

## Étude analytique de la dégradation des tensioactifs anioniques dans l'eau résiduaire de savonnerie par $H_2O_2/Fe(II)$

Djedjess Essoh Jules-César MELEDJE<sup>1\*</sup>, Nahossé ZIAO<sup>1</sup>, David BOA<sup>1</sup>, Kouadio Pierre KOTCHI<sup>1</sup>  
et Aboua Jacques YAPO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua,  
02 BP 801 Abidjan 02 (Côte d'Ivoire)

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Physique, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22 (Côte d'Ivoire)

\* Correspondance, courriel : [esso\\_jules@yahoo.fr](mailto:esso_jules@yahoo.fr)

### Résumé

Ce travail concerne la dégradation des tensioactifs anioniques dans l'eau résiduaire issue de savonnerie par le système  $H_2O_2/Fe(II)$ . L'objectif de cette étude est de rechercher les conditions opératoires optimales pour éliminer les substances tensioactives anioniques (*Methylene Blue Active Substances*, MBAS), en faisant appel à la cinétique chimique. Les expériences ont été réalisées à la température de l'eau brute en appliquant des doses initiales de peroxyde d'hydrogène (entre  $3,47 \times 10^{-3}$  et  $1,74 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> de  $H_2O_2$ ) et un rapport molaire  $H_2O_2/Fe^{2+}$  égal à 2. L'abattement de MBAS en moyenne de 13 à 40% au moyen de  $3,47 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> de  $H_2O_2$ , contre 37 à 69% à l'aide de  $1,74 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> de  $H_2O_2$ , varie avec le pH de la solution ; le maximum se situant aux valeurs de pH 7. La disparition des MBAS est supposée suivre une loi de premier ordre.

**Mots-clés :** *système  $H_2O_2/Fe(II)$ , tensioactifs anioniques, polluants organiques, dégradation, eau résiduaire de savonnerie, cinétique chimique.*

### Abstract

**Analytical study of degradation of anionic surfactants in soap factory wastewater by  $H_2O_2/Fe(II)$**

In this work, degradation of organic pollutants by  $H_2O_2/Fe(II)$  system was studied in order to reduce the impact of anion surfactants from soap factory wastewater. Objective of study was to analyze the influence of operational parameters (pH, iron and hydrogen peroxide amounts) on the anionic surfactants defined by MBAS (*Methylene blue active substances*) removal. The experiments were carried out at temperature of raw water, in an oxidation reactor, by applying initial hydrogen peroxide amounts ( $3.47 \times 10^{-3}$  to  $1.74 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> of  $H_2O_2$ ) and a molar ratio  $H_2O_2/Fe^{2+}$  equal to 2. The results of experimental work showed that the outputs of MBAS increase with  $H_2O_2$  amount. According to results, 13 to 40% MBAS are degraded by means of  $3.47 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>  $H_2O_2$ , against 37 to 69% MBAS removed by  $1.74 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>  $H_2O_2$ .  $H_2O_2/Fe(II)$  system seems more effective when the pH value is equal to 7 for anionic surfactants removal.

**Keywords :**  *$H_2O_2/Fe(II)$  system, anionic surfactants, organic pollutants, degradation soap factory wastewater, kinetic study.*

## 1. Introduction

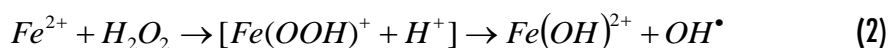
Les tensioactifs anioniques sont des substances synthétiques mises à profit dans de nombreuses applications industrielles, notamment dans les fabrications des détergents et cosmétiques [1]. A la sortie des industries, ces substances contenues dans les eaux résiduaires sont rejetées dans le milieu naturel après ou sans traitement préalable [2]. En conséquence, les rejets posent un problème esthétique et sanitaire, car la plupart des molécules anioniques sont toxiques et récalcitrantes [3]. Plusieurs procédés de dépollution des eaux existent, notamment les procédés physico-chimiques et biologiques. Les premiers permettent d'extraire les polluants des eaux sans les détruire ; les seconds sont moins efficaces pour les eaux usées industrielles et les fortes concentrations de polluants. Pour pallier ces insuffisances, de nouveaux procédés mettant en jeu des oxydants chimiques sont à l'étude ces dernières années. Il s'agit des procédés d'oxydation avancée (POA), dont le réactif de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{II}$ , en milieu acide) reste une méthode efficace et moins onéreuse pour sa mise en place et son exploitation. Le système  $H_2O_2/Fe(II)$  a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau de l'étude du mécanisme réactionnel qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation de polluants organiques en milieux aqueux [4-6]. Il se base sur la formation des espèces très réactives, comme les radicaux hydroxyles, pour attaquer les molécules les plus récalcitrantes jusqu'à leur minéralisation complète. Dans le système  $H_2O_2/Fe(II)$ , le pH est le facteur le plus utilisé du fait de son rôle fondamental dans la spéciation du fer et la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

