Document généré le 24 avr. 2024 12:16

Revue des sciences de l'eau
Journal of Water Science

Étude comparative de la vitesse de décomposition de H2O2 et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H2O2, Cu(II)/H2O2 et Fe(III)/Cu(II)/H2O2

Comparative study of the rate of decomposition of H2O2 and of atrazine by Fe(III)/H2O2, Cu(II)/H2O2, Fe(III)/Cu(II)/H2O2

H. Gallard, J. De Laat et B. Legube

Volume 12, numéro 4, 1999

URI : https://id.erudit.org/iderudit/705374ar
DOI : https://doi.org/10.7202/705374ar

Aller au sommaire du numéro

Éditeur(s)

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

ISSN

0992-7158 (imprimé)
1718-8598 (numérique)

Découvrir la revue

Citer cet article

Gallard, H., De Laat, J. & Legube, B. (1999). Étude comparative de la vitesse de décomposition de H2O2 et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H2O2, Cu(II)/H2O2 et Fe(III)/Cu(II)/H2O2. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, *12*(4), 713–728. https://doi.org/10.7202/705374ar

Résumé de l'article

Cette étude a eu pour objectif de comparer les vitesses de décomposition du peroxyde d'hydrogène et d'oxydation de l'atrazine par les systèmes catalytiques Fe(III)/H_2O_2, Cu(II)/H_2O_2, et Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2. Les expériences ont été réalisées à pH 3,0, à une température de 25,0 (± 0,2) °C, en milieu perchlorate, en présence et en absence d'oxygène dissous. L'étude comparative a confirmé que les vitesses de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de l'atrazine sont beaucoup plus lentes en présence de Cu(II) qu'en présence de Fe(III) et l'addition de Cu(II) augmente l'efficacité du système Fe(III)/H_2O_2. Pour nos conditions expérimentales ([composé organique]$_o$ < 1 µM) les expériences de cinétique compétitive, réalisées avec des solutions aqueuses contenant trois composés organiques (atrazine, 1,2,4-trichlorobenzène, 2,5-dichloronitrobenzène), ont montré que le radical hydroxyle représente la principale espèce responsable de l'oxydation des composés organiques. Les résultats ont également mis en évidence la formation très rapide d'un composé entre Cu(II) et H_2O_2 (étude spectrophotométrique) et ont montré l'importance de la concentration en oxygène dissous sur les vitesses globales de décomposition de H_2O_2 et de l'atrazine par les systèmes Cu(II)/H_2O_2 et Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 1999

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter en ligne.

https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/

Cet article est diffusé et préservé par Érudit.

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche.

https://www.erudit.org/fr/

REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, Rev. Sci. Eau 12/4(1999) 713-728

Étude comparative de la vitesse de décomposition de H_2O_2 et de l'atrazine par les systèmes $Fe(III)/H_2O_2$, $Cu(II)/H_2O_2$ et $Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2$

Comparative study of the rate of decomposition of H_2O_2 and of atrazine by $Fe(III)/H_2O_2$, $Cu(II)/H_2O_2$, $Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2$

H. GALLARD, J. DE LAAT * et B. LEGUBE

Reçu le 13 novembre 1998, accepté le 10 juillet 1999**

SUMMARY

Toxic and refractory organic pollutants in industrial wastewater can be degraded by advanced oxidation processes (AOPs) alone, or in combination with physico-chemical and biological processes. Of these oxidation methods, Fenton's reagent ($Fe(II)/H_2O_2$) and Fenton-like reagents ($Fe(III)/H_2O_2$, M^{n+} or M^{n+1}/H_2O_2) are effective oxidants of large variety of organic pollutants.

The mechanism of decomposition of H_2O_2 and of oxidation of organic solutes by Fenton's and Fenton-like reactions has been the subject of numerous studies. However, there are still many uncertainties as to the nature of the oxidant species formed and the rate constants of elementary reactions (*table 1*).

Our recent studies carried out in $HClO_4/NaClO_4$ solutions and in the presence of very low concentrations of organic solutes (atrazine, 1,2,4-trichlorobenzene; concentration < 3 µM) have shown that the reaction of Fe(II) with H_2O_2 leads to the formation of two intermediates and that the overall initiation step (reaction 1, *table 1*) at pH < 3.5 leads to the formation of OH radical (Gallard *et al.*, 1998a). Other work with different organic compounds and higher concentrations of organic solutes indicates that the intermediates (Fe(II)-hydroperoxy complexes, ferrous ion) might also oxidize organic compounds. Ferric ion can also catalyze the decomposition of H_2O_2. The mechanism is initiated by the formation of two Fe(III)-peroxy complexes at pH < 3.5 (reaction 2a, *table 1*) followed by their slow decomposition into Fe(II) and $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet -}$ (reaction 2b, *table 1*) (Gallard *et al.*, 1999; De Laat and Gallard, 1999; Gallard and De Laat, 2000).

Laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement, UPRESA CNRS 6008, École supérieure d'ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France.

* Correspondance. E-mail : joseph.delaat@esip.univ-poitiers.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 novembre 2000.

The formation of intermediates (complexes, cupryl ion) has also been postulated for the catalytic decomposition of H_2O_2 by Cu(II). Depending on the experimental conditions (nature and concentrations of organic solutes, pH...), the degradation of organic compounds might be attributed to the hydroxyl radical (reaction 1, *table 1*) or to other species like the cupryl ion (Cu(III)). Production of Cu(III) by reaction of $OH^{\bullet}$ with Cu(II) has also been demonstrated by pulse radiolysis experiments. Kinetic data indicate that the rate of decomposition of H_2O_2 and the rate of oxidation of organic compounds are faster with Fe(III)/H_2O_2 than with Cu(II)/H_2O_2 and that Cu(II) can improve the efficiency of the Fe(III)/H_2O_2 process.

The present study has been undertaken in order to compare the rates of decomposition of H_2O_2 and the rates of oxidation of atrazine by Fe(III)/H_2O_2, Cu(II)/H_2O_2 and Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2 under identical conditions. These conditions (pH 3.0, I = 0.1 M, $[\text{Atrazine}]_0 < 1$ µM) were the same as those used in previous studies of the Fe(II)/H_2O_2 and Fe(III)/H_2O_2 systems.

Experiments were carried out in MilliQ water, in the dark, at 25.0 (± 0.2)°C, pH 3.0, ionic strength (I) of 0.1 M, in the presence and in the absence of dissolved oxygen. pH and I were adjusted with perchloric acid and sodium perchlorate. The concentrations of hydrogen peroxide ($[H_2O_2]_0 \leq 10$ mM) and of atrazine ($[\text{atrazine}]_0 \leq 1$ µM) were determined iodometrically and by HPLC, respectively.

In the absence of organic solutes, experimental results have shown that the rate of decomposition of H_2O_2 is faster with Fe(III) than with Cu(II) (*figure 2*). In agreement with previous data (De Laat and Gallard, 1999), the initial rate of decomposition of H_2O_2 by Fe(III) can be described by a pseudo first-order kinetic law with respect to H_2O_2, and dissolved oxygen (0-1 mM) has no effect on the rate of decomposition. For the Cu(II)/H_2O_2 system, our spectrophotometric data (*figure 1*) gave evidence that the decomposition of H_2O_2 by Cu(II) goes through the formation of an intermediate which might be a Cu(II)-hydroperoxy complex and which absorbs in the region 350-600 nm. Furthermore, the rate of decomposition of H_2O_2 by Cu(II) does not follow a first-order kinetic law and is affected by the concentration of dissolved oxygen (*figures 2* et *3*).

