



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Akli Mohand Oulhadj (Bouira)

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés
Laboratoire des Matériaux et Développement Durable

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté pour l'obtention du Diplôme de Master par

GUEALIA NASSIMA

TALBI HADJILA

Spécialité : Génie des Procédés
Option : Science et Génie de l'Environnement

THEME

**Dégradation de colorant Fuchsine basique par les
procédés Fenton et électro- Fenton**

Soutenu le : 25/09/2017

Devant le jury composé de :

A. MERAKCHI	M.A.A	Université de Bouira	Présidente
A. BESTANI	M.A.A	Université de Bouira	Examineur
H. LOUNICI	Professeur	Université de Bouira	Promoteur
A.A. FAKIR	Doctorante	Université de Bouira	Copromotrice

Résumé

Les procédés d'oxydation avancés (POA) permettent la dégradation totale (minéralisation) en milieu aqueux des polluants organiques persistants et/ou toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Cette étude porte sur l'application de deux procédés principaux : procédé Fenton et électro-Fenton, sur la dégradation de colorant Fuchsine basique et de déterminer les conditions optimales de sa dégradation. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités oxydantes très réactives, les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qui sont capables d'oxyder n'importe quel polluant organique ou organométallique jusqu'au stade ultime d'oxydation, c'est-à-dire la minéralisation (transformation en CO_2 et H_2O_2).

Dans le cas de colorant étudié (FB), il a été montré que le taux de minéralisation par le procédé électro-Fenton dépend des paramètres expérimentaux tels que l'intensité du courant appliqué, la concentration du support électrolytique, etc...

Cette étude a montré que l'électrolyse du colorant suit une cinétique de pseudo premier ordre. Dans les conditions expérimentales optimales ($I = 300 \text{ mA}$ et $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 40 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$), le taux de dégradation obtenu pour la solution aqueuse de colorant étudié est 100% après 6 min de traitement.

Le taux de minéralisation par le procédé Fenton est fonction des doses des réactifs utilisés et de rapport $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$, pH du milieu.

Ainsi, le taux de dégradation obtenu est de l'ordre de 97,56 % pour une durée de traitement de 120 min. Une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur toute la durée de réaction.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée, Colorant synthétiques, Electro-Fenton, Fenton, Radicaux hydroxyles, Traitement des eaux.

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu le bon dieu pour le courage qu'il nous a donné afin de mener ce travail à terme.

Toute notre reconnaissance et gratitude pour notre promoteur

M^R H.LOUNICI sans oublier de remercier infiniment

Mlle A.A. Fakir, Co-promotrice à qui nous exprimons nos profonde gratitude pour son soutien et ses encouragements.

Nous adressons avec tous nos respects nos remerciements aux membres de jury: M^{eme} A.MIRAKCHI et M^R A.BESTANI.

Nous tenons à remercier également Mme T. Hamdi, Laborantine au Département de Chimie à l'institut de technologie, pour toute l'aide qu'elle nous a apportée durant ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	
Remerciement	
Tables des matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abbréviations et symboles	
Introduction	1

Chapitre I

Les colorants et les méthodes classiques d'épuration

I-1-Les colorant.....	4
I-1-1:Définition des colorants.....	4
I-1-2:Classification des colorants.....	5
I-1-3: Utilisation et applications des colorants.....	9
I-1-4: Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	10
I-1-5: Législation sur l'environnement.....	11
I-2: Procèdes de traitement des eaux colorées	11
I-2-1: Méthodes physiques.....	11
I-2-2 : Méthodes chimiques.....	12
I-2-3 : Méthodes biologiques.....	13

Chapitre II

Les procédés d'oxydation avancée

II-1-Introduction.....	16
II -2- Réactivité des radicaux hydroxyles.....	17
II-3: Différent types de procédés d'oxydation avancée.....	19
II-3-1: Les procédés d'oxydation homogène.....	19

II-3-2- Procède photochimique homogène UV	22
II-3-4: Photocatalyse hétérogène (semi-conducteur).....	25
II-3-5: Procédé électrochimique d'oxydation avancée.....	26
II-3-6: Irradiation avec les ultrasons.....	28
II-4: Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	29
II-4-1: Influence du pH	29
II-4-2: Influence de la température.....	29
II-4-3: Influence de la concentration du catalyseur.....	30
II-4-4: Influence du rapport des réactifs $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$	30
II-4-5: Les réactions parasites pouvant affecter le réactif de Fenton.....	30
II.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Électro-Fenton.....	31
II-5-1: Les électrodes.....	31
II-5-2: Catalyseur (sel de Fe^{2+} ou Fe^{3+}).....	32
II-5-3: Le courant d'électrolyse.....	33
II-5-4: L'électrolyte.....	33
II-6: Cinétique de dégradation.....	34
II-6-1: Cas général.....	34
II-6-2: Cas particulier des systèmes pour lesquels H_2O_2 est en excès.....	35

Chapitre III

Matériels et méthodes

III-1: Colorant étudié.....	36
III-2: Produits Chimiques.....	38
III-3: Mode opératoire	38

III-3-1: Préparation des solutions.....	38
III-3-2 : Démarche expérimentale pour le procédé Fenton	39
III-3-3: Réacteur d'électro-Fenton (E-F).....	39
III-3-4: Description du système électrochimique.....	40
III-3-5: préparation des électrodes.....;	40
III-3-6 : Démarche expérimentale pour le procédé électro-Fenton.....	41
III-4 : Techniques d'analyses utilisées.....	41
III-4-1: Principe de la spectrophotométrie UV /Visible	41
III-4-2: Détermination de λ_{\max}	42
III-4-3: Courbe d'étalonnage de l'appareil.....	43
III-4-4: Mesure de pH.....	45

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV-1: Oxydation de Fuchsine basique par le procédé Fenton	46
IV-1-1: Effet de pH	46
IV-1-2: Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène.....	50
IV-1-3: Effet de la concentration de Fe^{2+}	54
IV-1-4: Effet de la concentration de FB	56
IV-2 : Oxydation de Fuchsine basique par le procédé électro-Fenton.....	60
IV-2-2: Effet de l'intensité de courant.....	60
IV-2-2: Effet de la concentration du support électrolytique.....	62
IV-2-3: Effet de la concentration initiale du colorant.....	65
Conclusion	69
Références bibliographiques.....	71

Annexe

LISTE DES FIGURES

Figure II- 1 : Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide	21
Figure II-2 : Schéma réactionnel du procédé Photo Fenton.....	25
Figure II-3 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.....	26
Figure II-4 : Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé électro-Fenton.....	28
Figure II-5 : Cinétique de disparition d'un substrat organique dans le cas où $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 > 2$	35
Figure-III -1 : Préparation de la solution de fuchsine basique à 50 mg /l.....	38
Figure-III -2 : Description schématique de la cellule électrochimique utilisée.....	39
Figure III-3 : Le spectre UV/Visible du FB.....	43
Figure III-4: Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage du FB par UV /Visible.....	44
Figure IV- 1 : Evolution de rendement de la dégradation du FB pour de différents pH en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50\text{mg/l}$, $[Fe^{2+}]=0,5\text{mM}$, $[H_2O_2]=5\text{mM}$	47
Figure IV- 2 : Cinétique de dégradation du FB pour de différents pH en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50\text{mg/l}$, $[Fe^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[H_2O_2]=5\text{mM}$	48
Figure IV-3 : détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation oxydative du FB pour de différents pH en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50\text{mg/l}$, $[Fe^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[H_2O_2]=5\text{mM}$;;	49
Figure IV- 4 : <i>Influence du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ sur le rendement de la dégradation du FB par procédé Fenton, avec $[Fe^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[FB] = 50\text{mg/l}$, $\text{pH}=3$.</i>	51
Figure IV- 5 : Cinétique de dégradation du FB pour de différents rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50\text{mg/l}$, $[Fe^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $\text{pH}=3$	52

Figure III-6 : détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation oxydative du FB pour de différents rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50mg/l$, $[Fe^{2+}]= 0,5mM$, à $pH=3$	53
Figure IV-7 : Influence du $[Fe^{2+}]$ sur le rendement de la dégradation du FB par procédé Fenton, avec $[H_2O_2] = 5mM$, $[FB] = 50mg/l$, $pH=3$	54
Figure IV- 8 : Cinétique de dégradation du FB pour de différents $[Fe^{2+}]$ en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton avec : $[H_2O_2] = 5mM$, $[FB] = 50mg/l$, $pH=3$	55
Figure IV-9 : détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation oxydative du FB pour de différents $[Fe^{2+}]$ en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50mg/l$, $[H_2O_2]= 5mM$, $pH=3$	56
Figure IV-10: Influence du $[FB]$ sur le rendement de la dégradation du FB par procédé Fenton, avec $[H_2O_2] = 5mM$, $[Fe^{2+}]= 0,5mM$, $pH =3$	57
Figure IV-11 : Cinétique de dégradation du FB pour de différents $[FB]$ en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton avec : $[Fe^{2+}]=0,5mM$, $[H_2O_2]= 5mM$, $pH=3$	58
Figure IV-12 : détermination des constantes cinétiques apparentes de dégradation du FB pour de différents $[FB]$ en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton avec : $[Fe^{2+}]=0,5mM$, $[H_2O_2]= 5mM$, à $pH=3$	59
Figure IV-13: Influence de l'intensité du courant sur le rendement de la dégradation du FB par procédé électro-Fenton, avec $[FB] =50mg/l$, $[Fe^{2+}]= 0,25mM$, $pH=3$, $[Na_2SO_4]= 50mM$	60
Figure IV- 14 : Cinétique de dégradation du FB pour différentes intensité de courant en fonction du temps lors traitement par procédé électro-Fenton avec : $[FB] = 50mg/l$, $[Fe^{2+}]= 0,25mM$, $pH =3$, $[Na_2SO_4]= 50mM$	61
Figure IV-15: détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation du FB pour de différents intensité de courant en fonction du temps lors traitement par procédé électro-Fenton avec : $[FB] = 50mg/l$, $[Fe^{2+}]= 0,25mM$, $pH =3$, $[Na_2SO_4]= 50mM$	61

Figure IV-16: Influence de la concentration de l'électrolyte sur le rendement de la dégradation du FB par procédé électro-Fenton, avec [FB] = 50mg/l, [Fe ²⁺]= 0,25mM, pH =3, et à I = 300 mA.....	63
Figure IV- 17 : Cinétique de dégradation du FB pour différentes concentration de l'électrolyte en fonction du temps lors traitement par procédé électro-Fenton avec : [FB] = 50mg/l, [Fe ²⁺]= 0,25mM, pH =3, et à I = 300 mA.....	64
Figure IV-18: détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation du FB pour de différents concentration de l'électrolyte en fonction du temps lors traitement par procédé électro-Fenton avec : [FB] = 50mg/l, [Fe ²⁺]= 0,25mM, pH =3, et à I = 300 mA.....	64
Figure IV-19: Influence de la concentration initiale de FB sur le rendement de la dégradation du FB par procédé électro-Fenton, avec : [Fe ²⁺]= 0,25mM, pH = 3, [Na ₂ SO ₄]= 40 mM et à I = 300 mA.....	66
Figure IV- 20 : Influence de la concentration initiale du FB sur la cinétique de sa dégradation en fonction du temps lors de traitement par procédé électro-Fenton avec : [Fe ²⁺]= 0,25mM, pH =3, [Na ₂ SO ₄]= 40 mM et à I = 300 mA.....	66
Figure IV-21: détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation du FB pour des concentrations initiale du colorant en fonction du temps lors de traitement par procédé électro-Fenton avec : [Fe ²⁺]= 0,25mM, pH =3, [Na ₂ SO ₄]= 40 mM et à I = 300 mA.....	67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	4
Tableau-I-2: La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore.....	5
Tableau I-3: Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textile.....	11
Tableau I-4: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.....;	14
Tableau II-1 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques.....	17
Tableau II-2 : Différents modes d'action du radical hydroxyle.....	18
Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques du Fuchsine basique.....	37
Tableau III-2 : Produits chimiques utilisés.....	38
Tableau III-3 : Valeurs d'absorbance = $f(C)$ à $\lambda_{\max} = 547 \text{ nm}$ pour le FB.....	44
Tableau IV- 1 : Rendement de dégradation du FB par le procédé Fenton en fonction du pH à $t = 40\text{min}$	47
Tableau IV-2 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du FB pour de différents pH.....	49
Tableau IV-3 : Rendement de dégradation du FB par le procédé Fenton en fonction du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ m M}$ à $t = 40\text{min}$	51
Tableau IV-4 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du FB pour de différents rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$, à $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$	53
Tableau IV-5 : Rendement de dégradation du FB par le procédé Fenton en fonction du $[\text{Fe}^{2+}]$ à $t = 40 \text{ min}$	54
Tableau IV-6 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du FB pour de différents $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$	56
Tableau IV-7: Rendement de dégradation du FB par le procédé Fenton en fonction du $[\text{FB}]$ avec : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$ et à $t = 40\text{min}$	57
Tableau IV-8 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du FB pour de différents $[\text{FB}]$, avec : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5\text{Mm}$ et à $\text{pH} = 3$	59

Tableau IV-9: Constante cinétique de pseudo-premier ordre et le rendement de dégradation du FB pour de différentes intensités de courant.....	62
Tableau IV-10: Constante cinétique de pseudo-premier ordre et le rendement de dégradation du FB pour de différentes concentrations de l'électrolyte.....	65
Tableau IV-11: Constante cinétique de pseudo-premier ordre et le rendement de dégradation du FB pour différentes concentrations initiales de FB.....	67

LISTE DES ABBRÉVIATIONS ET SYMBOLES

A	Absorbance.
A₀	Absorbance à l'instant t = 0
C	Concentration au temps t
C₀	Concentration initiale
cm	Centimètre
é	Électron
E-F	Électro-Fenton
FB	Fuchsine basique
h	Constante de Planck
I	Intensité du courant
I₀	Intensité de la lumière monochromatique incidente.
K_{app}	Constantes de vitesse apparente
k_{OH}	Constante de vitesse de réaction avec OH[•]
L	Litre
l	Longueur du chemin optique.
mA	Milliampère
mg	Milligramme
min	Minute
mL	Millilitre
mM	Milli mol / Litre
pH	Potentiel standard
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
R	Rapport [H₂O₂] / [FB]
R²	Coefficient de corrélation
S	Seconde
T	Température (°C)
UV	Ultra-violet
ε	Coefficient d'extinction molaire.
λ	Longueur d'onde de la radiation (nm).
λ_{max}	Longueur d'onde irradiation maximale.
	Fréquence

INTRODUCTION

Il n'est un secret pour personne que l'eau, au même titre que l'air, est une ressource indispensable à tout être vivant sur terre, constituant près de 70% de la masse d'un être humain. Elle entre dans différents usages, du plus élémentaire comme la consommation ou l'agriculture au plus avancé comme l'industrie chimique. Sa répartition étant non homogène à la surface du globe, cette ressource représente à la fois un enjeu politique, économique et stratégique. L'importance que revêt cette ressource fait que sa protection et sa conservation sont essentielles. En effet l'eau est soumise à différents types de pollution qui peuvent la rendre impropre voir dangereuse pour la consommation. La présence des colorants en tant que polluants organiques dans les eaux constitue un problème récurrent dans le monde.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante dans les eaux résiduaires fortement chargées en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [1]. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur l'eau destinée à la consommation humaine vise à fournir aux consommateurs une eau ne constituant pas de risques pour la santé humaine.