A pH acide, il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieux aqueux par  $H_2O_2/Fe(II)$  est la suivante [7] :

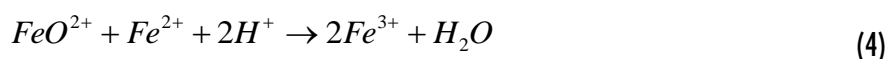


Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel peuvent réagir avec les ions ferreux, le peroxyde d'hydrogène et les composés organiques.

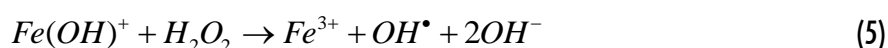
A pH proche de la neutralité, il a été démontré que la décomposition de  $H_2O_2$  par  $Fe(II)$  ne conduit pas directement à la production des radicaux hydroxyles, mais à la formation d'un intermédiaire qui peut libérer des radicaux hydroxyles et  $Fe(III)$  selon la réaction suivante [8] :



Cet intermédiaire peut donner un nouvel intermédiaire qui peut réagir avec  $Fe(II)$  pour donner  $Fe(III)$  sans libération de radicaux hydroxyles [9] :



Il est connu qu'à pH neutre  $H_2O_2$  réagit plus rapidement avec  $Fe(OH)^+$  pour générer des radicaux hydroxyles [8] :



Cette étude a pour objectif d'examiner l'influence du pH et de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène sur la dégradation/minéralisation de l'eau résiduaire contaminée par des tensioactifs anioniques, en faisant appel à la cinétique chimique. Ce travail présentera les résultats des expériences et les réactions prépondérantes pour justifier certains résultats.

## 2. Matériel et méthodes

L'eau résiduaire d'une usine de fabrication de détergents et cosmétiques a été utilisée dans cette étude. Les échantillons d'eaux prélevés à la sortie de la savonnerie ciblée ont été acheminés directement au laboratoire, puis traités dans les conditions *in situ*.

Pour chaque série d'expériences, le réacteur d'oxydation est rempli avec 250 mL d'eau usée prélevée à température et pH de l'eau brute. Après avoir homogénéisé le milieu réactionnel avec un agitateur magnétique, les doses appropriées de fer ferreux et de peroxyde d'hydrogène ont été ajoutées. A différents temps (à  $t_0$  et après 1, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 105 et 120 minutes), plusieurs aliquotes de 5 mL ont été prélevés du milieu réactionnel pour la mesure des teneurs en tensioactifs anioniques (MBAS) en fonction du temps. Les aliquotes prélevés sont directement stockés dans une glacière à glace sans extraction préalable. L'analyse des échantillons est effectuée à la fin des 120 min.

Les tensioactifs anioniques sont dosés par la méthode colorimétrique au bleu de méthylène (AFNOR T 73-260). La substance utilisée en tant qu'étalon étant le sodium dodécylsulfate (SDS), la concentration massique de la solution-étalon préparée est donnée par la formule :

$$\rho = \frac{m \times f_1}{f_2} \quad (6)$$

Où  $\rho$  est la concentration massique des tensioactifs anioniques dans la solution-étalon (en mg/l),  $m$  la masse du sodium dodécylsulfate (en mg) introduite dans 1 litre de solution préparée,  $f_2$  le facteur de dilution et  $f_1$  le facteur de conversion du SDS en MBAS, exprimé par :

$$f_1 = \frac{348}{288,4} = 1,207 \quad (7)$$

La concentration massique de MBAS dans un échantillon d'eau ( $W$ ) est le rapport de la masse ( $x$ , en mg) de MBAS lue sur la courbe d'étalonnage sur le volume ( $v$ , en litre) de la prise d'essai. D'où :

$$W = \frac{x}{v} \quad (8)$$

La concentration molaire de MBAS (en mol.L<sup>-1</sup>) s'exprimera comme suit :

$$[MBAS] = \frac{W}{M_{SDS}} \quad (9)$$

Où  $M_{SDS}$  représente la masse molaire du sodium dodécylsulfate (en g.L<sup>-1</sup>).