As far as the oxidation of atrazine is concerned, a preliminary study of the oxidation of solutions containing atrazine, 1,2,4 trichlorobenzene and 2,5 dichloronitrobenzene in very dilute aqueous solutions ($[\text{organic solutes}]_0 < 3$ µM) has been conducted at pH 3.0. Experimental results showed that the relative rates of decomposition of organic solutes by Fe(III)/H_2O_2, Fe(II)/H_2O_2 and Cu(II)/H_2O_2 were identical and could be described by the competitive kinetic expression (*figure 4*). These data suggest that the oxidation of the organic solutes by the three systems of oxidation tested can be attributed to a unique oxidant species, the hydroxyl radical, under our experimental conditions.

The rate of oxidation of atrazine by Cu(II)/H_2O_2 was found to be much slower than by Fe(III)/H_2O_2 (*figure 5*), to be dependent on the concentrations of reactants ($[\text{Cu(II)}]_0$, $[H_2O_2]_0$ *figure 6*) and to decrease in the presence of dissolved oxygen (*figure 7*). These data confirm that the rate of decomposition of H_2O_2 by Cu(II), and as a consequence, the rate of production of OH radicals by Cu(II)/H_2O_2, are much slower than by Fe(III)/H_2O_2. In addition, a fraction of Cu(I) may be oxidized by dissolved oxygen and this reaction, which competes with the reaction of Cu(I) with H_2O_2, may also decrease the rate of formation of OH radical.

For the Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2 system, experimental data have demonstrated that the addition of Cu(II) increases the rate of decomposition of H_2O_2 (*figure 8a*) and atrazine (*figure 8b*) by Fe(III)/H_2O_2 and that these increases in reaction rates depend on the concentration of dissolved oxygen. This catalytic

effect of Cu(II) has been attributed to a fast regeneration of Fe(II) (which is the major source of OH radical) by the reaction of Cu(I) with Fe(III). Since this reaction competes with oxidation of Cu(I) by O_2 and H_2O_2, the catalytic properties of Fe(III) and Cu(II) mixtures will depend on the experimental conditions, such as the relative concentrations of reactants.

In conclusion, this comparative study has confirmed that the rates of decomposition of H_2O_2 and atrazine, in dilute aqueous solution, by Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2 are faster than by Fe(III)/H_2O_2 and Cu(II)/H_2O_2. This study has also demonstrated that dissolved oxygen has a significant effect on the reaction rates in the Cu(II)/H_2O_2 and Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2.oxidation systems. The effects of dissolved oxygen and of the addition of Cu(II) on the efficiency of the Fe(III)/H_2O_2 system could be explained by assuming that the OH radical is the major oxidant species under our experimental conditions. However, additional research is needed in order to better understand the mechanism of decomposition of H_2O_2 by Cu(II) and Cu(I) and to determine the rate constants of individual reactions involved in the Cu(II)/H_2O_2 and Cu(I)/H_2O_2 systems.

Key-words: *Fenton's reagent, iron(II), iron(III), copper(II), hydrogen peroxide, atrazine.*

RÉSUMÉ

Cette étude a eu pour objectif de comparer les vitesses de décomposition du peroxyde d'hydrogène et d'oxydation de l'atrazine par les systèmes catalytiques Fe(III)/H_2O_2, Cu(II)/H_2O_2, et Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2. Les expériences ont été réalisées à pH 3,0, à une température de 25,0 (± 0,2) °C, en milieu perchlorate, en présence et en absence d'oxygène dissous. L'étude comparative a confirmé que les vitesses de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de l'atrazine sont beaucoup plus lentes en présence de Cu(II) qu'en présence de Fe(III) et l'addition de Cu(II) augmente l'efficacité du système Fe(III)/H_2O_2. Pour nos conditions expérimentales ([composé organique]$_0$ < 1 µM) les expériences de cinétique compétitive, réalisées avec des solutions aqueuses contenant trois composés organiques (atrazine, 1,2,4-trichlorobenzène, 2,5-dichloronitrobenzène), ont montré que le radical hydroxyle représente la principale espèce responsable de l'oxydation des composés organiques. Les résultats ont également mis en évidence la formation très rapide d'un composé entre Cu(II) et H_2O_2 (étude spectrophotométrique) et ont montré l'importance de la concentration en oxygène dissous sur les vitesses globales de décomposition de H_2O_2 et de l'atrazine par les systèmes Cu(II)/H_2O_2 et Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2.

Mots clés : *réactif de Fenton, fer(II), fer(III), cuivre(II), peroxyde d'hydrogène, atrazine.*

1 – INTRODUCTION

Dans le domaine de la dépollution des eaux résiduaires industrielles, la mise en œuvre d'une oxydation par voie chimique en association avec d'autres procédés de traitement (procédés physicochimiques et biologiques) peut être intéressante pour réaliser une oxydation totale de la pollution organique d'effluents fortement chargés en polluants organiques, une décoloration des effluents, une dégradation des composés toxiques en composés non toxiques pour la flore

bactérienne ou encore pour augmenter la biodégradabilité de la pollution organique. Durant ces deux dernières décennies, de nombreux procédés d'oxydation ont été étudiés tant sur le plan de la recherche fondamentale (études des mécanismes réactionnels et études cinétiques), que de la recherche appliquée (études pilote, évaluations technico-économiques). Parmi les procédés d'oxydation étudiés, nous pouvons par exemple citer les procédés physiques (ultra sons, radiolyse, faisceau d'électrons), les procédés d'oxydation par voie électrochimique et photochimique, les procédés d'activation de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène en phase homogène ou hétérogène et les procédés d'oxydation à température et pression élevées. L'efficacité de ces procédés avancés d'oxydation résulte souvent de la génération in situ d'espèces radicalaires très réactives comme le radical hydroxyle.

Dans le cas du peroxyde d'hydrogène, la vitesse d'oxydation de composés organiques en phase homogène peut être catalysée par des métaux de transition tels que le fer et le cuivre (CHOWDHURY *et al.*, 1975 ; SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996). La décomposition de H_2O_2 par un couple métallique M^{n+}/M^{n+1} en solution a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux mais les mécanismes réactionnels ne sont pas encore clairement établis (MASARWA *et al.*, 1988 ; GOLDSTEIN *et al.*, 1993 ; BOSSMANN *et al.*, 1998). En milieu acide et en absence de composés organiques, le mécanisme communément admis est un mécanisme radicalaire (BARB *et al.*, 1951a et 1951b ; BAXENDALE, 1952 ; WALLING, 1975) qui peut être initié par les 2 degrés d'oxydation du métal (M^{n+}/M^{n+1}) (*tableau 1*).

Tableau 1 Réactions et constantes cinétiques du mécanisme radicalaire de décomposition de H_2O_2 par Cu(I)/Cu(II) et Fe(II)/Fe(III).

Table 1 Reactions and kinetic constants of the decomposition mechanism of H_2O_2 by Cu(I)/Cu(II) and Fe(II)/Fe(III).