En définitif, la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles.

Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement. Il existe des techniques classiques de traitement des eaux polluées tels que les méthodes physiques de transfert de masse (décantation [2], précipitation [3], adsorption des polluants sur le charbon actif [4]),

INTRODUCTION

l'incinération [5], ou la voie biologique [6]. L'expérience a montré que tous ces procédés sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire, soit source de pollution secondaire (formation de boue). En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et même toxiques. De plus certains produits résistent à ce type de traitement. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et persistants.

A contrario, l'oxydation a toujours été présentée comme une alternative « propre », pas ou peu productrice de déchets et permettant souvent de rendre biodégradable ou de détoxifier un effluent avant un éventuel traitement par voie biologique. Toutefois, Les procédés classiques d'oxydation en milieu aqueux sont de plus en plus nombreux dans le traitement des eaux résiduaires. Ces procédés sont souvent couplés avec un traitement biologique afin d'augmenter la dégradation des effluents traités. Certains traitements d'oxydation peuvent être réalisés par des procédés mettant en œuvre le chlore ou l'ozone. L'oxydation par l'ozone ou le chlore sont des méthodes relativement efficaces mais ne sont pas souhaitables à cause de leur coût en équipement et leur fonctionnement ainsi que la génération d'une pollution secondaire (formation des intermédiaires toxiques, notamment dans la chloration, tels que des trihalométhanes ou chlorophénols).

Pour toutes ces raisons (faible minéralisation, possibilité de formation de sous-produits toxiques), les chercheurs dans le domaine de l'oxydation ont concentré leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants, appelés « *procédés d'oxydation avancée (POA)* ». Ces technologies ont déjà leurs potentiels dans le traitement de polluants organiques toxiques et/ou biorécalcitrants. Les POA sont basés sur la production *in situ* des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), espèce très fortement oxydantes et extrêmement réactives. Ces radicaux sont capables de minéraliser n'importe quel composé organique et organométallique.

Les POA incluent des procédés d'oxydation chimique en phase homogène : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ (réactif de Fenton), O_3/OH^- (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), etc. ; des procédés photochimiques : UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Photolyse de H_2O_2), O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{UV}$ (photo-Fenton ou photocatalyse homogène), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène), etc. ; des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton) ; des procédés

INTRODUCTION

électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide).

Le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a fait l'objet de nombreuses études pour la dégradation de la matière organique dans divers type d'eau : eaux de boisson [7], rejets d'explosifs [8-9], rejets industriels et agricoles [10-11], il est aussi utilisé dans le traitement des surfactants [12] et des sols pollués [13-14]. Ses applications sont limitées par la nécessité d'opérer à pH acide (pH voisin de 3), la nécessité d'utilisés de grande quantité de réactifs chimiques et la formation de boues de procès sous forme d'hydroxyde ferrique. Pour remédier à ces problèmes, les chercheurs ont montré l'intérêt d'assister la réaction de Fenton électrochimiquement (électro-Fenton).

L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles et permet d'augmenter l'efficacité de dégradation de manière significative. Des sels de fer ferrique ou ferreux sont introduits dans le milieu. Par application d'un courant électrique, le catalyseur est continuellement régénéré dans le milieu réactionnel et réagit avec le peroxyde d'hydrogène électrogénéré pour former des radicaux hydroxyles ($\text{HO}\bullet$) par réaction chimique dite de Fenton. Ce sont des oxydants puissants qui sont responsables de la complète minéralisation de la matière organique. De récentes études ont appliqué le procédé Electro-Fenton à la dégradation d'une variété de composés organiques incluant pesticides, polluants industriels, biphényles polychlorés, solvants chlorés et colorants organiques [15-16]. L'avantage de ce type de procédé est sa non-sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

L'objectif de cette étude est montrer que les performances du procédé Fenton et électro-Fenton sur la dégradation du colorant **Fuchsine basique** sont importantes en déterminant les conditions optimales de sa dégradation.

Ce travail est structuré en 4 chapitres suivant une introduction générale.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants et méthodes classiques d'épuration, puis une synthèse bibliographique sur les principaux procédés d'oxydation avancée, avec leurs mécanismes, est présentée dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre, présente la démarche expérimentale, les matériaux nécessaires et les méthodes analytiques pour effectuer l'expérimentation.

Quant au dernier chapitre, il sera consacré à la détermination des conditions optimales de la dégradation du Fuchsine basique ainsi que la détermination des constantes de vitesses suivi la cinétique de dégradation de FB par les procédés Fenton et électro-Fenton.

I-1 : Les colorants

I-1-1 : Définition des colorants

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant [17].

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire où ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17^{ème} siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'aujourd'hui, en citant quelques colorants et leurs date de création : mauvéine 1856, magenta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974...etc. [18]

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles [19]. C'est le plus souvent un composé organique. Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachées généralement aux anneaux aromatiques. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochromes. [20]

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupements chromophore	Groupements auxochrome
Azo -N=N-	Amine tertiaire -NR ₂
Azométhine -CH=N-	Amine secondaire -NHR
Azoxy -N=N=O	Amine primaire -NH ₂
Nitro -NO ₂	Hydroxyl -OH
Nitroso -N=O	Métoxy -OCH ₃
Carbonyl CO	Iode -I
Thio CS	Brome -Br
Ethényl C=C	Chlore -Cl

Il existe des colorants naturels et d'autre synthétiques. Ces colorants sont utilisés dans différents domaines industriels par exemples : l'industrie agroalimentaire, industrie textile, industrie de peinture, etc....

Annuellement, plus de 100.000 colorants différents et des pigments comportant 700.000 tonnes du colorant sont produits dans le monde entier, et 8-12% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les jets et les fleuves [21].

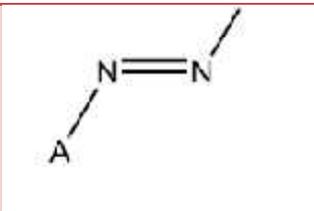
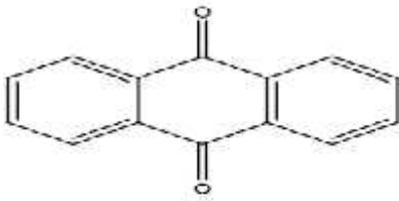
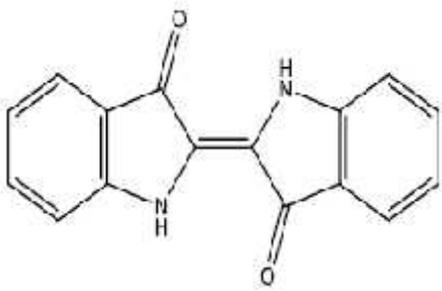
Ces décharges colorées ont causé divers problèmes écologiques et sont dangereux pour certains organismes, dû à leurs effets toxiques et/ou cancérigènes, et réduisent la pénétration de la lumière due à leur couleur. Ainsi, le traitement de ces effluents colorés est impératif pour la protection de l'environnement.

I-1-2 : Classification des colorants

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application.

a-Classification chimique

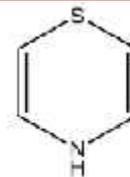
Tableau-I-2 : La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore :

Colorants	Utilisations	Structures
<p>Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).</p>	<p>Teinture des fibres cellulosiques.</p>	
<p>Antraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-antraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂.</p>	<p>Teinture de textile</p>	
<p>Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.</p>	<p>Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.</p>	

Chapitre I: Les colorants et les méthodes classiques d'épuration

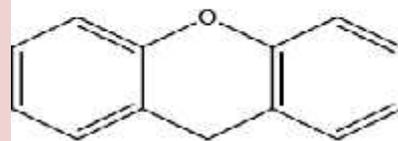
Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.

- Textile,
- médecine,
- pharmacie,
- peinture



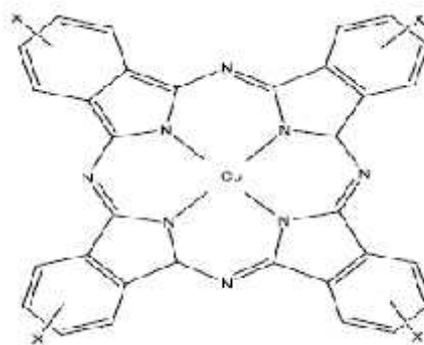
Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.

- Teinture de textile
- fongicide



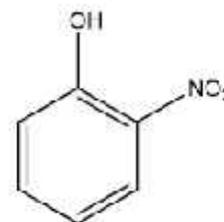
Phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

- Colorants
- pigments



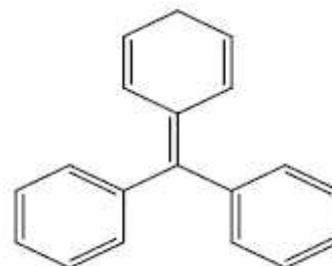
Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

Coloration de papier.



Triphénylméthanés : Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

- Colorants textile,
- Indicateur de pH.



b- Classification selon le domaine d'application

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas, en se basant sur le groupe auxochrome.

- *Colorants à mordant*

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes.

- *Colorants acides ou anioniques*

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonâtes permettant leur solubilisation dans l'eau.

- *Colorants basiques ou cationiques*

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques.

- *Colorants métallifères*

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :

- à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158.
- ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60.

Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides

- *Colorants directs*

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonâtes), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé.

- *Colorants au soufre*

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures.

Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne.

- *Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés*

L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie.

- *Colorants réactifs*

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres.

La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.

- *Colorants azoïques insolubles*

Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

- *Colorants dispersés*

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs).

- *Pigments*

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais

également en teinture (par exemple : articles dits dé lavables). Ils sont d'origines très diverses: certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert).

- *Colorant thiazine*

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique [22]. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [23]. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie [24], et employés comme antihistaminiques, tranquillisants [25], et comme des insecticides, des photo-sensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens. [26] Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène. [27]

Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876 [28].

I-1-3 : Utilisation et applications des colorants

Les colorants peuvent être impliqués dans différents domaines tels que [29]:

- L'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile a usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile a usage médicale ...),
- L'industrie de matières plastiques (pigments),
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments),
- L'industrie pharmaceutique (colorants),
- L'industrie des cosmétiques,
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles,
- L'imprimerie (encre, papier).

I-1-4 : Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

a- Sur l'environnement: la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. [19]

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

b- Les impacts dangereux sur la santé: sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent:

- Etre mutagènes.
- Etre Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I-1-5 : Législation sur l'environnement

Vu le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, l'Algérie est comme tous les pays européens a mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (tableau I-4)[30] .

Tableau I-3 : Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles [17]

Paramètres	Valeurs limites
T°(c)	30
pH	6,5-8,5
DBO₅ (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décanales (mg/l)	0,4
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

I-2 : Procédés de traitement des eaux colorées**I-2-1: Méthodes physiques***a: Filtration sur membrane*

Cette technique permet la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température.

La nature de la membrane varie et son application à la dépollution de l'eau en dépend fortement : il existe des membranes poreuses (microfiltration: pores de 0,05 à 10 µm, ultrafiltration: pores de 1 à 100 nm, nanofiltration: pores de 1 à 2 nm), des membranes denses (osmose inverse) ou encore des membranes échangeuses d'ions. Le procédé d'osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultra-pure. [31]

Les autres procédés membranaires sont souvent couplés à d'autres techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement. [32-33]

b: Adsorption (sur charbon actif)

Le charbon actif est le plus couramment utilisé en adsorption des molécules colorantes, toutefois un grand nombre d'autres matériaux peuvent être employés. Plusieurs charbons de différentes origines ont montré une grande efficacité d'adsorption des colorants. La surface spécifique des charbons actifs du commerce, employés pour l'épuration des eaux résiduaires, se situe entre 600 et 1200 m²g⁻¹.

La plupart des molécules organiques se fixent à leur surface (capable d'adsorber la plupart des colorants) [34]. Les plus mal retenues sont les plus polaires non aromatiques et les linéaires de très faible masse molaire (alcools simples, premiers acides organiques, etc.). La principale limite d'un tel traitement réside dans le fait qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer. De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé. [35]

I-2-2 : Méthodes chimiques

Les traitements chimiques peuvent être classés selon 2 groupes :

- i) les méthodes de récupération qui consistent à la précipitation, complexations ou coagulation
- ii) les méthodes d'oxydation.

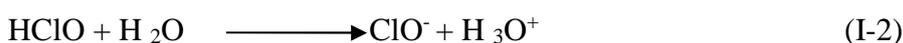
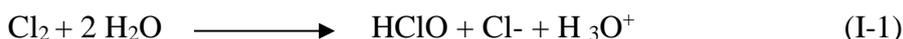
a- Les méthodes de récupération

- *La clarification:* par (coagulation-floculation-décantation) est un des procédés les plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux (de fer ou d'aluminium). Il y a formation de floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [36] .
- *La précipitation:* par ajout d'un agent chimique permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO₄³⁻) à l'aide de sels de fer (III) ou d'aluminium (III). Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium [37-38] .

- *b- Chloration*

Dans le monde entier, on réalise l'oxydation des polluants organiques des eaux, et le traitement anti-bactérien, par le chlore et ses dérivés oxygénés (ClO_2 , HClO/ClO^- , $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$, $\text{HClO}_3/\text{ClO}_3^-$) en milieux aqueux.

Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques: l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO^-) et l'ion chlorure (Cl^-) comme les montrent les équations (I-1 et I-2).