L'absorbance de la solution est mesurée à 650 nm avec le spectrophotomètre d'absorption moléculaire de marque HACHDR/2010.

Les taux d'abattement (ou rendement de la dégradation) des tensioactifs anioniques (MBAS) sont proportionnels aux taux de conversion de ces polluants. Le taux de conversion d'un constituant X (MBAS) au cours du temps ( $t$ ) est la fraction de X en défaut, en l'occurrence ce qui a été consommé. Il est symbolisé par  $\tau_x$ , et on le calcule comme suit :

$$\tau_x (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

Où  $C_0$  et  $C_t$  sont les concentrations volumiques du constituant X à l'instant initial et l'instant  $t$ , respectivement.

### 3. Résultats et discussion

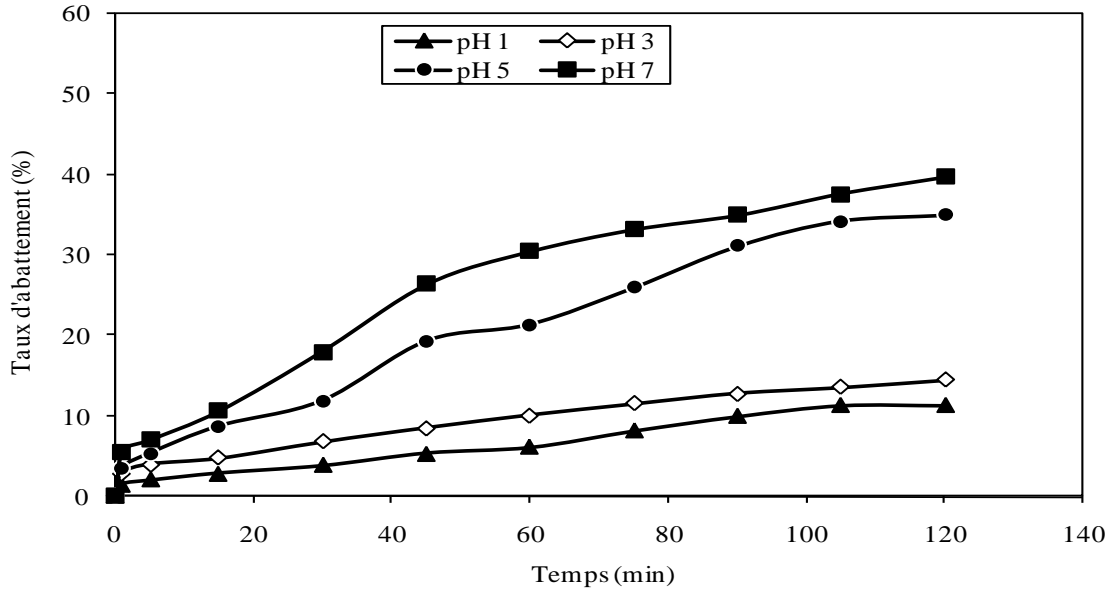
#### 3-1. Paramètres influençant la dégradation des tensioactifs anioniques

##### 3-1-1. Effet du pH initial

Les teneurs moyennes en tensioactifs anioniques dans les eaux résiduaires de la savonnerie varient de 7,2 à 11,1 mg.L<sup>-1</sup>, soit 2,5x10<sup>-5</sup> à 3,8x10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> environ. Pour éliminer ces polluants organiques des effluents, les expériences ont été réalisées à la température de l'eau brute ( $T \approx 34^\circ\text{C}$ ), et les valeurs de pH opératoires ont été fixées à 1, 3, 5 et 7, en maintenant les concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et en Fe<sup>2+</sup> à 3,47x10<sup>-3</sup> et 1,74x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, respectivement. Les cinétiques de dégradation des MBAS (3,6x10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>) dans l'eau résiduaire sont représentées à partir de la valeur nulle pour toutes les courbes. Sur la **Figure 1**, on observe que les courbes de disparition de MBAS pour la plage de pH explorée ont une allure similaire, même si les réactions à pH 1 et 3 évoluent plus lentement que celles observées à pH 5 et 7. On peut constater que le taux d'abattement de MBAS croît avec le pH de la solution traitée : environ 11,3%, 14,5%, 34,3% et 38,0 % respectivement pour le pH 1, 3, 5 et 7.