	Réactions	Cu(I)/Cu(II)		Fe(II)/Fe(III)	
1	$M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{n+1} + OH^{\bullet} + OH^-$	$1{,}0 \times 10^4$ M^{-1} s^{-1}	(1)	63 M^{-1} s^{-1}	(8)
2a	$M^{n+1} + H_2O_2 \rightarrow M^{n+1}(HO_2) + H^+$	nd		$3{,}1 \times 10^{-3}$	(9)
2b	$M^{n+1}(HO_2) \rightarrow M^{n+} + HO_2^{\bullet}$	nd		$2{,}7 \times 10^{-3}$ s^{-1}	(9)
3	$M^{n+} + OH^{\bullet} \rightarrow M^{n+1} + OH^-$	$1{,}0 \times 10^{10}$ M^{-1} s^{-1}	(2)	$3{,}2 \times 10^8$ M^{-1} s^{-1}	(10)
4	$M^{n+1} + OH^{\bullet} \rightarrow M^{n+2} + OH^-$	$3{,}1 \times 10^8$ M^{-1} s^{-1}	(3)	—	—
5	$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$3{,}0 \times 10^7$ M^{-1} s^{-1}	(4)	$3{,}0 \times 10^7$ M^{-1} s^{-1}	(4)
6	$M^{n+1} + HO_2^{\bullet} \rightarrow M^{n+} + O_2 + H^+$	$5{,}0 \times 10^7$ M^{-1} s^{-1}	(5)	$< 1 \times 10^3$ M^{-1} s^{-1}	(11)
7	$M^{n+1} + O_2^{\bullet -} \rightarrow M^{n+} + O_2$	$8{,}0 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1}	(6)	5×10^7 M^{-1} s^{-1}	(12)
8	$M^{n+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow M^{n+1} + HO_2^-$	$1{,}0 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1}	(6)	$1{,}2 \times 10^6$ M^{-1} s^{-1}	(11)
9	$M^{n+} + O_2^{\bullet -} \rightarrow M^{n+1} + HO_2^-$	$9{,}0 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1}	(5)	$1{,}0 \times 10^7$ M^{-1} s^{-1}	(11)
10	$M^{n+} + O_2 \rightarrow M^{n+1} + O_2^{\bullet -}$	$4{,}5 \times 10^4$ M^{-1} s^{-1}	(7)	$3{,}6 \times 10^{-9}$ M^{-1} s^{-1}	(13)

nd : pas déterminé.

D'après (1) SHARMA et MILLERO (1989) ; (2) BUXTON *et al.* (1988) ; (3) MEYERSTEIN (1971) ; (4) CHRISTENSEN *et al.* (1982) ; (5) BIELSKI *et al.* (1985) ; (6) VON PIECHOWSKI *et al.* (1992) ; (7) SHARMA et MILLERO (1988) ; (8) GALLARD *et al.* (1998) ; (9) DE LAAT et GALLARD (1999) ; (10) STUGLIK et ZAGORSKI (1981) ; (11) RUSH et BIELSKI (1985) ; (12) calculée d'après ROTHSCHILD et ALLEN (1958) ; (13) extrapolée à pH 3,0 d'après MILLERO *et al.* (1987).

L'étape initiale du mécanisme de réaction de H_2O_2 avec M^{n+1} (Fe(III), Cu(II)) passerait par la formation de peroxy-complexes qui se décomposeraient ensuite pour libérer M^{n+} et $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet -}$. Dans le cas du système Fe(III)/H_2O_2, nos travaux récents réalisés en milieu perchlorate ont ainsi mis en évidence la formation très rapide (réaction quasi instantanée ; réaction 2a, *tableau 1*) de deux peroxy-complexes de fer ferrique (structures chimiques proposées : $[Fe^{III}(H_2O)_5(HO_2)]^{2+}$, $[Fe^{III}(H_2O)_4OH(HO_2)]^{+}$, GALLARD *et al.*, 1999). Ces complexes se décomposent ensuite très lentement pour libérer Fe(II) et $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet -}$ (réaction 2b, *tableau 1*, DE LAAT et GALLARD, 1999, GALLARD et DE LAAT, 1999). Pour le système Fe(II)/ H_2O_2, connu sous le nom de réactif de Fenton, la modélisation de la cinétique d'oxydation de Fe(II) et de la vitesse d'oxydation de composés organiques en milieu aqueux très dilué ($[Atrazine]_0$ ou $[Trichlorobenzène]_0 \leq 2$ µM) nous a permis de montrer d'une part, que la réaction initiale de H_2O_2 sur Fe(II) (réaction 1, *tableau 1*) conduit à la formation de deux intermédiaires réactionnels (peroxy-complexes de Fe(II) ou/et ion ferryl $[Fe^{IV}O]^{2+}$) et d'autre part, que le radical hydroxyle représente pour nos conditions expérimentales, la principale entité oxydante responsable de la dégradation des composés organiques (GALLARD, 1998 ; GALLARD *et al.*, 1998). Pour d'autres conditions expérimentales (pH > 3, concentrations plus élevées en composé organique, autres composés organiques...), des espèces oxydantes autres que le radical hydroxyle, comme l'ion ferryl, pourraient participer à l'oxydation des composés organiques (BOSSMANN *et al.*, 1998).

Les systèmes Cu(I)/H_2O_2 et Cu(II)/H_2O_2 ont été beaucoup moins étudiés que les systèmes Fe(II)/H_2O_2 et Fe(III)/H_2O_2 et les valeurs des constantes cinétiques des différentes réactions élémentaires faisant intervenir les ions Cu(I) et Cu(II) sont connues avec beaucoup moins de précision. Les données bibliographiques indiquent que la vitesse de décomposition de H_2O_2 par Cu(II) est beaucoup plus lente que par Fe(III) et serait limitée, selon BERDNIKOV (1973) par la formation du complexe hydroperoxydique du Cu(II) (réaction 2a, *tableau 1*). Des intermédiaires réactionnels sont également évoqués pour la réaction entre Cu(I) et H_2O_2 comme l'ion cupryl Cu(III) pour expliquer la décomposition de H_2O_2 (MEYERSTEIN, 1971 ; MAZARWA *et al.*, 1988 ; JOHNSON *et al.*, 1988 ; EBERHARDT *et al.*, 1989) et l'oxydation de composés organiques à des pH proches de la neutralité. La formation de l'ion cupryl (Cu(III)) par réaction de $OH^{\bullet}$ avec Cu(II) a également été mise en évidence par radiolyse pulsée (MEYERSTEIN, 1971). Suivant les conditions expérimentales, l'ion cupryl pourrait oxyder Cu(I) en Cu(II), se décomposer en milieu acide pour redonner $OH^{\bullet}$ et Cu(II) ou participer directement à l'oxydation de H_2O_2 et des composés organiques. En ce qui concerne les vitesses d'oxydation de composés organiques, les données bibliographiques indiquent que l'oxydation par Cu(II)/H_2O_2 est moins rapide que par les systèmes Fe(II)/H_2O_2 ou Fe(III)/H_2O_2 (AL HAYEK, 1985 ; FALCON *et al.*, 1995). D'autres études ont également mis en évidence une augmentation de la vitesse de décomposition de H_2O_2 et de composés organiques par Fe(III)/H_2O_2 en présence de Cu(II). Cet effet de synergie est généralement attribué à la formation de Cu(I) dans le milieu réactionnel qui permet de régénérer les ions ferreux (réaction 12). Les ions Cu(I) peuvent être formés soit par une réduction très rapide de Cu(II) par $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet -}$ (réactions 6 et 7, réduction qui est beaucoup plus rapide que la réduction de Fe(III)) ou par réduction de Cu(II) par des radicaux organiques formés dans le milieu (réaction 11) :

$$Cu(II) + R^{\bullet} \rightarrow Cu(I) + R^{+} \qquad (11)$$ (WALLING et KATO, 1971)

$$Cu(I) + Fe(III) \rightarrow Fe(II) + Cu(II) \qquad (12)$$ (PARKER *et al.*, 1969)

Il convient également de signaler que l'ion Cu(I) peut être oxydé par l'oxygène dissous et que la vitesse d'oxydation de Cu(I) par O_2 à pH acide est beaucoup plus rapide que celle de Fe(II).