L'acide hypochloreux (HClO), majoritaire en milieu acide, possède l'action biocide la plus efficace. En effet il ne porte pas de charge électrique et sa forme ressemble à celle de l'eau. Il traverse alors la membrane cytoplasmique, contrairement à l'ion hypochlorite (ClO^-) qui lui, ne pénètre pas du fait de sa charge négative [39]. A l'intérieur de la cellule, HOCl bloque toute activité enzymatique, entraînant ainsi la mort cellulaire [40]. De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques. [41]

- *c: Le peroxyde d'hydrogène*

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant intéressant, car ses produits de dégradation sont l'eau et l'oxygène. Son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques, en particulier les cyanures et les sulfures, est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Ces méthodes permettent le traitement:

- Des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- Des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation

I-2-3 : Méthodes biologiques

Le traitement biologique, présente l'un des moyens de dépollution des eaux usées. Il s'agit de la décomposition des effluents organiques dans l'eau par les microorganismes. On distingue deux catégories de traitements biologiques:

- *a- Traitement aérobie*

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente.

Chapitre I: Les colorants et les méthodes classiques d'épuration

Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles.

b- Traitement anaérobie

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en DCO et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage.

Le Tableau suivant présente les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants. [33]

Tableau I-4 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients. [33]

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , Poly-électrolyte	-Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osмосe inverse, Nano-filtration, Microfiltration, Ultrafiltration	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement Nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et cout de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue
Oxydation Chimique	Ozone	-Traitement de gros volumes -Diminution nette de la chloration -Décoloration rapide et	- Investissement et cout de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus -Cout élevé -Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous produits de

Chapitre I: Les colorants et les méthodes classiques d'épuration

	Réactifs de Fenton	efficace -Opération simple	chloration (cancérogènes)
		-oxydant puissant	
	Chloration		
Réduction Chimique	Chlorure d'étains, hydrosulfite	-Décoloration efficace des azoïques	-Formation d'amines aromatiques -Dégradation incomplète
Procédés Biologiques	Aérobie	-Approprié pour les colorants Insolubles	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques Importants
	Anaérobie	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération

II-1 : Introduction

« Les procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau » [42].

Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la minéralisation totale de polluants organiques en CO₂, H₂O et ions inorganiques. Lorsque la charge polluante est trop élevée ou le débit est trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et biodégradables. Contrairement des méthodes physiques (séparation ou transfert de matière), les méthodes d'oxydation chimique visent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, concentrats, adsorbats, boues biologiques, etc.), de plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante.

Les POA sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles ($\dot{\text{O}}\text{H}$), pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité et grand pouvoir oxydant (Tableau II-1), les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques. L'inconvénient de certaines de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés. Selon Andreozzi [43], les POA conviennent pour le traitement des eaux usées lorsque la DCO ≤ 5 g/l. L'oxydation humide est optimale pour des valeurs de DCO comprise entre 20 et 200 g/l et au-delà de 200 g/l l'incinération après déshydratation se révèle être la technique la plus efficace.

Une large gamme de POA est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité

font qu'ils sont produits de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques.

Les radicaux hydroxyles peuvent réagir sur les composés organiques avec des constantes cinétiques variant entre 10^7 et $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [44- 45]. Il faut signaler que d'autres espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux peroxy, hydroperoxy et superoxy peuvent également avoir un pouvoir oxydant sur la matière organique.

Tableau II-1 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques

Oxydant	Pouvoir oxydant, E^0 (V/NHE)
F_2	3,03
$\cdot\text{OH}$	2,80
$\text{O}\cdot$	2,42
O_3	2,07
H_2O_2 (milieu acide)	1,78
$\text{HO}_2\cdot$	1,70
Cl_2	1,36
O_2	1,23

II -2 : Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles réagissent sur un très grand nombre de molécules. Leur attaque sur les composés organiques et minéraux (Tableau II-2) se fait selon les modes suivants :

- Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H,
- Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation). Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.
- Transfert électronique. Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition

électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.

Tableau II-2 : Différents modes d'action du radical hydroxyle

Mode d'action des (\cdot OH)	Exemples
Arrachement d'un atome d'hydrogène	$RH + \cdot OH \longrightarrow \dot{R} + H_2O$
Addition sur une double liaison	$R - R + \cdot OH \longrightarrow R \cdot OH - R$
Transfert électronique	$R\bar{N} + \cdot OH \longrightarrow \dot{R}\bar{N} + OH$ $M^{n+} + \cdot OH \longrightarrow M^{(n+1)+} + OH$

M, métal : Fe^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} etc.....

Il n'existe pas beaucoup d'études sur la détermination des constantes cinétiques de l'oxydation des polluants organiques par les radicaux hydroxyles. Cette réaction a lieu, dans le cas des composés aromatiques, à des vitesses proches de la vitesse de diffusion en milieu aqueux. L'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires $R\cdot$ (réaction II.1),



- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires $R\cdot$ qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution (réaction II.2 et II. 3),



- Des réactions de terminaison ou les radicaux vont se recombiner entre eux (réactions II.4-II.6).



II-3 : Différents types de procédés d'oxydation avancée

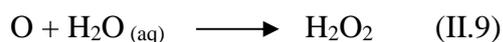
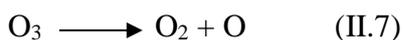
Les POA peuvent être regroupés en six grandes catégories :

- *Les procédés d'oxydation homogène* : Les radicaux sont générés par une réaction chimique ; Fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .
- *La photolyse homogène UV* : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et /ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $HO\cdot$.
- *La photocatalyse hétérogène* : Une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 , ZnO
- *La radiolyse* : Des espèces $\cdot OH$, $H\cdot$, e^-_{eq} sont produites par irradiation de forte énergie (rayon-) des solutions à traiter.
- *Les procédés électrochimiques d'oxydation* : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
- *Procédés électriques et sonochimiques* : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

II-3-1 : Les procédés d'oxydation homogène

a- Ozonation (O_3)

L'ozone, oxydant puissant ($E^\circ = 2,07V$) relativement instable dans l'eau, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (II.7). Il doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (II.8). En phase aqueuse. L'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (II.9). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [46]

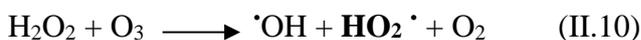


Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation est son coût opératoire élevé dû à l'énergie électrique consommée, dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques, de plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité d' O_3 dans l'eau. (Environ 0,1mM à 293 K et son transfert de masse est un facteur limitant). [47]

Certains composés demeurent réfractaires à une oxydation directe par l'ozone, alors qu'ils sont susceptibles de réagir avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. Par conséquent, en traitement des eaux, l'ozonation est de préférence mise en œuvre dans des conditions favorisant les mécanismes radicalaires, c'est-à-dire la décomposition de l'ozone. Pour cela, l'ozone est le plus souvent combiné, soit à une irradiation UV, soit au peroxyde d'hydrogène, soit à une combinaison des deux.

b- Peroxonation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [48-49] :



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation, son efficacité reste limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les $\cdot\text{OH}$ et le type de polluant [50]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent un avantage par rapport aux procédés utilisant des irradiations UV de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent alors ce procédé est appliqué dans le traitement des eaux de surface, des eaux souterraines.

c- Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Fenton décrivit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [51].

Des travaux ultérieurs [52-53] ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé « réactif de Fenton », était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques Quarante ans plus tard, Haber et Weiss (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton [54].



Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux :

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2 \cdot + H^+ \quad (II.12)$$

La réaction entre le fer (III) et H_2O_2 étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, le fer(II) est grandement consommé dans ce système. En outre, la présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système dus a la possibilité de la réaction de H_2O_2 et du fer(II) avec les radicaux hydroxyles formés. Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (II.11) réagissent très rapidement
- les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement,
- les produits finaux de dégradation (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas une pollution supplémentaire.

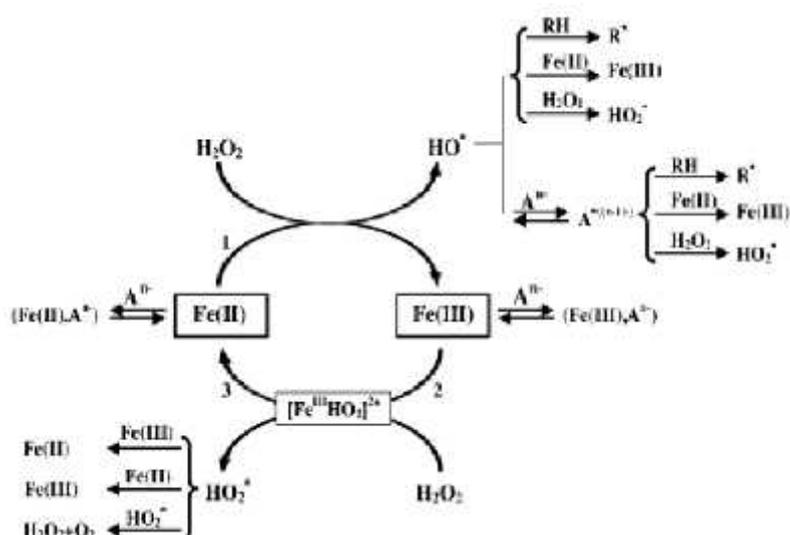


Figure II-1 : Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide [55]

De nos jours, le Fenton est souvent utilisé pour traiter des effluents provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc.). En effet, ce procédé a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [56-57].

Il permet de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques et d'augmenter la biodégradabilité. Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement avant une étape de biodégradation. En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tel que des boues ou des sols [57]. Concernant la réhabilitation de sols contaminés, le réactif de Fenton est probablement plus efficace pour des traitements sur place [58].

II-3-2 : Procède photochimique homogène UV :

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton.

a- Photodissociation directe (UV)

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250$ nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (II.13) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (II.14 et II.15). [59]



Le traitement des polluants organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.

b- Photolyse de l'ozone (UV/O₃)

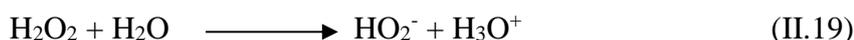
La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H₂O₂ (II.16) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (II.17). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ (II.18). [49]



L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [600]. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [50]

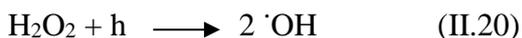
c-Photolyse de H₂O₂ (UV/ H₂O₂)

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO₂⁻) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H₂O₂).



A la longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO₂⁻ et de H₂O₂ sont respectivement égaux à 240 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et 18,6 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV [61-62].

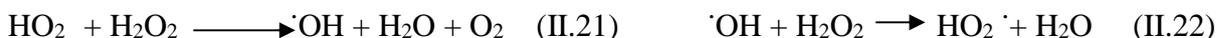
La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV (II.20)



La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de H₂O₂.

Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV, sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde (II.22). De

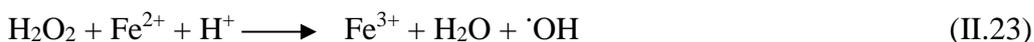
plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 KJ/mol).



Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux (H_2O_2 lui-même en forte concentration) [63].

d- Photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton est un couplage entre l'irradiation UV/visible et la réaction Fenton (II.23). L'irradiation UV/visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par réaction de Fenton d'une part, réduction du fer ferrique (II.24) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (II.25) d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiation.



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{2+} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{2+} et / ou H_2O_2 augmente plus la quantité de $\cdot\text{OH}$ produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation du polluant est important [64].

Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV ($\text{UV}, \text{O}_3/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), l'application reste limitée aux effluents de faibles turbidités.

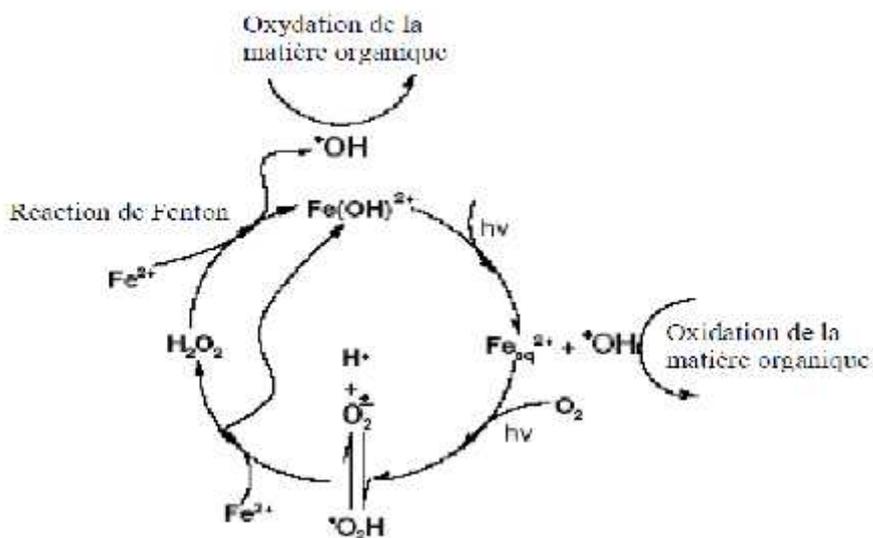
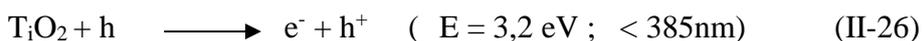


Figure II-2 : Schéma réactionnel du procédé Photo Fenton [65]

II-3-4 : Photocatalyse hétérogène (semi-conducteur)

L'oxydation des polluants par la photocatalyse hétérogène a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogène ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés : TiO_2 , ZnO et CdS . L'oxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques [66-67]. Le TiO_2 est un semi-conducteur qui absorbe de la lumière à $\lambda < 385\text{nm}$. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, bonne performance et un prix très intéressant.

L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation (E) du semi-conducteur, crée des trous déficitaires en électrons (h^+) dans les couches de valence et libère des électrons libres (e^-) dans la bande de conduction (II-26)



Les radicaux hydroxyles sont produits par oxydation de l'eau (II-27) ou des ions hydroxyles (II-28) obtenus à partir de l'eau adsorbée sur la surface du semi-conducteur irradié, alors que les radicaux hydroperoxyde sont obtenus des radicaux anions super oxyde $\text{O}_2^{\cdot -}$ (II-29) formés à partir d' O_2 (II-30).