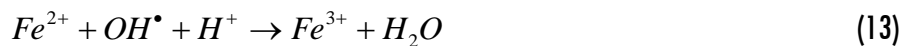
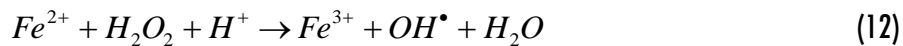
Les résultats expérimentaux obtenus à  $\text{pH} \leq 3$  sont moins satisfaisants. Ceci peut se justifier par deux faits : d'une part, que la quantité de radicaux hydroxyles éventuellement générés dans le milieu réactionnel est insuffisante, bien que le rapport molaire théorique entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et MBAS est d'environ 100 ; d'autre part, que la qualité de l'eau usée est susceptible de réduire l'efficacité du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II). En conséquence, les espèces oxydantes présentes, dans les deux cas de figures, deviennent visiblement trop faibles, de sorte que la probabilité de leur rencontre avec les molécules tensioactives soit réduite. Une autre raison pour justifier les faibles rendements est l'instabilité du peroxyde d'hydrogène à pH fortement acide. Kwon et al. [10] ont démontré qu'en solution aqueuse très acide, la molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> devient ion oxonium (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) par solvataion d'un proton :



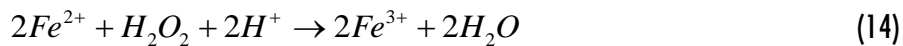


**Figure 1 :** Evolution des taux d'abattement de MBAS dans l'eau résiduaire de savonnerie par  $H_2O_2/Fe(II)$  à différents pH (1, 3, 5 et 7), avec  $[H_2O_2]_0 = 3,47 \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
Conditions :  $[MBAS]_0 = 3,6 \times 10^5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ ,  $T \approx 34^\circ C$ .

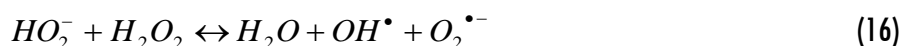
Cette forme acide du peroxyde d'hydrogène contribue à ralentir la décomposition radicalaire de  $H_2O_2$  par  $Fe(II)$ , et par conséquent à limiter l'efficacité du procédé étudié. De plus, la réaction de  $OH^\bullet$  avec l'excès d'ion  $H^+$  est également une autre raison qui justifierait la baisse de taux d'abattement de MBAS en milieu très acide [5]. Cette réaction peut s'écrire :



La combinaison de ces deux équations donne la réaction suivante :



Pour les expériences réalisées à  $pH \geq 5$ , les résultats ont montré que l'abattement des MBAS est plus satisfaisant, avec un maximum observé à pH 7. Cette performance peut être attribuée à l'espèce  $Fe(OH)^+$  prédominante dans les solutions à pH neutre et reconnue pour sa grande activité avec le  $H_2O_2$  [11]. En effet, en solution aqueuse neutre, la réaction de  $Fe(OH)^+$  avec  $H_2O_2$  génère plus rapidement des radicaux  $OH^\bullet$ , responsables de la dégradation des composés organiques. Gould [12] a démontré que la libération des radicaux hydroxyles à pH neutre est un processus indirect, qui débute par la dissociation de la molécule  $H_2O_2$  en ion hydroperoxyde  $HO_2^-$  ; ensuite, cet anion dit intermédiaire va réagir avec une autre molécule de  $H_2O_2$  non dissociée pour former le radical  $OH^\bullet$ .