Sur le plan pratique, les couplages Fe(II)/Cu(II)/H_2O_2 permettent d'obtenir à une température de l'ordre de 100 °C une minéralisation importante de la pollution organique d'eaux résiduaires (CHOWDHURY *et al.*, 1975) et d'acides carboxyliques qui sont généralement assez réfractaires à une oxydation par le radical OH• (FALCON *et al.*, 1995). L'ajout de différents métaux comme le cuivre permet de réduire les doses de réactifs (Fe(II), H_2O_2) et les temps de réaction.

Dans la continuité des travaux réalisés au laboratoire sur le système Fe(III)/H_2O_2, cette étude a eu pour but de comparer la vitesse de décomposition de H_2O_2 ainsi que la vitesse d'oxydation des composés organiques (atrazine en solution aqueuse très diluée) par les systèmes Fe(III)/H_2O_2 et Cu(II)/H_2O_2 à pH acide (pH = 3) et d'étudier les effets de synergie entre Fe(III) et Cu(II) (système Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2).

2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les solutions mères d'ions cuivrique ($Cu(ClO_4)_2$, 6 H_2O, Acros Chemicals 98 %), d'ions ferreux ($Fe(ClO_4)_2$, 6 H_2O, 98 %, Carlo Erba), d'ions ferrique ($Fe(ClO_4)_3$, 9 H_2O, 98 %, Aldrich), et de peroxyde d'hydrogène (solution non stabilisée à 30 %, Fluka) ont été préparées dans l'eau ultra-pure (eau « MilliQ », Millipore). 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. Les solutions mères de sels métalliques ont été préparées par solubilisation préalable dans de l'acide perchlorique concentré (1 N) puis dilution dans de l'eau ultra-pure afin de prévenir toute précipitation des hydroxydes.

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur à double enveloppe opaque à la lumière à une température de 25,0 (± 0,2) °C, en présence d'oxygène dissous ($[O_2]_0 \equiv 8{,}5$ mg L^{-1}) ou en absence d'oxygène dissous grâce à un dégazage de la solution par du diazote. Pour certaines expériences, le dispositif de dégazage des solutions employé au cours de cette étude n'a pas permis d'obtenir une concentration nulle en oxygène dissous. Pour ces expériences, les plus fortes valeurs en oxygène dissous qui ont été mesurées en cours de réaction ont été reportées dans les légendes des figures.

Au temps t = 0, le peroxyde d'hydrogène est ajouté, sous agitation intense, à la solution (volume 1 L) contenant le sel métallique et/ou le composé organique.

En cours de réaction et pour les études cinétiques d'oxydation de composés organiques, les prélèvements, effectués avec une pipette automatique préalablement étalonnée (3 mL), ont été mélangés à 1 mL de méthanol afin d'arrêter les réactions d'oxydation par voie radicalaire (ARNOLD *et al.*, 1995). Des expériences préliminaires ont permis de vérifier que la concentration en composé organique reste stable pendant 24 heures au moins, en présence de métaux, de peroxyde d'hydrogène et de méthanol.

La mesure du pH a été effectuée avec un pH-mètre (MeterLab PHM 250, Radiometer Analytical) après étalonnage avec des solutions tampons commerciales de pH 1,0 ; 3,0 ; 4,0 et 7,0 (produits Labosi). Pour une force ionique de 0,1 M en perchlorate, la concentration en H^+ a été calculée en considérant un coefficient d'activité ionique égal à 0,85. La mesure de la concentration en oxygène dissous a été réalisée à l'aide d'un oxymètre (Consort Z621). Les concentrations en peroxyde d'hydrogène dans les solutions mères et pour des concentrations supérieures à 10^{-3} M ont été dosées par iodométrie. Aucune interférence significative des métaux en solution n'a été notée dans nos conditions expérimentales sur le dosage de H_2O_2. Pour des concentrations comprises entre 10^{-5} M et 10^{-3} M, H_2O_2 a été dosé par la méthode spectrophotométrique au titane. Le coefficient d'extinction molaire du complexe formé est égal à 730 M^{-1} cm^{-1} (limite de détection 3×10^{-6} M). Les composés organiques ont été analysés par chromatographie liquide haute pression avec détection spectrophotométrique à 220 nm dans le cas de l'atrazine et à 210 nm dans le cas du 1,2,4-trichlorobenzène et du dichloronitrobenzène. La séparation des composés organiques a été effectuée sur une colonne Resolve Nucleosil C18 (5 µm ; longueur 150 mm ; diamètre interne 3,9 mm) en utilisant comme phase mobile un mélange méthanol/eau.

3 - RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Étude spectrophotométrique de la réaction entre Cu(II) et H_2O_2

Comme pour la réaction entre Fe(III) et H_2O_2 (GALLARD *et al.* 1999), l'ajout de H_2O_2 à une solution de Cu(II) conduit très rapidement (quelques secondes) à un changement de coloration de la solution (la couleur passe du bleu au jaune verdâtre), à une diminution du pH ainsi qu'à la formation d'un précipité noir très fin pour des concentrations élevées en réactifs et à pH > 3). En absence de précipités, les analyses spectrophotométriques mettent en évidence la formation d'une espèce qui absorbe dans le domaine UV/visible entre 350-600 nm, domaine où l'ion Cu(II) et H_2O_2 n'absorbent pas (*figure 1*). Les spectres UV-Visible obtenus pour différentes conditions expérimentales (résultats non présentés) indiquent que l'absorbance des solutions entre 350 et 600 nm augmente lorsque les concentrations initiales en réactifs augmente et lorsque le pH augmente . Après plusieurs jours de réaction correspondant à l'élimination complète de H_2O_2, le spectre de la solution correspond au spectre de la solution initiale de Cu(II) sans H_2O_2. Ces résultats suggèrent la formation d'un complexe hydroperoxydique de Cu(II) par réaction de H_2O_2 avec Cu^{2+} (Cu^{2+} étant la forme prédominante de Cu(II) à pH < 5). Des travaux actuellement en cours ont pour de confirmer cette hypothèse par la détermination des constantes de formation et des caractéristiques spectrales du (des) complexe(s).