La décomposition et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène, qui empêche la recombinaison e^-/h^+ [68]

Dans de telles situations, les transferts de masse entre solide-liquide et gaz-liquide limitent bien souvent le procédé. Cette méthode de dégradation comme la majorité des procédés d'oxydation avancée nécessite l'emploi d'agents externes dans la phase aqueuse mais son principal inconvénient est le manque de connaissance des produits de dégradation générés, les produits finaux pouvant être plus toxiques que les colorants de départ [69]

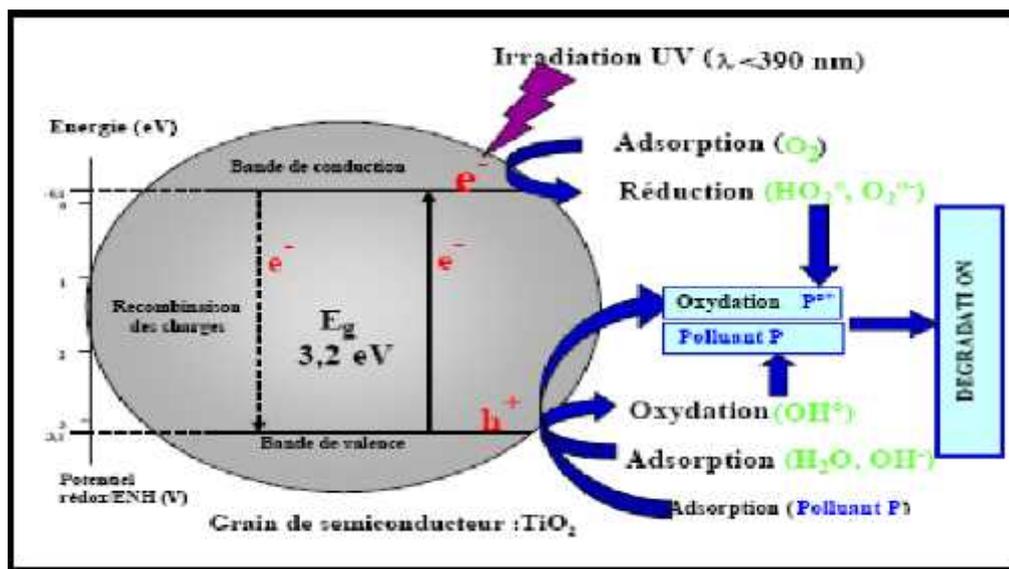


Figure II-3: Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

II-3-5 : Procédé électrochimique d'oxydation avancée

L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. Généralement on rencontre deux catégories de procédés : électrochimie directe et électrochimie indirecte (Electron-Fenton).

a- Electrochimie directe

L'oxydation anodique [70-71] est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en CO₂, eau et ions inorganiques]. Elle est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé ($\cdot\text{OH}$) sur la surface d'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène (II.31) :



La plus part de solutions aromatiques sont lentement dépolluée utilisant des anodes comme le Pt [72], PbO₂, SnO₂ dopé [73-74] et diamant dopé au bore (BDD) [75-76], à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables.

b- Electrochimie indirecte : procédé Electro-Fenton

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux pollués impliquant l'électrogénération de H₂O₂ ont été développées [77-78]. Ces méthodes sont basées sur la production *in situ* de Fe²⁺ :



et/ou H₂O₂ dans le milieu par réduction à électrons de l'oxygène moléculaire sur une cathode de graphite, carbone vitreux réticulé, nappe de mercure ou cathode à diffusion d'oxygène :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer (III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode. Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton. II.23

Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone.

Le procédé électro-Fenton simple dans son principe fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation.

Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamique (température) et cinétiques (concentration en catalyseur $[\text{Fe}^{2+}]$).

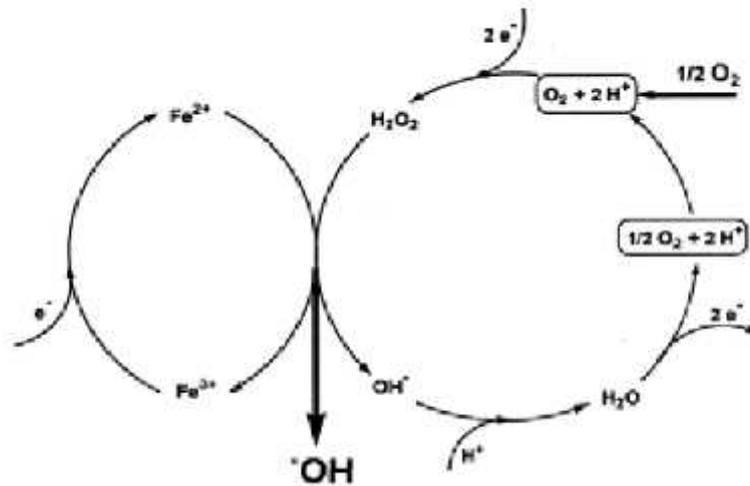


Figure II-4 : Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé électro-Fenton [79]

II-3-6 : Irradiation avec les ultrasons

L'irradiation d'une solution aqueuse par des ultrasons avec des fréquences allant de 15 à 100 MHz provoque plusieurs transformations chimiques et physiques [78] :

- amélioration du transfert de matière.
- Phénomènes chimiques, avec l'augmentation de température et de pression (Hot Spot) lors de la compression des bulles et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés $\text{HO}_2\cdot$, $\cdot\text{OH}$.

La dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit principalement par deux types de réaction :

- Pyrolyse dans les bulles de cavitation.
- Oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés lors de la sonolyse de l'eau :



II-4 : Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs :

II-4-1 : Influence du pH

De nombreux travaux sur les procédés Fenton [08- 81-82] ont montré qu'un pH proche de 3 semble être la meilleure valeur pour une dégradation optimale des polluants organiques. En effet, des valeurs de pH très acide (< 2) favorisent la complexation du Fe^{3+} et du Fe^{2+} par H_2O_2 et entraînent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable, la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux $\cdot\text{OH}$, devient l'étape cinétiquement limitant du procédé.

Des travaux antérieurs montrent que l'inactivation du réactif de Fenton pour un pH > 4 est attribuée à une production faible de radicaux hydroxyles [83]. Pignatello [84] estime qu'à partir de pH $> 2,8$ le fer ferrique commence à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer ce qui diminue la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène à cause de la faible réactivité entre l'hydroxyde de fer et le peroxyde d'hydrogène. Qiang et al. [85] ont suivi séparément l'effet du pH sur les cinétiques de formation du Fe^{3+} et de H_2O_2 . Ils ont montré qu'un pH > 3 entraîne la précipitation de la majeure partie du Fe^{3+} . Cette précipitation entraîne le colmatage de l'électrode de carbone, ce qui inhibe la formation de Fe^{2+} .

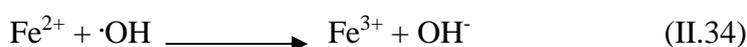
III-4-2 : Influence de la température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide *p*-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C) [86]. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation. Aussi, il a pu être montré qu'une température de +4 °C inhibait la minéralisation du benzo[a]pyrène [87]. Celle-ci devient possible partiellement à +24°C. Par contre, l'augmentation de la

température (+40 °C et 68 °C) diminue le pourcentage de benzo[a]pyrène minéralisé, en accord avec le fait que les réactions de minéralisation sont exothermiques. Aussi, une température proche de l'ambiante semble-t-elle la plus appropriée, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que la plupart des études sur le système Fenton sont menées à température ambiante.

III-4-3 : Influence de la concentration du catalyseur

Il a été montré dans de nombreuses études [88-76], qu'une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+}) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (II. 34) entre $\cdot\text{OH}$ et Fe^{2+} [9]



II-4-4 : Influence du rapport des réactifs $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$:

Le rapport de concentration des réactifs $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ est un facteur important sur l'efficacité du processus de minéralisation des polluants organiques dans la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique [90]. Une augmentation de concentration des deux réactifs donc entrainer une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

II-4-5 : Les réactions parasites pouvant affecter le réactif de Fenton

En dehors de ces paramètres qui exercent une forte influence sur la réaction de Fenton donc sur les procédés Fenton, il existe de nombreuses réactions dites parasites qui affectent soit la concentration des réactifs (H_2O , Fe^{2+}) ou les radicaux hydroxyles en solution. C'est un ensemble de réactions qui entre en compétition avec la réaction de Fenton pour la défavoriser.

Comme l'oxydation de la matière organique est limitée par la vitesse de formation des radicaux $\cdot\text{OH}$, toute autre réaction autre que la réaction de Fenton qui consommerait le Fe^{2+} , le H_2O_2 ou les $\cdot\text{OH}$ affectent dans le sens négatif le processus de dégradation de la matière

organique. Principalement, ce sont les réactions de piégeage des radicaux hydroxyles par les réactifs (en excès) ; le fer ferreux ou le peroxyde d'hydrogène (II-35 et II-36)



En dehors de ces deux réactions, il peut s'agir aussi de réactions de combinaison entre les radicaux hydroxyles eux-mêmes (dans le cas de fortes concentrations initiales du réactif de Fenton) donnant du peroxyde d'hydrogène (II.37). Elle a une constante cinétique de $K = 3,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur se situe dans le même ordre de grandeur que celles des réactions des $\cdot\text{OH}$ sur les composés organique.



Dans la réaction de Fenton, la diminution très rapide du Fe^{2+} peut interrompre la production des radicaux hydroxyles. En effet la constante cinétique de réaction entre le Fe^{2+} et les radicaux $\cdot\text{OH}$ ($3,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) est 10 fois supérieure à celle entre le H_2O_2 et les $\cdot\text{OH}$ ($2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Ainsi, la régénération continue du Fe^{2+} est nécessaire pour une production des $\cdot\text{OH}$. Cependant, l'excès de Fe^{2+} par rapport au H_2O_2 entraîne sa précipitation sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

II-5 : Facteurs influençant l'efficacité du procédé Électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton simple dans son principe fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation.

Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamiques (température) et cinétiques (concentration en catalyseur $[\text{Fe}^{3+}]$).

II.5.1 Les électrode

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) dans un milieu conducteur d'ions (l'électrolyte). Les performances des procédés électrochimiques hétérogènes peuvent souffrir des limitations de transfert de masse et de la taille des surfaces spécifiques d'électrode. Ce qui impose que les composants de la cellule et

en particulier l'activité du matériel d'électrode, en contact avec un milieu agressif, soient chimiquement stables à long terme

La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène s'effectue avec un haut rendement électrique seulement sur certains matériaux cathodiques incluant le mercure, l'or et le carbone [91]. Les matériaux carbonés (feutre de carbone, carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) sont connus pour posséder des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques et sont sûrs d'un point de vue environnemental. Ce type d'électrode est très répandu dans les différentes équipes de recherche travaillant sur le procédé électro-Fenton car simple d'utilisation, moins onéreuse et surtout moins polluante que ses consœurs notamment celles au mercure [92]. Les métaux nobles sont communément utilisés comme anode pour ces applications, en raison en partie de leur résistance aux conditions sévères d'oxydation. L'anode de platine est préférée aux autres types d'électrodes car elle ne libère pas d'ions métalliques toxiques [93], son surpotentiel permet la production de O_2 par oxydation de l'eau et également la production supplémentaire de $\bullet OH$. Le potentiel des électrodes auxiliaires est également un facteur clé dans l'obtention de fortes efficacités de courant. Malheureusement les réactions se produisent d'une façon souvent non sélective aux électrodes et une partie de l'énergie est perdue dans des réactions parasites et l'échauffement du système.

II-5-2 : Catalyseur (sel de Fe^{2+} ou Fe^{3+})

La capacité des espèces du fer en solution pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène dépend de leur forme oxydée qui change au cours de l'électrolyse.

$Fe(II)$ fraîchement additionnée au milieu est un catalyseur efficace de la dégradation de H_2O_2 .

La quantité de radicaux hydroxyles produite par la réaction de Fenton électrochimiquement assistée est liée à la concentration en catalyseur.

Néanmoins il est difficile de déterminer avec exactitude la concentration de fer à ajouter dans le milieu, car la concentration de H_2O_2 dépend de la solubilité de l'oxygène et la quantité de Fe^{2+} régénérés chimiquement et électrochimiquement est difficilement contrôlable. Qiang et al. [87] ont ajouté qu'à potentiel constant une hausse de concentration en Fe^{3+} entraînait une hausse du courant et par conséquent une augmentation de l'électricité consommée. En revanche, dans l'étude faite par Edelahi et al. [94], la vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration en Fe^{3+} augmente.

II-5-3 Le courant d'électrolyse

La réaction de Fenton électrochimiquement assistée peut-être gouvernée soit par le potentiel soit par le courant. La hausse du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques [82-93-95]. L'accélération de la dégradation associée à la hausse du courant s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de régénération de Fe^{2+} , soit une production plus importante en radicaux $\bullet OH$. Ce phénomène est également observé avec le procédé Electro-Fenton où une minéralisation totale ne nécessite que 2h à 450 mA contre 3 h à 100 mA [82]. Mais au cours de la minéralisation, pour les courants les plus élevés, l'efficacité du courant apparent diminue progressivement avec le temps d'électrolyse, par formation graduelle de produits plus difficiles à oxyder [92-96]. Ainsi, de faibles courants semblent plus indiqués pour la minéralisation complète. Le transfert de masse de Fe^{3+} gouverne la régénération de Fe^{2+} ce qui implique qu'au-delà d'un certain seuil, tout surcroît de courant est inutile et surconsommateur d'énergie électrique. De plus la surabondance de courant favorise l'évolution de H_2 et consécutivement réduit l'efficacité de courant.

II.5.4 L'électrolyte

Le taux de conversion du colorant dépend de la concentration en électrolyte mais également de sa nature. En présence de sels d'halogénure, le taux et l'étendue de la dégradation diminuent, alors qu'elle est plus prononcée avec du sulfate de sodium. Les électrolytes halogénures inhibent les taux de dégradation par consommation des radicaux $\bullet OH$ par les ions de chlore. Le Na_2SO_4 est couramment utilisé par les différentes équipes de recherche sur le procédé électro-Fenton notamment Alvarez-Gallegos et al. [97]; Boye et al. [82] et Brillas et al. [98].

II-6 : Cinétique de dégradation

II-6-1 : Cas général

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique. Aussi peut-on écrire la vitesse de disparition d'un substrat organique RH de la manière suivante ($k_{OH\cdot}$ étant la constante de vitesse de la réaction entre RH et $OH\cdot$) :

$$-\frac{d[RH]}{dt} = K_{OH\cdot} [OH\cdot] [RH]$$

La réaction II-11, qui génère le radical hydroxyle, est l'étape limitant dans l'oxydation de la plupart des composés organiques puisque cette réaction est relativement lente ($55-76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) par rapport à la consommation des radicaux hydroxyles par les composés organiques et par les intermédiaires et sous-produits d'oxydation formés, un processus extrêmement rapide avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les radicaux hydroxyles étant lentement générés et rapidement consommés, il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une concentration quasi-stationnaire.