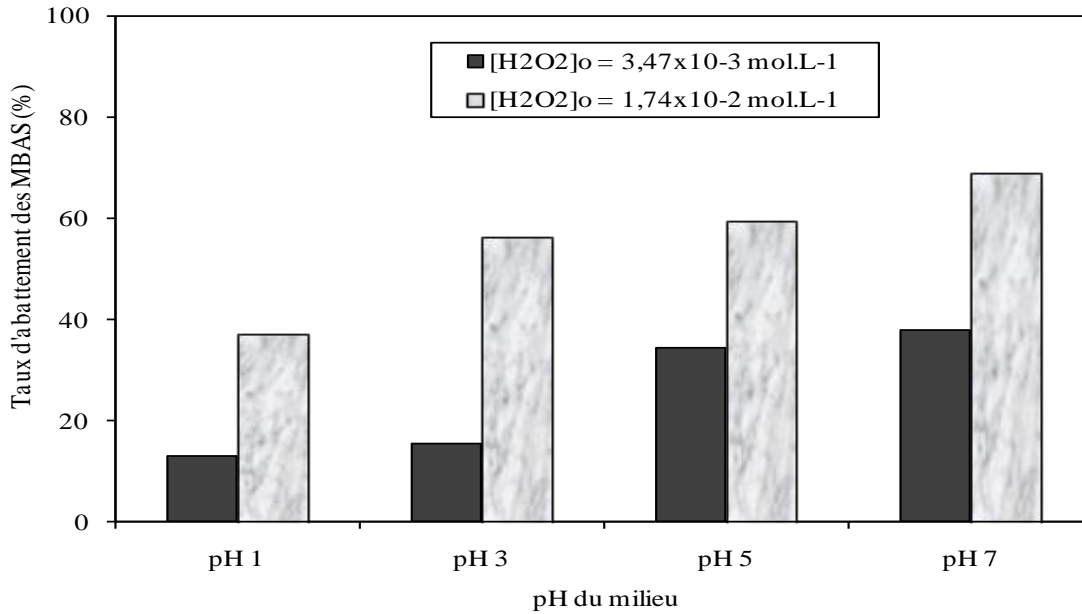
Dans les solutions à pH proche de la neutralité, la molécule de peroxyde d'hydrogène, en tant qu'espèce majoritaire, peut oxyder directement les composés organiques. Ceci a été montré par Gould [12] au cours de ses travaux sur la dégradation de résidus agricoles par  $H_2O_2$ . Il a même rapporté qu'à la température ambiante ( $25^\circ C$ ), le pH optimal pour un traitement oxydant est neutre ou légèrement alcalin. Kislenko et Berlin [13] ont démontré que l'attaque par  $H_2O_2$ , lors du traitement des dérivés de la lignine (l'acide lignosulfonique), concerne les chaînes aliphatiques plutôt que le noyau aromatique. Dans ce cas, une oxydation moléculaire des MBAS par  $H_2O_2$  dans ces solutions paraît plus raisonnable.

En dehors de radical hydroxyle et de peroxyde d'hydrogène, il est également possible que les tensioactifs soient consommés par le fer ferrique. A la fin du traitement des solutions à pH 5 et 7, on a observé dans le réacteur une formation de précipité de couleur brune. Ceci montre que dans ce domaine de pH, les ions  $Fe(III)$  formés par l'oxydation de  $Fe(II)$  par  $H_2O_2$  sont non négligeables. De plus, il est connu que  $Fe(III)$  est un coagulant dans le traitement des eaux usées, et il manifeste une plus grande tendance à former des complexes avec un certain nombre de bases organiques. Dans ce cas, il est probable que la réaction de précipitation observée entraîne aussi les tensioactifs anioniques après leur coagulation. La présence du groupe sulfate ou sulfonique dans les molécules tensioactives peut être à l'origine de ce résultat. D'autre part, les MBAS pourraient être éliminés par adsorption sur les solides en suspension, du fait de leur présence importante dans l'eau résiduaire de la savonnerie. Des travaux expérimentaux [14] confirment cette hypothèse et révèlent que l'adsorption est liée à la quantité de solides en suspension, mais aussi à la fraction de carbone organique dissous. La coagulation et l'adsorption sont deux phénomènes qui dépendent essentiellement du pH de la solution traitée ; ils se produisent plus facilement en milieu neutre ou légèrement basique [15]. Si par précipitation les tensioactifs anioniques échappent au traitement par oxydation, leur élimination devient de ce fait un processus presque exclusivement physique ; dans ce cas, l'oxydation chimique par le système  $H_2O_2/Fe(II)$  est insignifiante.