3.2 Décomposition de H_2O_2 par Fe(III) et Cu(II)

Les résultats présentés sur la figure 2 permettent de comparer la vitesse de décomposition de H_2O_2 ($[H_2O_2]$= 10 mM) par Fe(III) et par Cu(II) en présence d'oxygène dissous ($[O_2]_o \cong 8{,}5$ mg L^{-1}). Pour une concentration donnée en métal

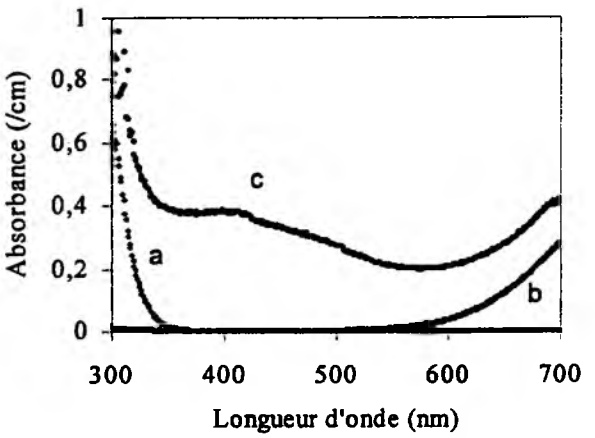

Figure 1 Spectre d'absorption d'une solution de H_2O_2 (a) et d'une solution de Cu(II) en absence (b) et en présence de H_2O_2 (c) ($[Cu(II)]_o$ = 45,5 mM ; $[H_2O_2]_o$ = 0 ou 0,77 M ; pH 3,3 ; I = 0,1 M).

Absorption spectrum of a solution of H_2O_2 (a) and a solution of cupric perchlorate in the absence (b) and in the presence of H_2O_2 (c) ($[Cu(II)]_o$ = 45.5 mM; $[H_2O_2]_o$ = 0 or 0.77 M; pH = 3.3; I = 0.1 M).

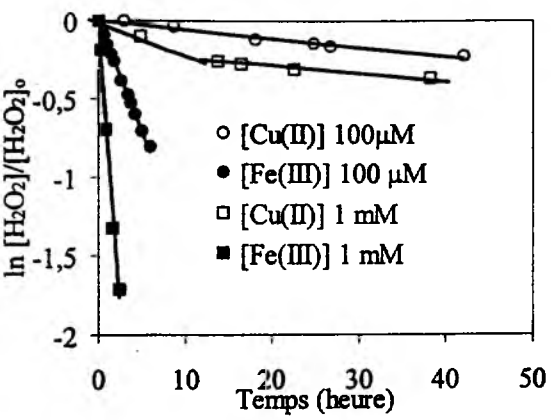

Figure 2 Comparaison des vitesses de décomposition de H_2O_2 par Cu(II) et Fe(III) ($[H_2O_2]_o$ = 10 mM ; $[O_2]_o \cong$ 8,5 mg L^{-1} ; pH 3,0 ; I = 0,1 M ; 25 °C).

Comparison between the rate of decomposition of H_2O_2 by Cu(II) and Fe(III) ($[H_2O_2]_o$ = 10 mM; $[O_2]_o \cong$ 8.5 mg L^{-1}; pH 3.0; I = 0.1 M; 25°C).

(100 µM ou 1 mM), la figure 2 montre que la vitesse de décomposition de H_2O_2 est beaucoup plus rapide par Fe(III) que par Cu(II) à pH 3,0.

Pour le système Fe(III)/H_2O_2, la vitesse initiale de décomposition de H_2O_2 (jusqu'à 20-30 % de décomposition de H_2O_2) peut être décrite par une loi ciné-

tique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en H_2O_2 et peut être correctement prédite par le modèle cinétique établi au laboratoire (GALLARD, 1998 ; DE LAAT et GALLARD, 1999). En revanche, dans le cas du système Cu(II)/H_2O_2, les résultats montrent que la loi cinétique d'ordre 1 n'est pas toujours vérifiée.

En cours de réaction, l'oxygène libéré lors de la décomposition de H_2O_2 par Fe(III) et par Cu(II) conduit à une augmentation de la concentration en oxygène dissous (concentrations instantanées pouvant atteindre 30 à 35 mg L^{-1} pour des concentrations initiales élevées en réactifs). Pour le système Fe(III)/H_2O_2, la vitesse de décomposition de H_2O_2 par Fe(III) n'est pas influencée par la concentration en oxygène dissous à pH acide. En revanche, les résultats obtenus avec le système Cu(II)/H_2O_2 en absence d'oxygène dissous (dégazage par N_2 : $[O_2] < 0,5$ mg L^{-1}) et en présence d'oxygène dissous mettent en évidence une augmentation significative de la vitesse de décomposition de H_2O_2 en absence d'oxygène dissous (*figure 3*).

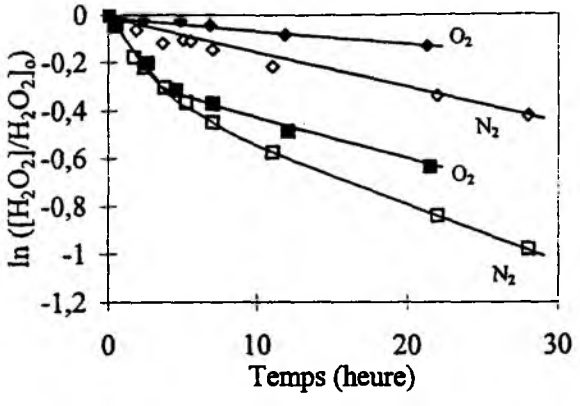

Figure 3 Influence de l'oxygène dissous sur la vitesse de décomposition de H_2O_2 par Cu(II) (N_2 : $[O_2]_o < 0,5$ mg L^{-1} ; O_2 : $[O_2]_o \cong 8,5$ mg L^{-1} ; [Cu(II)] = 5 mM ; (◇, ◆) : $[H_2O_2]_o$ = 1 mM ; (□, ■) : $[H_2O_2]_o$ = 10 mM ; pH 3,0 ; I = 0,1 M ; 25 °C).

Influence of dissolved oxygen on the rate of decomposition of H_2O_2 by Cu(II) (N_2: $[O_2]_o < 0.5$ mg L^{-1}; O_2: $[O_2]_o \cong 8.5$ mg L^{-1}; [Cu(II)] = 5 mM; (◇, ◆): $[H_2O_2]_o$ = 1 mM; (□, ■): $[H_2O_2]_o$ = 10 mM; pH 3.0; I = 0.1 M; 25°C).

Cette différence importante entre les systèmes Fe(III)/H_2O_2 et Cu(II)/H_2O_2 peut être expliquée par le fait que les ions $[Fe^{II}]^{2+}$ et $[Cu^{I}]^{+}$ formés en cours de réaction participent d'une manière importante à la décomposition de H_2O_2 (*tableau 1*) et par conséquent, jouent un rôle prépondérant sur la vitesse globale de décomposition de H_2O_2. En présence d'oxygène dissous, les données bibliographiques indiquent que la vitesse d'oxydation des ions Fe(II) par l'oxygène dissous est extrêmement lente à pH acide (pH < 4) et est beaucoup plus lente que la vitesse d'oxydation par H_2O_2 (réaction 1, *tableau 1*). En revanche, l'ion Cu(I) est rapidement oxydé par O_2 (réaction 10, *tableau 1*). Cette réaction, qui rentre en compétition avec l'oxydation de Cu(I) par H_2O_2, conduit à une diminution de la concentration en Cu(I) dans le milieu réactionnel et entraîne,

comme le confirment les résultats expérimentaux, une diminution de la vitesse de décomposition de H_2O_2.