La concentration en radicaux hydroxyles étant constante, la vitesse d'oxydation du composé organique peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique :

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k_{app} \cdot [RH]$$

Avec: $k_{app} = K_{OH\cdot} [OH\cdot]$

Il s'ensuit que la cinétique de dégradation du substrat organique peut être décrite par l'équation ci-dessous :

$$\ln ([RH]/ [RH_0]) = - k_{app} t$$

Le suivi de la disparition du substrat en fonction du temps permet donc d'estimer de manière expérimentale la constante cinétique du pseudo-premier ordre.

II-6-2 : Cas particulier des systèmes pour lesquels H_2O_2 est en excès

Comme nous l'avons mentionné auparavant, dans de tels systèmes, la décomposition du peroxyde d'hydrogène se fait en deux phases bien distinctes : une première phase au cours de laquelle les radicaux hydroxyles sont produits par réaction de H_2O_2 sur Fe^{2+} (réaction II-11), puis une seconde qui apparaît lorsque tout le fer ferreux initial a été consommé par la réaction précédente. Cette seconde phase concerne la régénération du fer ferreux par action de H_2O_2 sur le fer ferrique produit (réaction II-12), qui va ensuite pouvoir réagir avec le peroxyde d'hydrogène en excès pour générer à nouveau des radicaux hydroxyles.

Compte tenu de la vitesse beaucoup plus lente de la réaction II-12 par comparaison avec la réaction II-11, la seconde phase est plus ralentie que la première. Il s'ensuit une concentration en radicaux $OH\cdot$ durant la seconde phase plus faible que durant la première.

Par conséquent, expérimentalement on observe une cinétique d'oxydation de substrat organique qui se déroule en deux temps [83], comme cela est représenté sur la Figure II-5.

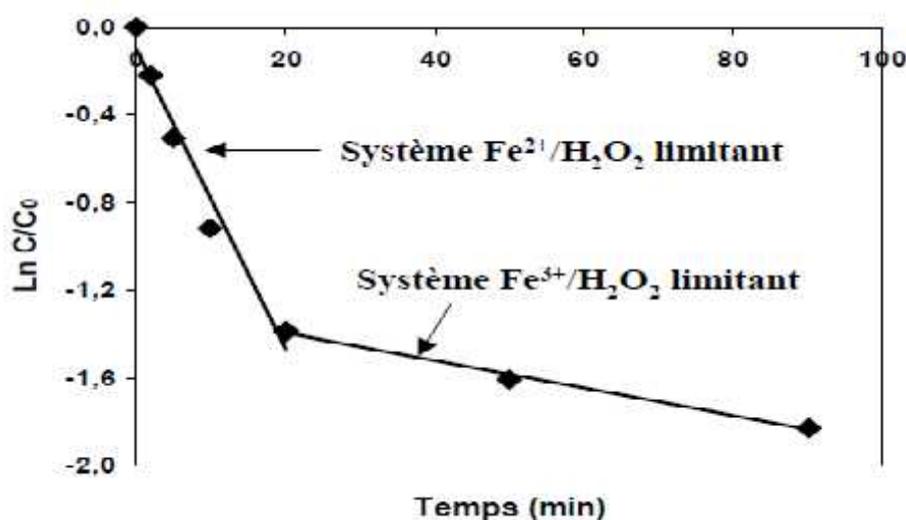


Figure II-5 : Cinétique de disparition d'un substrat organique dans le cas où $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 > 2$.

Il a pu être montré que, si la concentration en H_2O_2 est trop importante dans le milieu, l'oxydation du substrat organique est diminuée durant la deuxième phase, en raison d'une consommation des radicaux produits par le peroxyde d'hydrogène en excès [83].

III-1 : Colorant étudié

Le Fuchsine basique également connu sous le nom de Magenta, un colorant cationique de triphénylméthane, était Choisi comme polluant représentatif typique. Fuchsine basic est traditionnellement utilisée comme colorant dans la teinture des textiles tels que Coton, fibres artificielles, cuir et papier, la coloration du collagène, Les muscles, les mitochondries et le bacille tuberculeux. Quand quelqu'un est exposé au colorant de fuchsine par le contact physique, l'ingestion ou inhalation, cela peut causer une grave irritation des yeux et de la peau, des nausées, Vomissements, diarrhée, irritation des voies respiratoires, et dommages aux organes tels que le sang, le foie et la thyroïde.

La préparation de la fuchsine basique est faite suivant le chemin réactionnel ci-dessous :

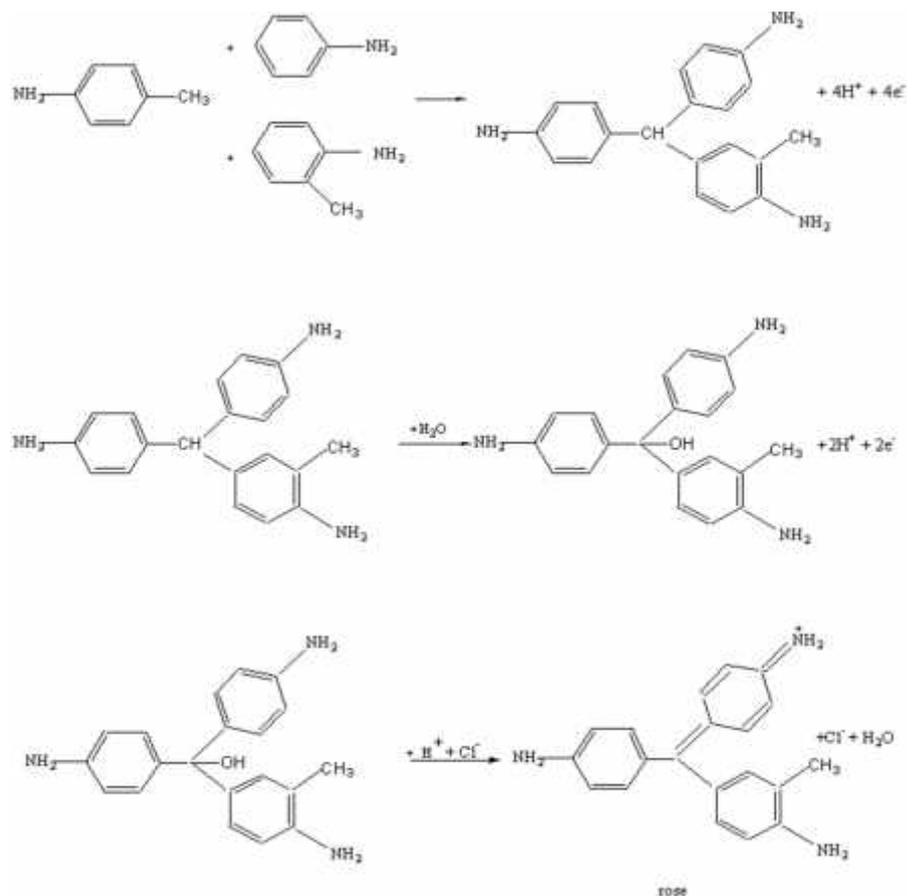


Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques du Fuchsine basique

Dénomination	Fuchsine basique ; magenta basique
Famille	Colorant basique
Appellation chimique	<ul style="list-style-type: none"> ❖ 2-METHYL-4,4'-(4-IMINO-2,5-CYCLOHEXADIEN-1-YLIDENE) METHYLENE) DIANILINE MONOHYDROCHLORIDE ❖ BENZENAMINE, 4-((4-AMINOPHENYL)(4-IMINO-2,5-CYCLOHEXADIEN-1-YLIDENE)METHYL)-2-METHYL-, MONOHYDROCHLORIDE ❖ CHLORHYDRATE DE ((AMINO-4 PHENYL)(IMINO-4 CYCLOHEXADIENE-2,5 YLIDENE-1)METHYL)-4 METHYL-2 BENZENAMINE
Etat physique	Poudre
Masse molaire (mg/l)	337.86
Solubilité dans l'eau (g/l) à 25°C	3
Point de fusion (°C)	235
pH	5.6
λ_{max} (nm)	549
Formule brute	$C_{20}H_{20}ClN_3$
Couleur	Vert(e)
Odeur	Inodore
Structure	

III-2 : Produits Chimiques

Les expériences de dégradation de notre colorant selon les méthodes de Fenton et d'électro-Fenton sont menées en utilisant des produits de qualités analytiques qui sont les suivants

Tableau III-2 : Produits chimiques utilisés

Produits	Masse moléculaire (g /mol)	Qualité
Fuchsine basique $C_{20}H_{20}ClN_3$ (Biochem® CI 42510)	337,86	88%
Peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Biochem®)	34,01	30%
Sulfate ferreux $FeSO_4, 7H_2O$ (Biochem®)	278,01	99%
Sulfate de sodium Na_2SO_4 (Biochem®)	119	99,5%
Acide sulfurique H_2SO_4 (Sigma-Algrich®)	98	95-97%

III-3 : Mode opératoire

III-3-1 :Préparation des solutions

Pour réaliser les différents expériences de procédé Fenton et électro-Fenton, nous avons préparé la solution mère de colorant FB d'un volume de 2 L à une concentration $C_0 = 50$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 100 mg de colorant FB dans 2 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.



Figure III -1 : Préparation de la solution de Fuchsine basique à 50 mg /l.

III-3-2 : Démarche expérimentale pour le procédé Fenton

Pour les procédés d'oxydation avancés en phase homogène (procédé de Fenton), le mode opératoire est simple et comporte les étapes suivantes :

Une solution de colorant FB de 50 mg/L avec un volume de 200 ml est acidifiée à pH optimum en utilisant quelques gouttes d'acide sulfurique. Le sulfate de fer est par la suite introduit dans la solution de FB à une concentration donnée, le mélange préparé est agité magnétiquement pour assurer la dissolution du sulfate de fer et l'homogénéisation de la solution pendant 2 min.

Enfin, le peroxyde d'hydrogène est introduit pour lancer le procédé de dégradation radicalaire. Des prélèvements à des intervalles réguliers sont effectués et analysés par spectroscopie UV-Visible.

III-3-3: Réacteur d'électro-Fenton (E-F)

La réaction Fenton est basée sur la présence du peroxyde d'hydrogène (libération des radicaux OH^\bullet) et des ions ferreux ou ferriques (catalyseurs). Les réactifs Fenton sont ajoutés dans le système ou bien sont générés électrochimiquement

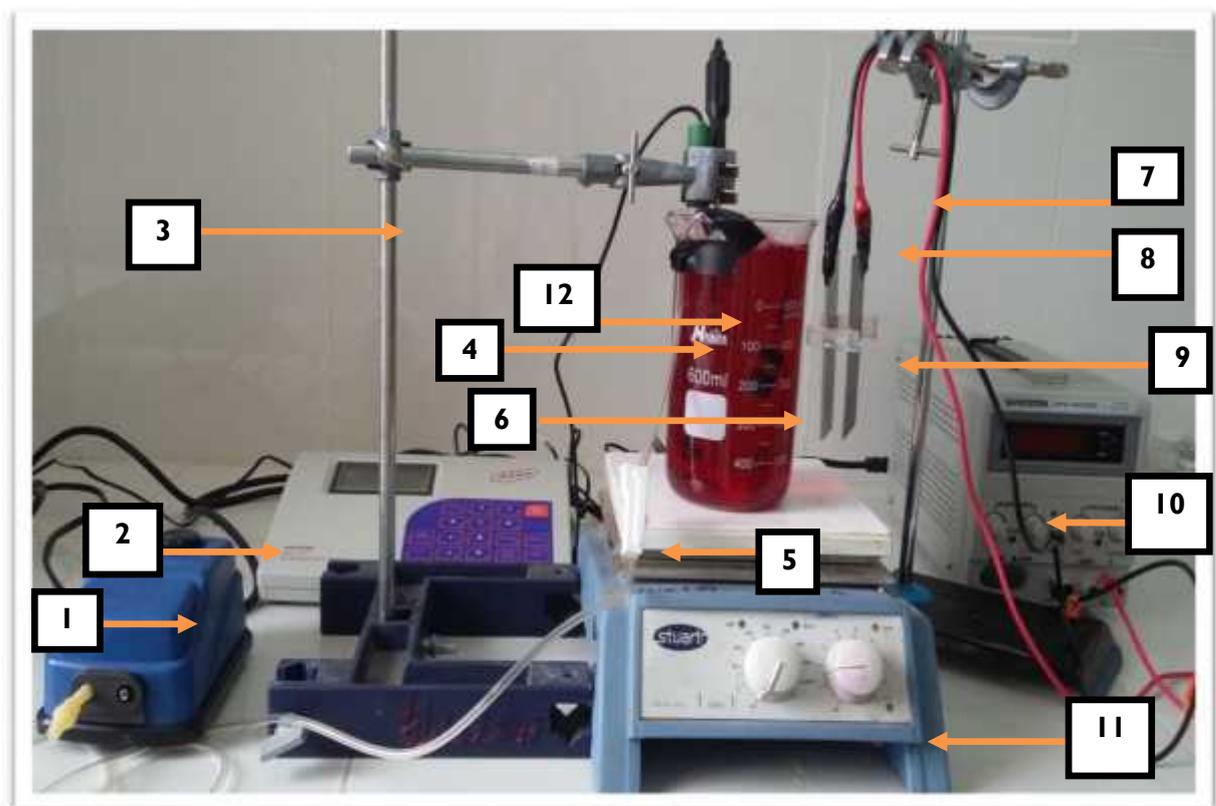


Figure III -2 : Description schématique de la cellule électrochimique utilisée.

Chapitre III : Matériels et méthodes

- | | |
|------------------------------------|----------------------------|
| 1- Pompe aquarium | 7- Cathode (inox) |
| 2- <i>pH-mètre</i> | 8- Anode (fer) |
| 3- Support | 9- Intercalaire-electrodes |
| 4- Cellule d'électrolyse de 600 ml | 10- Générateur |
| 5- Régulateur de débit d'air | 11- Agitateur magnétique |
| 6- Diffuseur d'air comprimé | 12- Solution à traiter |

III-3-4 : Description du système électrochimique

La dégradation de la matière organique par procédé électro-Fenton a été réalisée dans une cellule électrochimique non divisée de capacité maximale de 600 mL (figure III-2). La cathode est constituée d'une plaque d'inox (10 x 4 cm²). Une plaque de fer (10 x 4 cm²) constitue l'anode, qui est considéré comme une source de génération de catalyseur (Fe²⁺/Fe³⁺). La cellule électrochimique a été pilotée par une alimentation stabilisée (GWIMSTEK©).