### **3-1-2. Effet de la dose initiale de $H_2O_2$**

Pour augmenter le rendement de l'oxydation des tensioactifs anioniques, il fallait utiliser une dose initiale plus importante de  $H_2O_2$  ( $1,74 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) permettant d'atteindre, dans les conditions expérimentales identiques, le même objectif que précédemment ( $3,47 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} H_2O_2$ ).

La **Figure 2** présente les taux d'abattement de MBAS à environ  $34^\circ C$  pour des concentrations initiales en  $H_2O_2$  de  $3,47 \times 10^{-3}$  et  $1,74 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , correspondant à environ 116 et 580 fois la concentration initiale en MBAS de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dépendamment de la valeur du pH, les MBAS subissent un abattement plus important avec  $1,74 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} H_2O_2$  (d'environ 37 à 69%) qu'avec  $3,47 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} H_2O_2$  (d'environ 13 à 38%). Ceci paraît normal, puisque l'augmentation de la dose de  $H_2O_2$  accroît le taux de production des radicaux  $OH^\bullet$  par la réaction entre  $H_2O_2$  et  $Fe^{+2}$  [16], et augmente par conséquent la probabilité de rencontre des molécules tensioactives avec les radicaux hydroxyles libres. Toutefois, il apparaît que l'élimination des MBAS augmente avec le pH ; les taux maximums sont obtenus à pH 7. Wang et al. [17] ont fait la même observation dans le traitement des eaux usées d'industrie de détergents, où le tensioactif anionique (alkylbenzène sulfonate linéaire) a été efficacement éliminé dans le domaine de pH 6-9.



**Figure 2 :** Taux d'abattement de MBAS dans l'eau résiduaire de savonnerie par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) à différents pH, avec [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3,47x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> et 1,74x10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Conditions : [MBAS]<sub>0</sub> = 3,0x10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 2, T ≈ 34°C.

### 3-1-3. Constantes cinétiques de dégradation des tensioactifs anioniques

L'oxydation d'une molécule de tensioactif anionique par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) peut être représentée par le modèle cinétique de réaction de pseudo-premier ordre :