3.3 Oxydation de composés organiques par Fe(III)/H_2O_2 et Cu(II)/H_2O_2

3.3.1 Cinétique compétitive

Dans le but de vérifier que l'oxydation des composés organiques par les systèmes Fe(III)/H_2O_2, Fe(II)/H_2O_2 et Cu(II)/H_2O_2 est due, pour nos conditions expérimentales, à la même espèce oxydante (le radical hydroxyle), des expériences d'oxydation compétitive de trois composés organiques (Atrazine : At ; 2,5-dichloronitrobenzène : DCNB ; 1,2,4-trichlorobenzène : TCB) ont été réalisées à pH 3,0 et en milieu très dilué. En utilisant l'atrazine comme composé de référence, les résultats obtenus montrent que les vitesses relatives de décomposition des trois composés organiques peuvent être décrites par une équation de cinétique compétitive (*figure 4*). Les valeurs des constantes cinétiques relatives (k_{DCNB}/k_{At} = 0,42 ; k_{TCB}/k_{At} = 2,05) calculées à partir des pentes des droites présentées dans la figure 4 sont identiques pour les trois systèmes oxydants étudiés. Ces résultats indiquent que dans nos conditions expérimentales (pH 3,0 ; $[M]_o$ < 2 µM), l'oxydation de ces trois molécules organiques résulte d'une seule espèce oxydante (radical $OH^{\bullet}$).

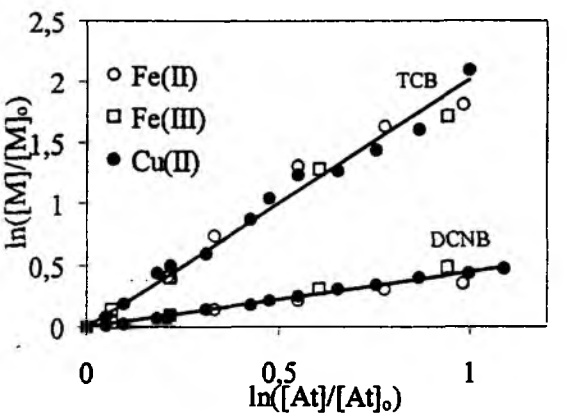

Figure 4 Cinétiques d'oxydation de l'atrazine, du TCB et du DCNB par Fe(II)/H_2O_2. ($[Fe(II)]_o$ = 50 µM $[H_2O_2]_o$ = 10 µM), Fe(III)/H_2O_2 ($[Fe(III)]_o$ = 50 µM $[H_2O_2]_o$ = 5 mM), Cu(II)/H_2O_2 ($[Cu(II)]_o$ = 5 mM $[H_2O_2]_o$ = 5 mM). Atrazine utilisé comme composé de référence : $[M]_o \approx 1$ µM. (pH = 3,0 ; I = 0,1 M ; 25 °C).

Kinetics of oxidation of atrazine, TCB and DCNB by Fe(II)/H_2O_2. ($[Fe(II)]_o$ = 50 µM $[H_2O_2]_o$ = 10 µM), Fe(III)/H_2O_2 ($[Fe(III)]_o$ = 50 µM $[H_2O_2]_o$ = 5 mM), Cu(II)/H_2O_2 ($[Cu(II)]_o$ = 5 mM $[H_2O_2]_o$ = 5 mM). Atrazine was used as the reference compound: $[M]_o \approx 1$ µM. (pH = 3.0; I = 0.1 M; 25°C).

3.3.2 Vitesse d'oxydation de l'atrazine par Fe(III)/H_2O_2 et Cu(II)/H_2O_2

L'étude cinétique de l'oxydation de l'atrazine par Fe(III)/H_2O_2 à pH 3,0 (GALLARD, 1998 ; GALLARD et DE LAAT, 1999) a montré que la vitesse d'élimination de l'atrazine en milieu très dilué ($[Atrazine]_o$ < 1 µM) peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en atrazine. La constante cinétique apparente d'ordre 1 dépend du rapport des concentrations initiales en réactifs ($[H_2O_2]_o/[Fe(III)]_o$), de la concentration initiale en Fe(III) et est indépendante de la concentration en oxygène dissous.

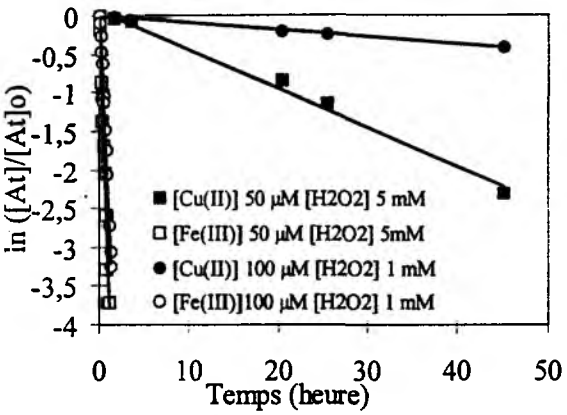

Figure 5 Comparaison des vitesses d'oxydation de l'atrazine par Cu(II)/H_2O_2 et Fe(III)/H_2O_2 ($[O_2]_o \cong$ 8,5 mg L^{-1} ; pH 3,0 ; I = 0,1 M ; 25 °C).

Comparison of the rate of atrazine oxidation by Cu(II)/H_2O_2 and Fe(III)/H_2O_2 ($[O_2]_o \cong$ 8.5 mg L^{-1}; pH 3.0; I = 0.1 M; 25°C).

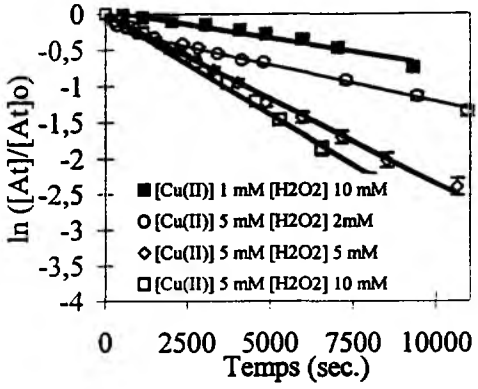

Figure 6 Influence des concentrations initiales en Cu(II) et H_2O_2 sur les vitesses d'oxydation de l'atrazine (pH 3,0 ; I = 0,1 M ; 25 °C).

Influence of the initial concentrations of Cu(II) and of H_2O_2 on the rate of oxidation of atrazine (pH 3.0; I = 0.1 M; 25°C).

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que pour des conditions expérimentales identiques (pH 3,0 ; $[Fe(III)]_o = [Cu(II)]_o = 100$ µM ou 1 mM ; $[H_2O_2]_o = 1$ mM ou 10 mM), la vitesse d'oxydation de l'atrazine par le système $Cu(II)/H_2O_2$ est beaucoup plus lente que par le système $Fe(III)/H_2O_2$ (*figure 5*), dépend des concentrations initiales en réactifs (*figure 6*) et est beaucoup plus rapide en absence d'oxygène dissous (*figure 7*).