De l'air comprimé est barboté au préalable dans la solution à traiter à l'aide d'une pompe type aquarium, à température ambiante, pendant une dizaine de minutes avant chaque début d'électrolyse afin d'assurer la saturation du milieu en oxygène. Le choix de ces matériaux est justifié par la disponibilité, le faible prix et la disponibilité de leurs applications à l'échelle industrielle. Une concentration de 50 mM de sel de sulfate de sodium (Na₂SO₄), est ajoutée à la solution comme électrolyte de support. La solution est homogénéisée par un barreau magnétique. Les prélèvements des échantillons ont été effectués manuellement par des pipettes à intervalles de temps réguliers.

III-3-5 : Préparation des électrodes

La préparation de l'électrode en fer est effectuée successivement comme suite :

- Décapage par le papier abrasif;
- Rinçage avec l'eau distillée;
- Dégraissage en plongeant les électrodes dans une solution de NaOH (25 mg/l) pendant 20 min;
- Deuxième rinçage avec l'eau distillée;
- Nettoyage par plongement dans la solution d'acide sulfurique (H₂SO₄ à 20%) pendant 20 min.

Chapitre III : Matériels et méthodes

La préparation de l'électrode en inox est faite en deux étapes

- Dégraissage par le NaOH (25 mg/l) pendant 10 min;
- Rinçage avec l'eau distillée.

III-3-6 : Démarche expérimentale pour le procédé électro-Fenton

Avant l'introduction de la solution à traiter à une concentration de 50 mg/l dans la cellule électrochimique, les deux électrodes traitées chimiquement sont maintenues verticalement, l'une à coté de l'autre, à une distance de 1cm. Une quantité de Na₂SO₄ (support électrolytique) est ajoutée dans la solution avant le début d'électrolyse, sous une agitation modérée, le pH est ajusté à sa valeur optimale (**pH=3**) par l'ajout de la soude (0,5 M) ou l'acide sulfurique (1M). Le courant appliqué est assuré par un générateur de courant continu. Durant l'expérience, les prélèvements sont effectués manuellement à raison de 5mL à des intervalles de temps réguliers.

III-4 : :Techniques d'analyses utilisées

III-4-1 : Principe de la spectrophotométrie UV /Visible [99-100]

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution . Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 300 nm.
- Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

Chapitre III : Matériels et méthodes

$$A = \log (I_0 / I) \quad (\text{III.1})$$

I₀: intensité initiale de la lumière traversée.

I: intensité de la lumière transmise.

A: absorbance.

La densité optique des solution est déterminée par un spectrophotométrie préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique.

- Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration massique *c* (exprimée en mg /l), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$$K = \epsilon \cdot c$$

- *K* est le coefficient d'absorption, le rapport *I₀/I* est la transmission.

- L' intensité des radiations transmises est donnée par **la loi de Beer-Lambert** :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{III-2})$$

A : est l'absorbance de la solution a la longueur d'onde.

C : (mg/l) est la concentration de l'espèce absorbante.

L : (cm) est le trajet optique.

ε : (mg⁻¹.l.cm⁻¹) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant. (*l* étant exprimé en cm).

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible « JENWY 6850 » ;

III-4-2 : Détermination de λ_{max}

La mesure de λ_{max} a été faite avec la solution de concentrations 10 mg/L en colorant FB préparée par dilution à partir de sa solution mère (*C*₀ = 50 mg/L) obtenue précédemment.

Le résultat obtenu sont présentés Figure III- 3.

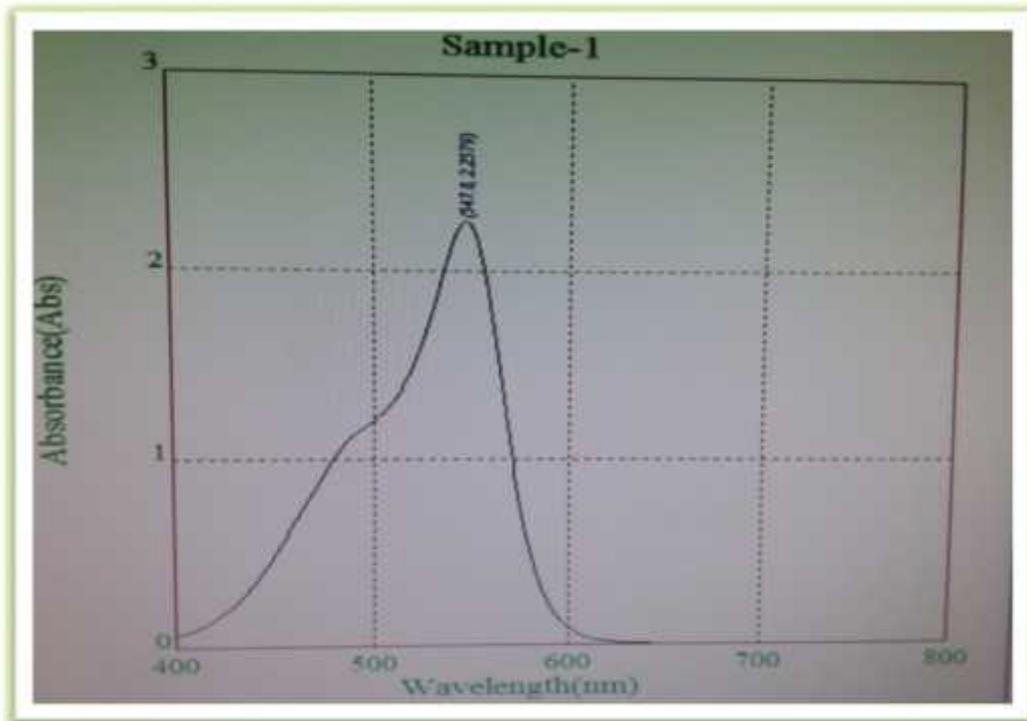


Figure III-4 : *Le spectre UV/Visible du FB*

D'après la figure III-4, on observe que λ_{\max} de la couleur FB est de **547nm**.

Sur la base de ce résultat, on a établi la courbe d'étalonnage de l'appareil avec la couleur utilisée afin de déterminer les domaines de concentrations pour lesquelles la loi Béeer-Lambert est respectée.

III-4-3 : Courbe d'étalonnage de l'appareil

Pour établir la courbe d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorant variait entre 0 et 25 mg/L.

A titre d'exemple, des valeurs absorbance = f (Concentration) sont présentées sur le Tableau III-3 et sur la Figure III-5.

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau III-3 : Valeurs d'absorbance = f(C) à $\lambda_{max} = 547 \text{ nm}$ pour le FB

C (mg/l)	1	2	3	5	8	10	13	18	25
Absorbance	0,1032	0,2287	0,3089	0,5659	0,9578	1,2515	1,6128	2,1428	3,0960

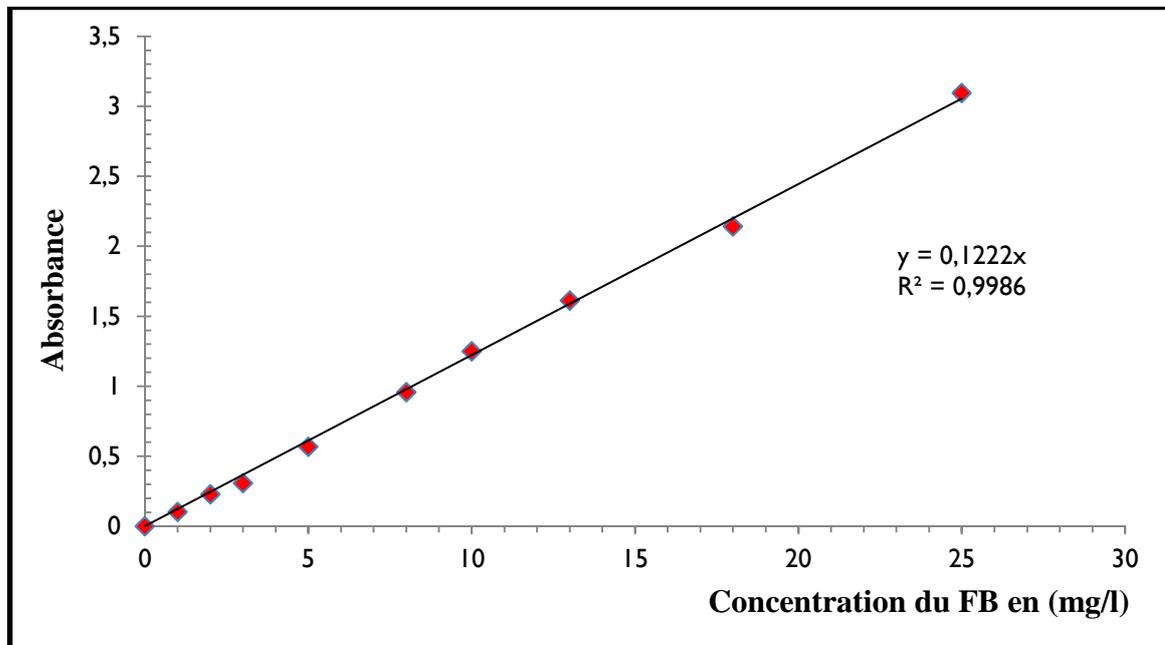


Figure III-5: Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage du FB par UV /Visible.

La courbe ci dessus est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Bér – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations:

$$A = \log (I_0 / I) = \epsilon .l.C \quad \text{(III-3)}$$

$$\text{a } t = 0 : A_0 = \epsilon .l.C_0 \quad \text{(III-4)}$$

$$\text{au temps } t : A = \epsilon .l.C \quad \text{(III-5)}$$

En faisant le rapport (III-5) / (III-4) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0 \quad (III-6)$$

C/C_0 : représente la fraction du FB non-dégradé.

III-4-4: Mesure de pH

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 301) muni d'une électrode de verre combinée (HANNA Hi 1131B). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).

Pour ajuster le pH de la solution du FB, on utilise H_2SO_4 de 0,1M.

Notre travail porte sur la dégradation d'un colorant, FB, par le procédé Fenton a été suivie par la technique de spectrophotométrie UV-Visible et représentée par une diminution progressive des bandes maximales d'absorption en fonction du temps de traitement. Pour une durée de temps suffisamment long, on obtient une absorbance nulle.

IV-1 : Oxydation de fuchsine basique par le procédé Fenton

IV-1-1 : Effet de pH

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton. Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité des ions dépend du pH du milieu. Ainsi, nous avons essayé de déterminer le pH optimal pour améliorer l'efficacité de ce procédé. Nous avons fait varier le pH de 2,5 à 3,5.

a) Estimation des rendements de dégradation

Cette grandeur représente le pourcentage de dégradation de la couleur FB, elle s'obtient à partir de la relation suivante :

$$\text{Rendement de dégradation du FB} = [(A_0 - A_t) / A_0] \cdot 100 \quad (\text{IV-1})$$

A_0 : l'absorbance initiale du FB

A_t : l'absorbance du FB à l'instante (t).

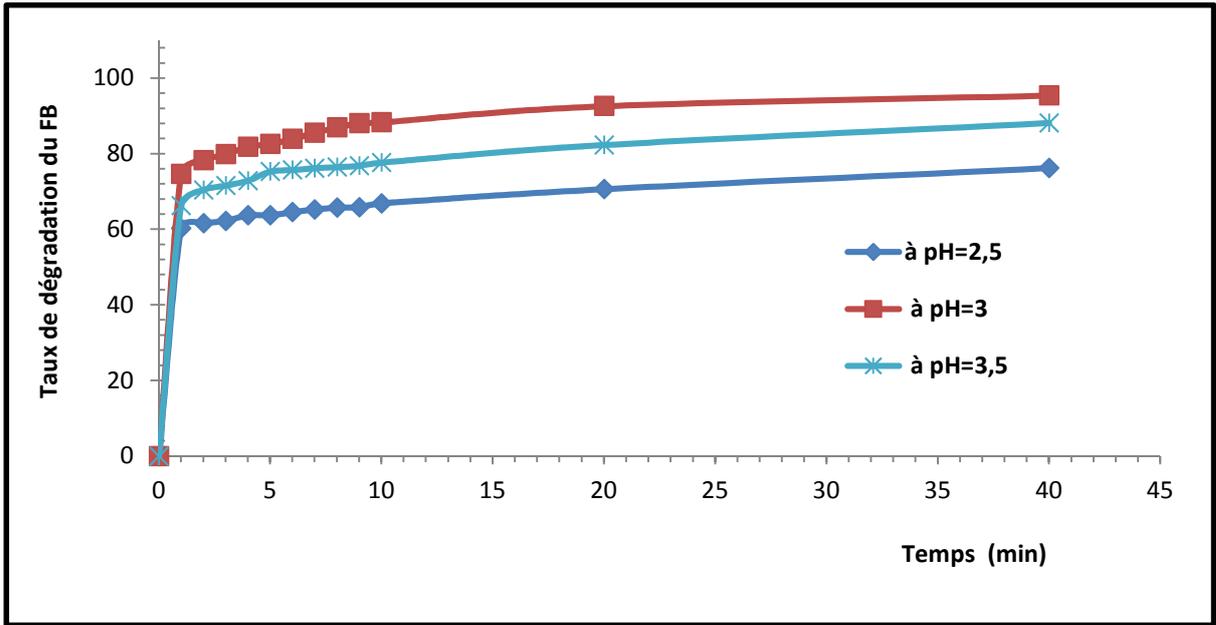


Figure IV- 1 : Evolution de rendement de la dégradation du FB pour de différents pH en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50\text{mg/l}$, $[Fe^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[H_2O_2]=5\text{mM}$

Tableau IV- 1 : Rendement de dégradation du FB par le procédé Fenton en fonction du pH à $t = 40\text{min}$.

pH	Rendement (%)
2,5	76,24%
3	95,43%
3,5	88,17%

b) Evolution de la cinétiques de dégradation

Dans l'étude des mécanismes d'oxydation (**Chapitre II-6**), nous avons montré que la cinétique d'oxydation d'un substrat organique par le réactif de Fenton en excès suivait une loi du pseudo-premier ordre et pouvait être exprimée par l'équation IV- 2.



$$V = - \frac{d[C]}{dt} = K_{abs(\text{colorant})} [\text{colorant}] [\cdot\text{OH}] = K_{app(\text{colorant})} [\text{colorant}] \quad (\text{IV-2})$$

Avec $K_{app(\text{colorant})} = K_{abs(\text{colorant})} [\cdot\text{OH}]$

Chapitre IV : Résultats et discussions

L'intégration de l'équation III-2 donne :

$$\ln \frac{[colorant]_0}{[colorant]_t} = K_{app} (colorant) t \quad (IV - 3)$$

La détermination de la constante cinétique apparente du FB est faite à partir de la pente de la courbe $\ln ([FB]_t / [FB]_0) = f(t)$ ou bien $\ln (A_t / A_0) = f(t)$.