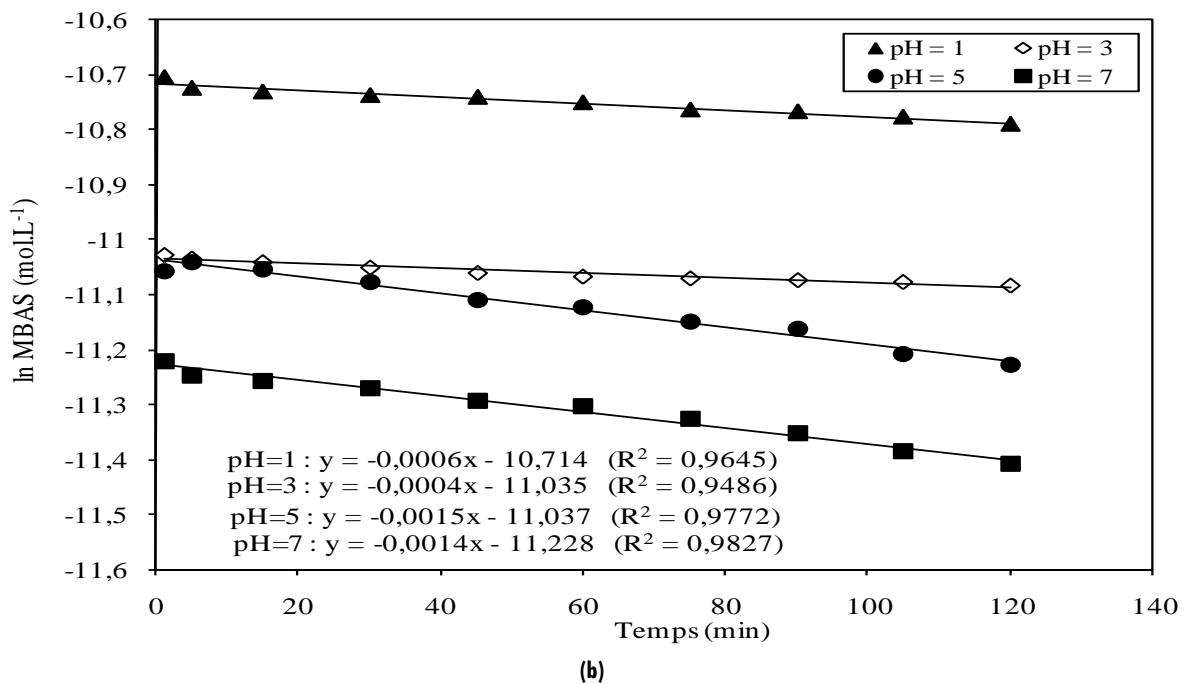
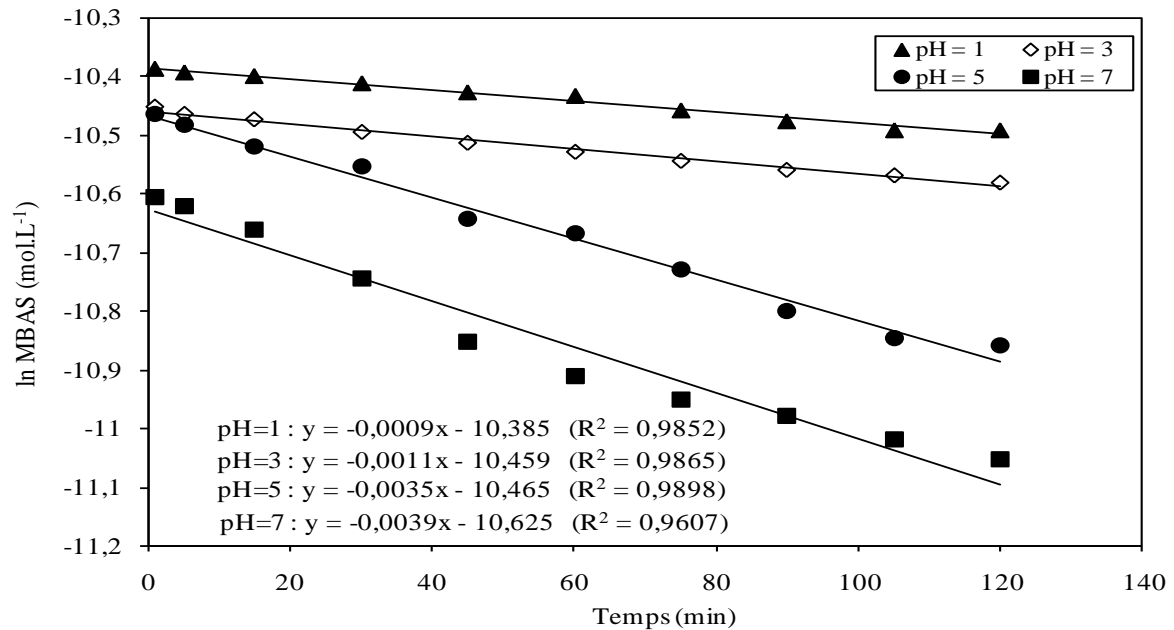
$$\frac{d[\text{MBAS}]}{dt} = -k_{\text{app}} \cdot [\text{MBAS}] \quad (17)$$

dont l'intégration conduit à l'équation :

$$\ln[\text{MBAS}] = -k_{\text{app}} \cdot t + \ln[\text{MBAS}]_0 \quad (18)$$

dans laquelle k<sub>app</sub> représente la constante de vitesse apparente (min<sup>-1</sup>).

Les graphes de la fonction ln[MBAS] = f(t) illustrés par les **Figures 3(a) et 3(b)** permettent d'observer des coefficients de régression linéaires supérieurs ou égaux à 0,95, justifiant ainsi la réaction de pseudo-premier ordre pour la dégradation des MBAS. Les résultats obtenus montrent que l'élimination des tensioactifs anioniques est plus rapide à pH proche de la neutralité (5) ou neutre (7) qu'à pH acide (1 et 3). Cette évolution de la réaction dépend de la quantité totale de fer ferrique produit et du pH initial, car le peroxyde d'hydrogène réagit plus rapidement sur Fe(OH)<sup>+</sup> que sur Fe<sup>+2</sup> [18].



**Figure 3 :** Cinétique de dégradation de MBAS par  $H_2O_2/Fe(II)$  à différents pH (1, 3, 5, 7), avec  
 (a)  $[H_2O_2]_0 = 3,47 \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$  et (b)  $[H_2O_2]_0 = 1,74 \times 10^2 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
 Conditions :  $[MBAS]_0 = 3,0 \times 10^5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ ,  $T \approx 34^\circ\text{C}$ .