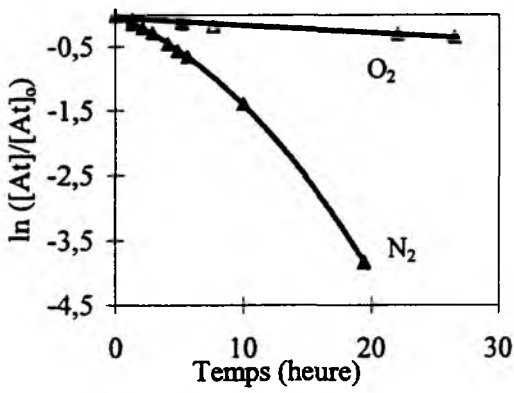

Figure 7 Influence de l'oxygène dissous sur la vitesse d'oxydation de l'atrazine par $Cu(II)/H_2O_2$ (N_2 : $[O_2]_o < 0,5$ mg L^{-1} ; O_2 : $[O_2]_o \cong 8,5$ mg L^{-1} ; [Cu(II)] = 1 mM ; $[H_2O_2]_o = 1$ mM ; pH 3,0 ; I = 0,1 M ; 25 °C).

Influence of dissolved oxygen on the rate of oxidation of atrazine by $Cu(II)/H_2O_2$ (N_2: $[O_2]_o < 0.5$ mg L^{-1}; O_2: $[O_2]_o \cong 8.5$ mg L^{-1}; [Cu(II)] = 1 mM; $[H_2O_2]_o = 1$ mM; pH 3.0; I = 0.1 M; 25°C).

Ces résultats sont en accord avec ceux observés pour la décomposition de H_2O_2 (*figure 3*). En présence d'oxygène, l'oxydation rapide de Cu(I) par O_2 conduit à une diminution de la vitesse de production de $OH^\bullet$ (réaction 10, *tableau 1*) entraînant ainsi une diminution de la vitesse d'oxydation de l'atrazine.

Il convient de noter que l'oxydation de Cu(I) par O_2 est en compétition avec l'oxydation par H_2O_2. L'importance relative de chacune de ces deux réactions dépendra en particulier des concentrations relatives en O_2 dissous et en peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Pour des concentrations plus élevées en composés organiques, la réaction de l'oxygène sur les radicaux organiques (formation de $ROO^\bullet$) peut aussi avoir une influence importante sur les réactions de propagation et, par voie de conséquence, sur la vitesse de décomposition de H_2O_2 et des composés organiques.

Pour les expériences réalisées en présence d'oxygène dissous ($[O_2]_o \cong 8,5$ mg L^{-1}), l'augmentation de la concentration en oxygène dissous en cours de réaction et son influence sur la concentration en Cu(I) dans le milieu réactionnel peuvent avoir une influence significative sur la concentration en radicaux $OH^\bullet$ dans le milieu et explique que la vitesse d'élimination de l'atrazine ne suit pas une loi cinétique apparente d'ordre 1 durant l'ensemble de la réaction.

3.4 Étude du système Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2

Les *figures 8a* et *8b* présentent des exemples de résultats obtenus avec le système Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2 en absence et en présence d'un dégazage des solutions par N_2. Il convient de rappeler que le dispositif employé pour le dégazage des solutions par N_2 n'a pas permis d'obtenir une concentration nulle en oxygène dissous et les valeurs de concentrations en O_2 indiquées dans les légendes des *figures 8a* et *8b* correspondent aux valeurs maximales en O_2 mesurées en cours de réaction.

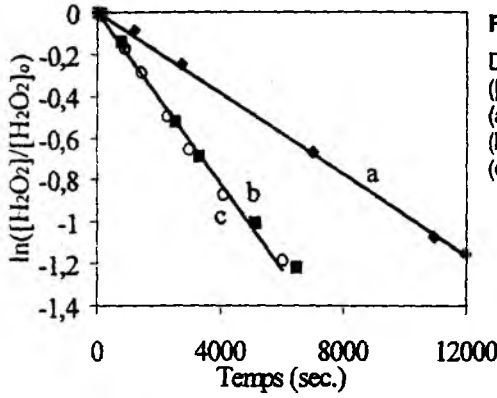

Figure 8a

Décomposition de H_2O_2
([Fe(III)] = 0,2 mM ; $[H_2O_2]_o$ = 10 mM ;
(a) [Cu(II)]= 0 ;
(b) [Cu(II)] = 0,2 mM $[O_2]$ < 7 mg L^{-1} ;
(c) [Cu(II)] = 0,2 mM ; $[O_2]$ > 30 mg L^{-1}).

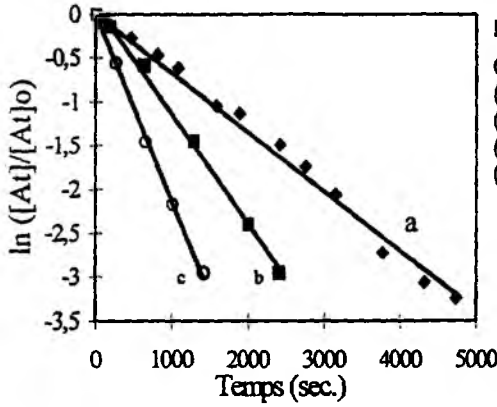

Figure 8b

Oxydation de l'atrazine
([Fe(III)] = 0,1 mM $[H_2O_2]_o$ = 1mM ;
(a) [Cu(II)] = 0, $[O_2]$ > 8,5 mg L^{-1} ;
(b) [Cu(II)] = 0,1 mM, $[O_2]$ > 8,5 mg L^{-1} ;
(c) [Cu(II)] = 0,1 mM, $[O_2]$ < 0,3 mg L^{-1}).

Figure 8 Influence de la présence de Cu(II) et de la concentration en oxygène dissous sur la vitesse de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de l'atrazine par le système Fe(III)/H_2O_2.

Effect of the presence of Cu(II) and of the concentration of dissolved oxygen on the rate of decomposition of H_2O_2 and on the rate of oxidation of atrazine by Fe(III)/H_2O_2.

Les résultats obtenus démontrent néanmoins que l'addition de Cu(II) catalyse les vitesses de décomposition de H_2O_2 (*figure 8a*) et d'élimination de l'atrazine (*figure 8b*) par le système Fe(III)/H_2O_2. Pour des conditions et des temps de réaction identiques, des expériences réalisées avec le système Cu(II)/H_2O_2 en absence de Fe(III) n'ont montré aucune décomposition significative de H_2O_2 ($[Cu(II)]_o$ = 0,2 mM, $[H_2O_2]_o$ = 10 mM et t ≤ 12 000 s) et de l'atrazine ($[Cu(II)]_o$ = 0,1 mM, $[H_2O_2]_o$ = 1 mM et t ≤ 5 000 s). Par ailleurs, l'effet catalytique plus important observé en absence d'oxygène (*figure 8b*, $[O_2]$ maintenue à une valeur inférieure ou égale à 0,3 mg L^{-1}) confirme le rôle important joué par l'ion Cu(I) dans les réactions de propagation, en particulier dans les réactions de régénération de Fe(II) (réaction 12) et de production du radical $OH^{\bullet}$ (réaction 1, *tableau 1*).