Nous avons donc tracé la cinétique d'oxydation du FB selon l'équation ci-dessus et nous avons déterminé expérimentalement leur constante de vitesse d'oxydation K_{app} .

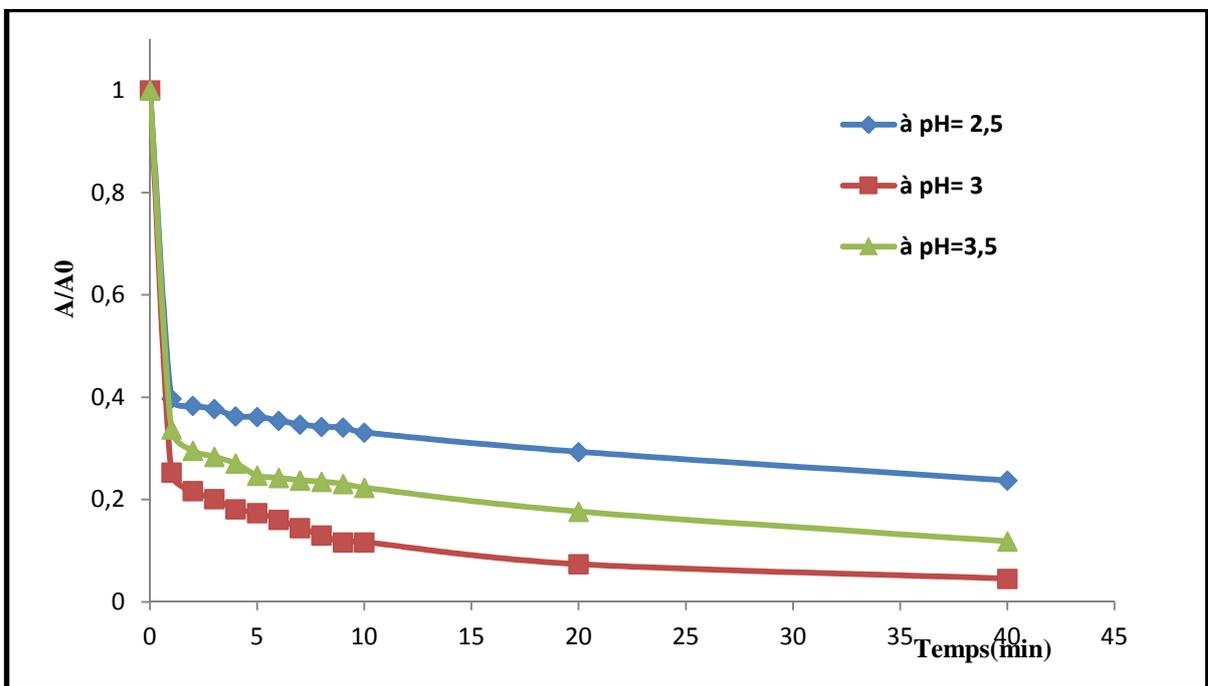


Figure IV-2 : Cinétique de dégradation du FB pour de différents pH en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50\text{mg/l}$, $[Fe^{2+}]=0,5\text{mM}$, $[H_2O_2]=5\text{mM}$

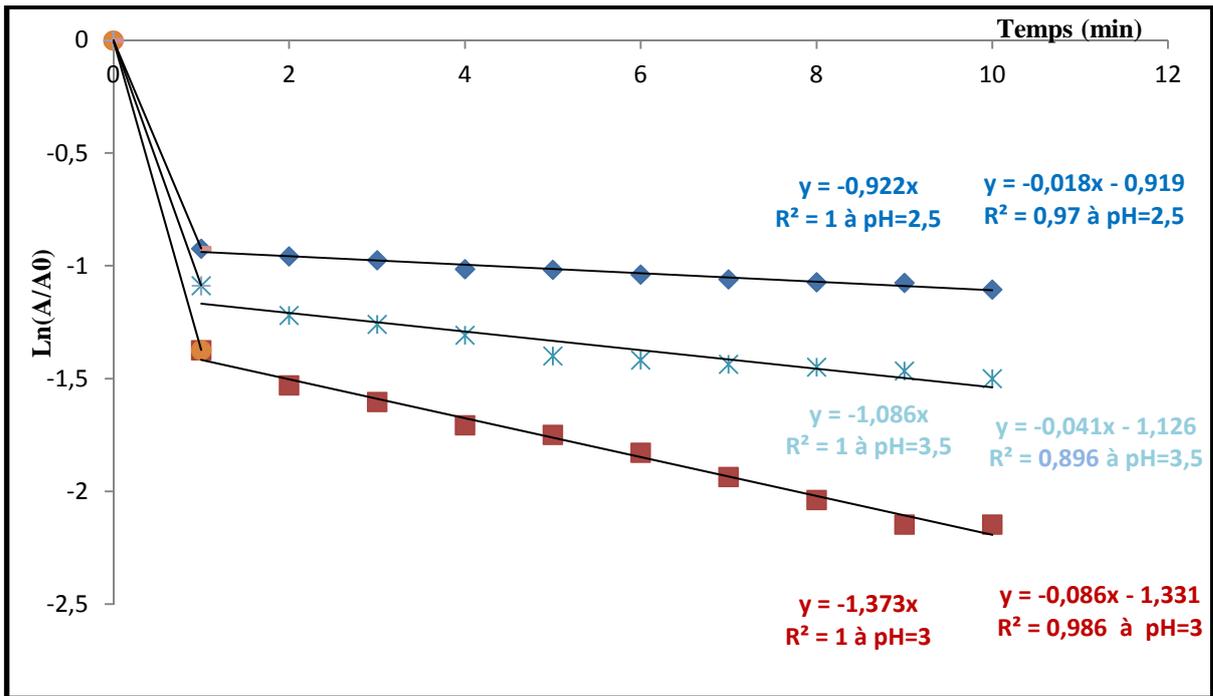


Figure IV-3 : détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation oxydative du FB pour de différents pH en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50\text{mg/l}$, $[Fe^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[H_2O_2]=5\text{mM}$

En effet, dans la première phase, on observe une rapide dégradation du FB par les radicaux hydroxyles générés par le système F^{2+}/H_2O_2 . Une fois tout le fer (II) oxydé, on observe un brusque ralentissement de la vitesse de dégradation, qui devient quasiment nulle, et la dégradation du FB dépend alors, d'une part de la régénération du fer (II) par réduction du fer (III) par le peroxyde d'hydrogène, et d'autre part de l'aptitude des intermédiaires réactionnels formés à régénérer l'ion ferreux.

L'évolution de la valeur de la constante cinétique apparente d'ordre 1 en fonction du pH est présentée dans le tableau IV-2. Les résultats montrent que les cinétique du FB tendent à suivre une loi de vitesse du pseudo-premier ordre dans tous les cas ($R^2 = 0,94$), en accord avec la théorie.

Tableau IV-2 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du FB pour de différents pH

pH	$K_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
2,5	0,47
3	0,724
3,5	0,571

D'après les résultats de l'évolution des constantes apparentes de la dégradation du FB en fonction du pH, on constate que la vitesse de dégradation de FB passe par un maximum pour un pH = 3, des valeurs différentes de 3 entraînent une augmentation de temps de traitement et une diminution de rendement de dégradation. En conséquence, on peut conclure que la dégradation de FB par le procédé Fenton fonctionne de manière probante pour une valeur de pH = 3, pour des valeurs supérieures, les ions Fe^{3+} précipitent sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Au dessous de pH=2,5 (pH<2,5), l'efficacité de la réaction diminue à cause :

- De la formation des complexes de fer ferreux.
- De l'augmentation de la vitesse de la réaction de piégeage des radicaux OH^\bullet Par H_2O_2 .
- De l'Inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux.

IV-1-2 : Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé Fenton. Ainsi, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène pour améliorer l'efficacité du procédé Fenton. La concentration des ions ferreux étant fixé à 0,5 mM, nous avons fait varier celle du H_2O_2 de : 4, 5, 10, 20 mM correspondant au rapport $R [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ de : 8, 10, 20, 40. Le pH de la solution était fixé à 3.

a) Estimation de rendement de dégradation

La figure III-4 montre l'évolution de rendement de dégradation du FB au cours de traitement par réactif de Fenton en fonction du temps et du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$.

De cette figure, il ressort que l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène de 4 à 5 mM (R varié de 8 à 10), améliore l'efficacité du procédé Fenton. Après 40 min de traitement, le taux de dégradation du FB augmente de 94,24 à 95,43% respectivement pour les concentrations de 4 à 5 mM. En effet l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la matière organique. Toutefois, l'augmentation excessive de la dose de H_2O_2 a un effet négatif sur la dégradation du FB. Au-delà de 5 mM (R=10), le rendement de dégradation du FB diminue et passe à 70% suite à une augmentation de la concentration de H_2O_2 à 10 mM correspondant à R=20. Ce phénomène

peut s'expliquer par l'accélération des réactions parasites (IV-4 et IV-5) qui consomment les radicaux hydroxyles [101-102].

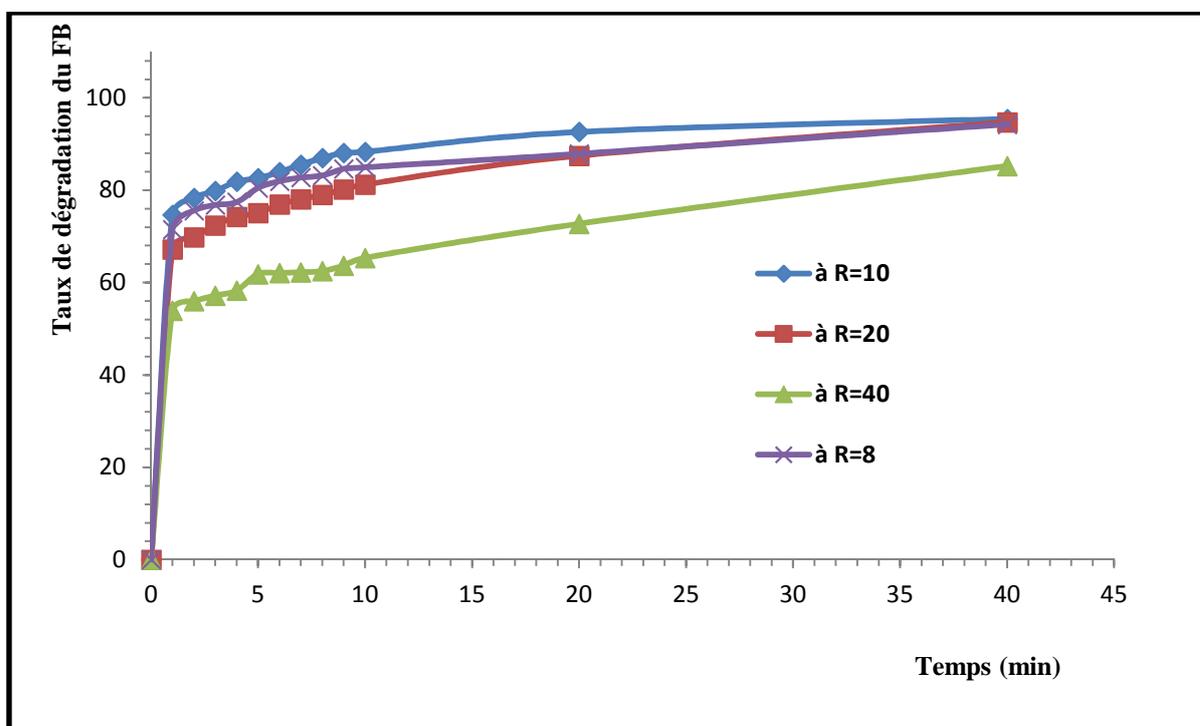
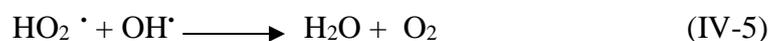
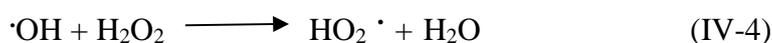


Figure IV- 4 : Influence du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ sur le rendement de la dégradation du FB par procédé Fenton, avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $[\text{FB}] = 50 \text{ mg/l}$, $\text{pH}=3$.

Les différents rapports, et le rendement de dégradation correspondant au bout de 120 min de traitement. Ce tableau montre que l'augmentation du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ jusqu'à une limite correspondant à $R=10$ diminue le temps de traitement et par conséquent une augmentation du rendement de dégradation.

Tableau IV-3 : Rendement de dégradation du FB par le procédé Fenton en fonction du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$ à $t = 40 \text{ min}$.

$R = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{2+}]_0$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \text{ (mM)}$	% de Rendement
8	4	94,é'
10	5	95,43
20	10	94,72
40	20	85,26

b) Evolution de la cinétique de dégradation

La Figure IV-5 et IV-6 montre le suivi de la cinétique de la dégradation du FB dans le temps pour les différents rapports $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$.

Ce profil de dégradation est tout à fait en accord avec celui présenté dans le chapitre II-6. L'étude des constantes de vitesse d'oxydation du FB montre que son oxydation est très rapide dans la première minute par un plus grand nombre de radicaux hydroxyyles est généré en tout début de réaction, par conséquent, une dégradation plus rapide du FB. Puis la vitesse de dégradation diminue, ce changement est probablement dû au fait que la totalité du fer (II) est consommée après ce laps de temps et que la dégradation est limitée par la lente régénération du fer (II) par le système fer(III)/ H_2O_2 , sans omettre la compétition des sous-produits d'oxydation formés.

