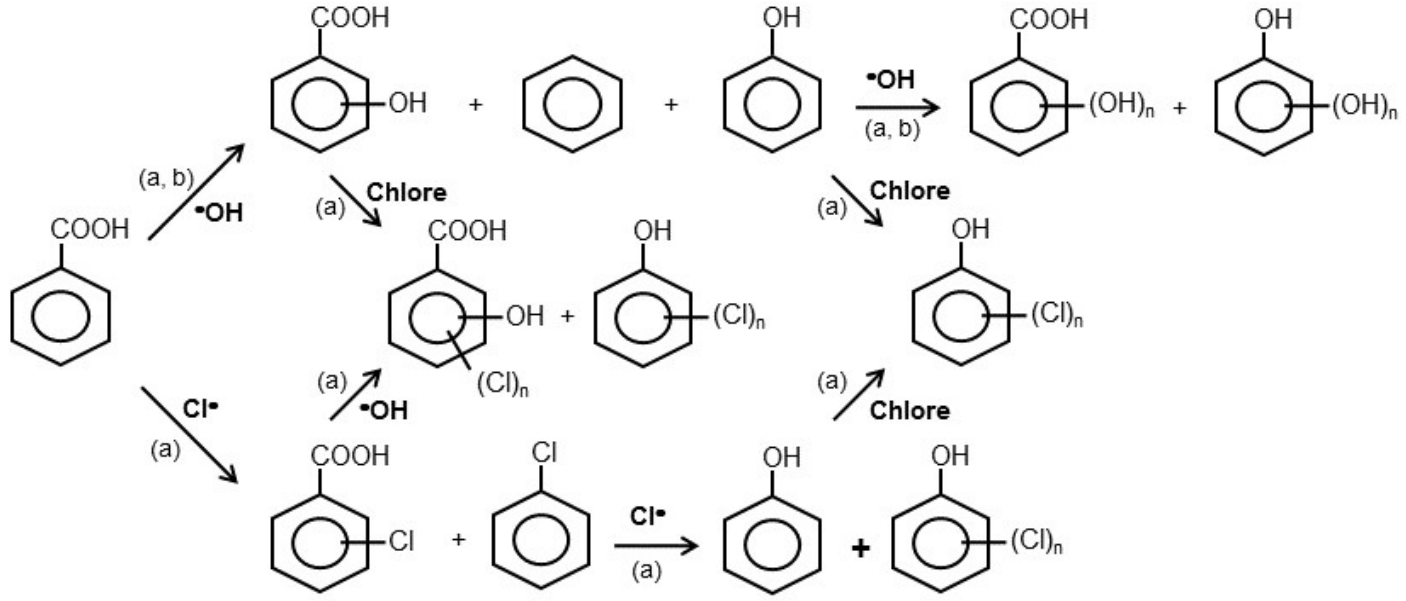

Figure 4. **Schéma simplifié montrant la formation des premiers sous-produits de dégradation de l'acide benzoïque par les procédés UV/chlore (a) et UV/H_2O_2 (b).**
Simplified oxidation scheme showing the formation of the primary oxidation by-products of benzoic acid by UV/chlorine (a) and UV/H_2O_2 (b) advanced oxidation processes.

réactivité de $Cl^{\bullet}$ (voire de $ClO^{\bullet}$) sur les composés organiques (constantes cinétiques et sous-produits de réaction).

4. CONCLUSION

La comparaison des procédés d'oxydation avancée UV/chlore et UV/H_2O_2 (irradiation UV à 254 nm) a montré que la photodécomposition du chlore en milieu dilué est plus rapide que celle de H_2O_2 et conduit à la formation de chlorate (environ 0,15 mol·mol^{-1} de chlore décomposé). Les résultats obtenus ont permis d'illustrer que l'oxydation de l'acide benzoïque par le procédé UV/chlore conduit à plus de sous-produits de dégradation que le procédé UV/H_2O_2 et en particulier à la formation de sous-produits organochlorés résultant de réactions initiées par le chlore libre et par $Cl^{\bullet}$. Des études complémentaires sont nécessaires afin de préciser les mécanismes réactionnels et en particulier les réactions secondaires initiées par $Cl^{\bullet}$, $Cl_2^{\bullet-}$ et $ClO^{\bullet}$.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFLAKI R., S. HAMMONND, S. TAG OH, D. HOKANSON, S. TRUSSELL et A. BAZZI (2015). Scaling-up step-by-step and AOP investment decision. *P. Water Environ. Fed.*, pp. 9-21.

DE LAAT J. et M.I. STEFAN (2017). UV/Chlorine process. Dans : *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*. STEFAN M.I. (Éditeur). IWA Publishing, Londres, Royaume-Uni, Chap. 9 (sous presse).

FANG J., Y. FU et C. SHANG (2014). The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/Free Chlorine System. *Environ. Sci. Technol.*, 48 (3), 1859-1868.

MARTIRE D.O., J.A. ROSSO, S. BERTOLOTTI, G.C. LE ROUX, A.M. BRAUN et M.C. GONZALEZ (2001). Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and $Cl_2^{\bullet-}$ radical anions in aqueous solutions. II. Toluene, benzoic acid and chlorobenzene. *J. Phys. Chem. A*, 105 (22), 5385-5392.

WANG D, J.R. BOLTON, S.A. ANDREWS et R. HOFMANN (2015). UV/chlorine control of drinking water taste and odour at pilot and full-scale. *Chemosphere*, 136, 239-244.