4 – CONCLUSION

En conclusion, cette étude a montré que les vitesses de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de l'atrazine ($[Atrazine]_o$ < 1 µM) à pH 3 et en milieu perchlorate (I = 0,1 M) sont plus rapides avec le système mixte Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2 qu'avec le système Fe(III)/H_2O_2, elles-mêmes plus rapides qu'avec le système Cu(II)/H_2O_2.

Par ailleurs, les résultats obtenus concernant les expériences de cinétique compétitive, l'influence de l'addition de Cu(II) dans le système Fe(III)/H_2O_2 et l'étude de l'influence de l'oxygène dissous sur l'efficacité des systèmes Cu(II)/H_2O_2 et Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2 ont pu être correctement interprétés en considérant que le radical hydroxyle représente, dans nos conditions expérimentales, la principale espèce responsable de l'oxydation de l'atrazine. Compte tenu de l'état actuel des connaissances, une interprétation plus rigoureuse des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude nécessite sur le plan fondamental une meilleure connaissance des mécanismes d'activation de H_2O_2 par Cu(II) et par Cu(I) (intermédiaires réactionnels : complexes, ion cupryl ; constantes cinétiques des différentes réactions élémentaires en absence et en présence d'oxygène dissous) avant d'envisager une modélisation cinétique des vitesses globales de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de composés organiques en milieu aqueux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AL HAYEK N., 1985. Oxydation catalytique en milieu aqueux de composés aromatiques et d'acides organiques par le peroxyde d'hydrogène. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Poitiers, 408.

ARNOLD S.M., HICKEY W.J., HARRIS R.F., 1995. Degradation of atrazine by Fenton's reagent : condition optimization and product quantification, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 8, 2083-2089.

BARB W.G., BAXENDALE J.H., GEORGE P. and HARGRAVE K.R., 1951a. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide Part I - The ferrous ion reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 47, 462-500.

BARB W.G., BAXENDALE J.H., GEORGE P. and HARGRAVE K.R., 1951b. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide Part II - The ferric ion reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 47, 591-616.

BAXENDALE J.H., 1952. Decomposition of hydrogen peroxide by catalysts in homogeneous aqueous solution, *Adv. Catalysis*, 4, 31-86.

BERDNIKOV V.M., 1973. Catalytic Activity of the hydrated copper ion in the decomposition of hydrogen peroxide, *Russ. J. Phys. Chem.*, 47, 7, 1060-1062.

BIELSKI B. H.J., CABELLI D.E., ARUDI R.L, ROSS A.B., 1985. Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 4, 1041-1100.

BOSSMANN S.H., OLIVEROS E., GOB S., SIEGWART S., DAHLEN E.P., PAYAWAN L., STRAUB M., WORNER M., BRAUN A.M., 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A*, 102, 5542-5550.

BUXTON G.U., GREENSTOCK C.L., HELMAN W.P., ROSS A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($OH^{\cdot}/O^{\cdot-}$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 17, 2, 513-886.

CHOWDHURY A.K., ROSS L.A., 1975. Catalytic wet oxidation of strong waste waters, *AIChE Symposium Series*, 71, 151, 46-58.

CHRISTENSEN H., SEHESTED K., CORFITZEN H., 1982. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, 86, 1588-1590.

DE LAAT J., GALLARD H., 1999. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 16, 2726-2732.

EBERHARDT M.K., RAMIREZ G., AYALA E., 1989. Does the reaction of Cu^+ with H_2O_2 give OH radicals? A study of aromatic hydroxylation, *J. Org. Chem.*, 54, 5922-5926.

FALCON M., FAJERWERG K., FOUSSARD J.N., PUECH-COSTES E., MAURETTE M.T., DEBELLEFONTAINE H., 1995. Wet oxidation of carboxylic acids with hydrogen peroxide. Wet peroxide oxidation (WPO®) process. Optimal ratios and role of Fe: Cu: Mn Metals, *Environ. Technol.*, 16, 501-513.

GALLARD H. et DE LAAT J., 2000. Kinetic modelling of Fe(III)/H_2O_2 oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Wat. Res.*, (in press).

GALLARD H., DE LAAT J., LEGUBE B., 1998a. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe^{II}/H_2O_2. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New J. Chem.*, 263-268.

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). Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1998.

GALLARD H., DE LAAT J., LEGUBE B., 1999. Spectrophotometric study of the formation of iron(III) hydroperoxy-complexes in homogeneous aqueous solutions. *Wat. Res.*, 33, 13, 2929-2936.

GOLDSTEIN, 1993. The Fenton reagents, *Free Radical Biology and Medicine*, 15, 435-445.

JOHNSON G.R.A., NAZHAT N.B., SAADALLA-NAZHAT R.A., 1988. Reaction of aquacopper(I) ion with hydrogen peroxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 84, 2, 501-510.

MASARWA M., COHEN H., MEYERSTEIN D., HICKMAN D.L., BAKAC A., ESPENSON J.H., 1988. Reactions of low-valent transition-metal complexes with hydrogen peroxide. Are they "Fenton-like" or not? 1 The case of Cu^+_{aq} and Cr^{2+}_{aq}, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 13, 4293-4297.

MEYERSTEIN D., 1971. Trivalent copper. I. A pulse radiolytic study of the chemical properties of the aquo complex, *Inorg. Chem.*, 10, 3, 638-641.

MILLERO F.J., SOTOLONGO S., IZAGUIRRE M., 1987. The oxidation of Fe(II) in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1867-1873.

PARKER O.J., ESPENSON J.H., 1969. Reactions involving copper(I) in perchlorate solution. A kinetic study of the reduction of iron(III) by copper(I), *Inorg. Chem.*, 8, 7, 1523-1526.

ROTHSCHILD W.G., ALLEN A.O., 1958. Studies in the radiolysis of ferrous sulfate solutions III. Air free solutions at higher pH, *Radiation Research*, 8, 101-110.

RUSH J.D., BIELSKI B.H.J., 1985. Pulse radiolytic studies of HO_2/O_2^- with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO_2/O_2^- with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction, *J. Phys. Chem.*, 89, 23, 5062-5066.

SAFARZADEH-AMIRI A., BOLTON J.R., CATER S.R., 1996. The use of iron in advanced oxidation processes, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1, 1, 18-26.

SHARMA V.K., MILLERO F.J., 1988. Oxidation of Copper(I) in seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 768-771.

SHARMA V.K., MILLERO F.J., 1989. The oxidation of Cu(I) with H_2O_2 in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2269-2276.

STUGLIK Z., ZAGORSKI Z.P., 1981. Pulse radiolysis of neutral iron(II) solutions: oxidation of ferrous ions by OH radicals, *Radiat. Phys. Chem.*, 17, 229-233.

VON PIECHOWSKI M., NAUSER T., HOIGNE J., BUHLER R., 1992. O_2^- decay catalyzed by Cu^{2+} and Cu^+ ions in aqueous solutions: a pulse radiolysis study for atmospheric chemistry, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 6, 762-771.

WALLING C., 1975. Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.*, 1975, 8, 125-131.

WALLING C., KATO S., 1971. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 17, 4275-4281.