D'après les résultats, l'apport d'une dose plus élevée de  $H_2O_2$  n'a pas amélioré la vitesse de réaction, mais au contraire elle n'a fait que la ralentir. Des remarques similaires ont été rapportées par d'autres travaux [9,19] dans le cas de l'oxydation des composés organiques comme le phénol, le chlorophénol, l'atrazine ou les colorants. Ceux-ci ont montré que l'augmentation de  $H_2O_2$  n'accélère par la réaction, mais elle ne fait qu'accroître la disparition des polluants.



#### 4. Conclusion

L'efficacité de  $H_2O_2/Fe(II)$  dépend essentiellement de la concentration initiale de  $H_2O_2$  et du pH. Une concentration en  $H_2O_2$  de  $3,47 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  a permis d'éliminer environ 13 à 40% de MBAS. Ces rendements sont améliorés lorsque des doses plus importantes de peroxyde d'hydrogène sont appliquées. Pour  $1,74 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ , les abattements sont de l'ordre de 37 à 69% pour MBAS. La cinétique de disparition des tensioactifs anioniques présente un taux d'abattement maximum (69 %) à pH 7. Des valeurs optimales de pH = 7 pour l'élimination de MBAS par  $H_2O_2/Fe(II)$ , montrent que ce système apparaît à la fois comme une méthode d'oxydation et comme une méthode de coagulation. La disparition des MBAS suit une loi de premier ordre.

#### Remerciements

*Cette étude a été effectuée avec l'apport financier de la Fondation Internationale pour la Science (FIS) dans le cadre d'une thèse. Les auteurs tiennent à rendre un dernier hommage posthume au Prof KOTCHI K. Pierre pour sa participation dans l'élaboration, l'exploitation des plans d'expériences et la rédaction de ce manuscrit.*

#### Références

- [1] - N. Moulâi-Mostafa and M. Tir, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1 (2002) 427-431.
- [2] - G.A. Cioba, C. Radovan, I. Vlaicus and L. Pitulice, *Electrochim. Acta.*, 46 (2000) 297-303.
- [3] - W-H. Ding, S-H. Tzing and J-H. Lo, *Chemosphere*, 38 (1999) 2597-2606.
- [4] - J. De Laat, Truong Le G., et B. Legube, *Chemosphere*, 55 (2004) 715-723.
- [5] - Y. Deng et D. J. Englehardt *Wat. Res.* 40 (2006) 3683-94.
- [6] - E.R. Bandala, M. A. Pelàez, M.J. Salgado, L. Torres, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 578—584.
- [7] - F. Haber et J.J. Weiss. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 147 (1934) 332.
- [8] - H.J. Gallard, De Laat and B. Legube, *New. J. Chem.*, 22 (1998) 263-268.
- [9] - G. Lopez-Cueto, M. Ostra, C. Ubide, et J. Zuriarrain. *Anal. Chim. Acta*, sous presse (2003).
- [10] - B.G. Kwon, D.S. Lee, N. Kang et J.Y. Yoon, *Wat. Res.*, 33 (1999) 210-218.
- [11] - F. Haber et J.J. Weiss, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 147 (1934) 332.
- [12] - J.M. Gould, *Biotechnology and Bioengineering*. 26 (1984) 46-52.
- [13] - V.N. Kislenco et A. Berlin, *Europ. Polym. Journ.* 32, 8 (1996) 1023-1029.
- [14] - J.C. Westall., H. Chen., W. Zhang, B.J. Brownawell, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 3110-3118

- [15] - S.-S. Lin et M.D. Gurol, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 1417-1423.
- [16] - V. Kavitha and K. Palanivelu, *Wat. Res.*, 39 (2005) 3062-3072.
- [17] - X.-J. Wang, Y. Song and J.-S. Mai, *J. Hazard. Mater.*, 160 (2008) 344-348
- [18] - N., Lee D.S. et Yoon J., *Chemosphere*, 47 (2002) 915-924.
- [19] - K. Swaminathan., S. Sandhya, A. Carmalin Sophia, K. Pachhade and Y.V. Subrahmanyam, *Chemosphere*, 50 (2003) 619-625