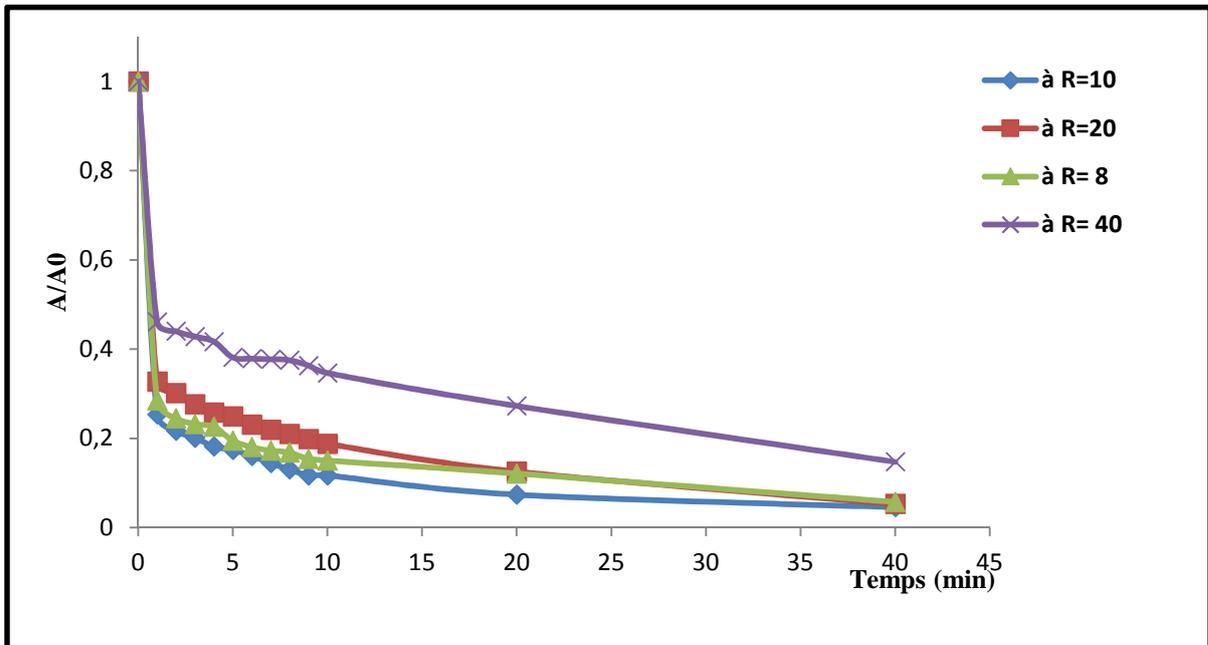


Figure IV- 5 : Cinétique de dégradation du FB pour de différents rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50$ mg/l, $[Fe^{2+}]= 0,5mM$, pH=3.

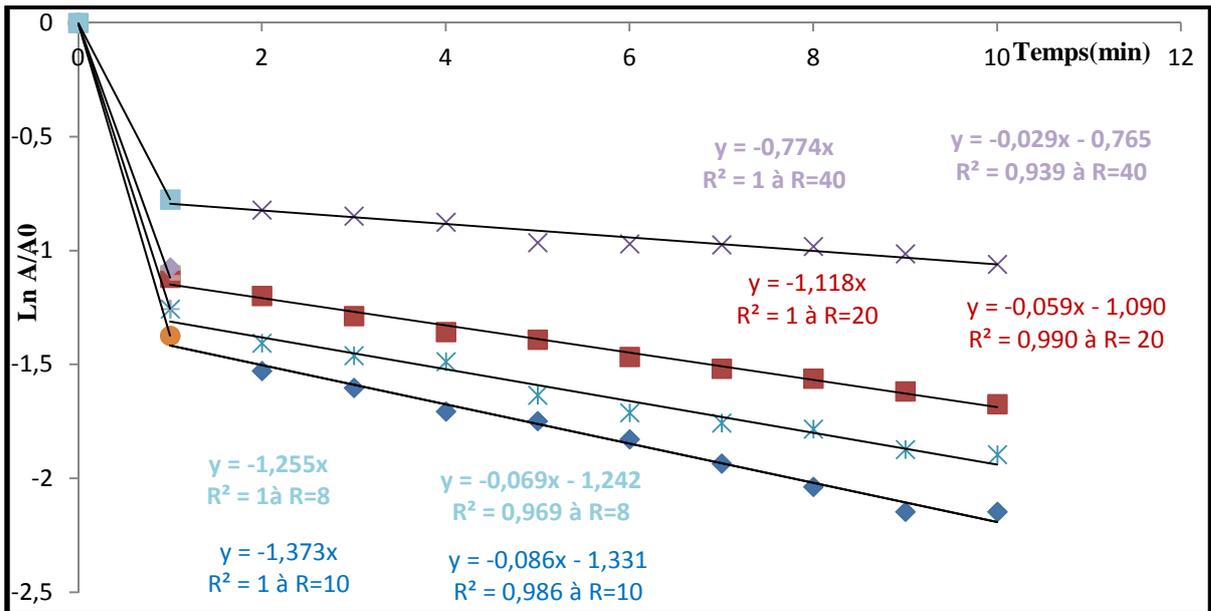


Figure III-6 : détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation oxydative du FB pour de différents rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton avec : $[FB]=50 \text{ mg/l}$, $[Fe^{2+}]=0,5 \text{ mM}$, à $pH=3$.

Le tableau III-4 montre que La vitesse de dégradation du FB passe par un maximum pour un rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ de 10, la concentration de $[H_2O_2]$ est limitant au-delà de cette valeur car l'excès de H_2O_2 réagit avec les radicaux $OH\cdot$ diminuant ainsi l'efficacité du procédé. Dans ce cas, on assiste à un concours de réactions entre les radicaux hydroxyles et le polluant organique mais aussi avec le peroxyde d'hydrogène en excès.

Par conséquent, la concentration de 5 mM a été choisie comme valeur optimale à ne pas dépasser pour le peroxyde d'hydrogène ajoutée à la solution pour assurer une meilleure dégradation de la matière organique.

Tableau IV-4 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du FB pour de différents rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$, à $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$

$R = [H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$	$[H_2O_2]_0$ (mM)	K_{app} (min^{-1})
8	4	0,662
10	5	0,729
20	10	0,588
40	20	0,401

IV-1-3 : Effet de la concentration de Fe^{2+}

Pour mettre en évidence le rôle de la concentration de fer ferreux dans la l'élimination du FB par procédé Fenton en présence de la concentration optimale déterminé ci-dessus pour le H_2O_2 (5mM) nous avons fait varier la concentration de Fe^{2+} de 0,25 à 1 mM. Le pH de la solution était toujours fixé à 3.

a) Estimation des rendements de dégradation

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV-7.

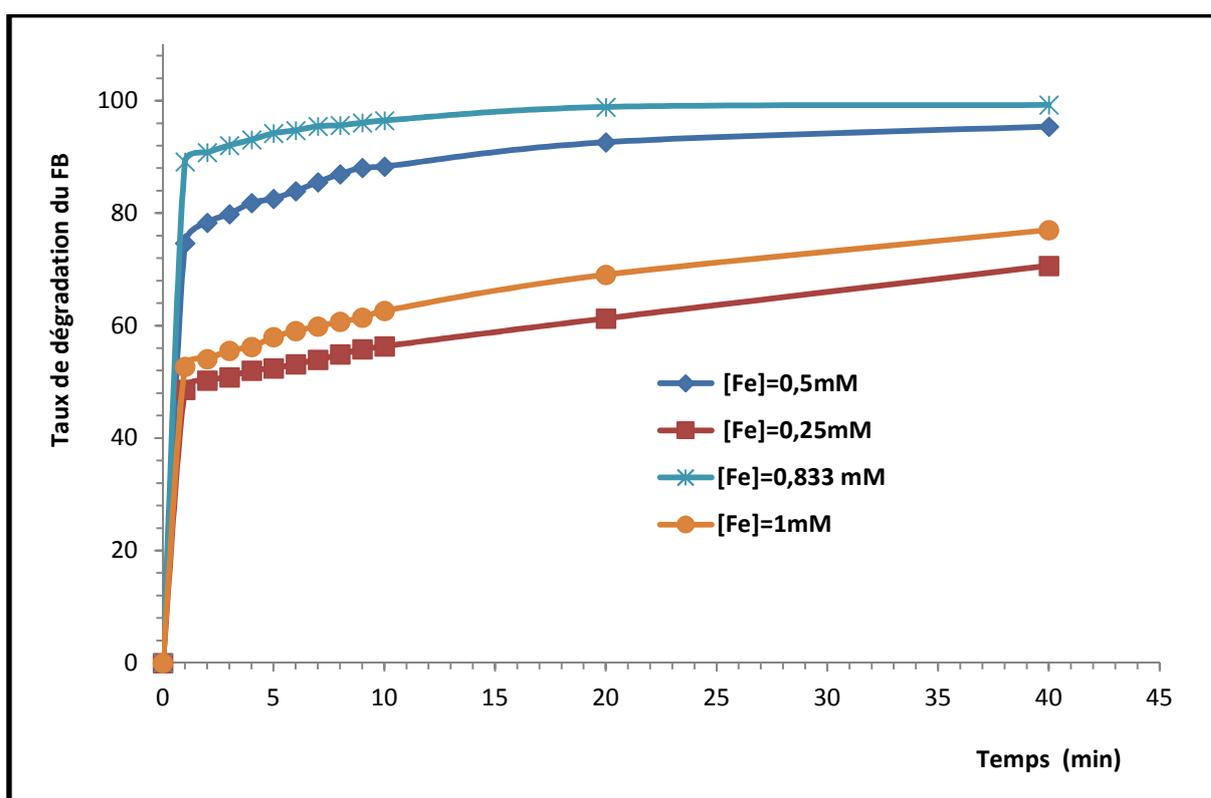


Figure IV- 7 : Influence du $[\text{Fe}^{2+}]$ sur le rendement de la dégradation du FB par procédé Fenton, avec $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $[\text{FB}] = 50 \text{ mg/l}$, $\text{pH}=3$.

Tableau IV-5 : Rendement de dégradation du FB par le procédé Fenton en fonction du $[\text{Fe}^{2+}]$ à $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$ à $t=40\text{min}$

La concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	Rendement (%)
0,25	70,66
0,50	95,43
0,833	99,25
1	77,02

Chapitre IV : Résultats et discussions

La concentration de fer (II) a une influence sur la dégradation du Fuchsine basique. Par augmentation de $[\text{Fe}^{2+}]$, le rendement de dégradation augmente jusqu'à 99,49% au bout de 120 min et à une concentration de 0,833 mM.

L'effet catalytique de fer ferreux sur la dégradation du FB est expliqué par leur contribution à la génération des radicaux hydroxyles supplémentaires. Au delà de 0,833 mM la concentration de Fe^{2+} devient limitant. Une concentration élevée de Fe^{2+} favorise également la réaction parasite entre les ions ferriques et les radicaux hydroxyles formés au détriment de la réaction de Fenton dans le milieu.

Dans le cas de fortes valeurs de Fe^{2+} , la solution prend une coloration jaunâtre à la fin de la réaction. De plus, l'utilisation de quantités importantes de fer est déconseillée puisqu'elle exige une étape additionnelle de traitement pour éliminer le fer restant en solution avant l'injection en milieu naturel.

b) Evolution de la cinétique de dégradation

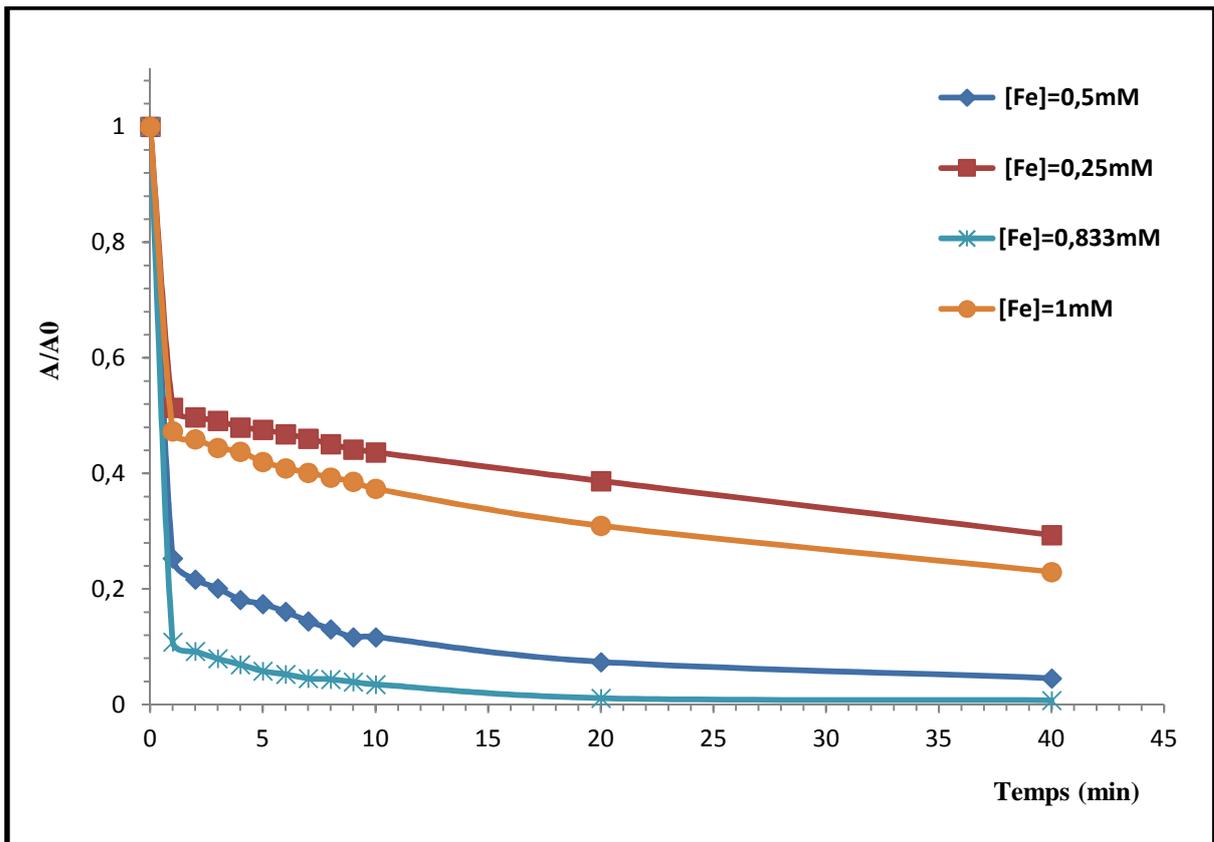


Figure IV- 8 : Cinétique de dégradation du FB pour de différents $[\text{Fe}^{2+}]$ en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton avec : $[\text{FB}] = 50\text{mg/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5\text{mM}$, $\text{pH} = 3$

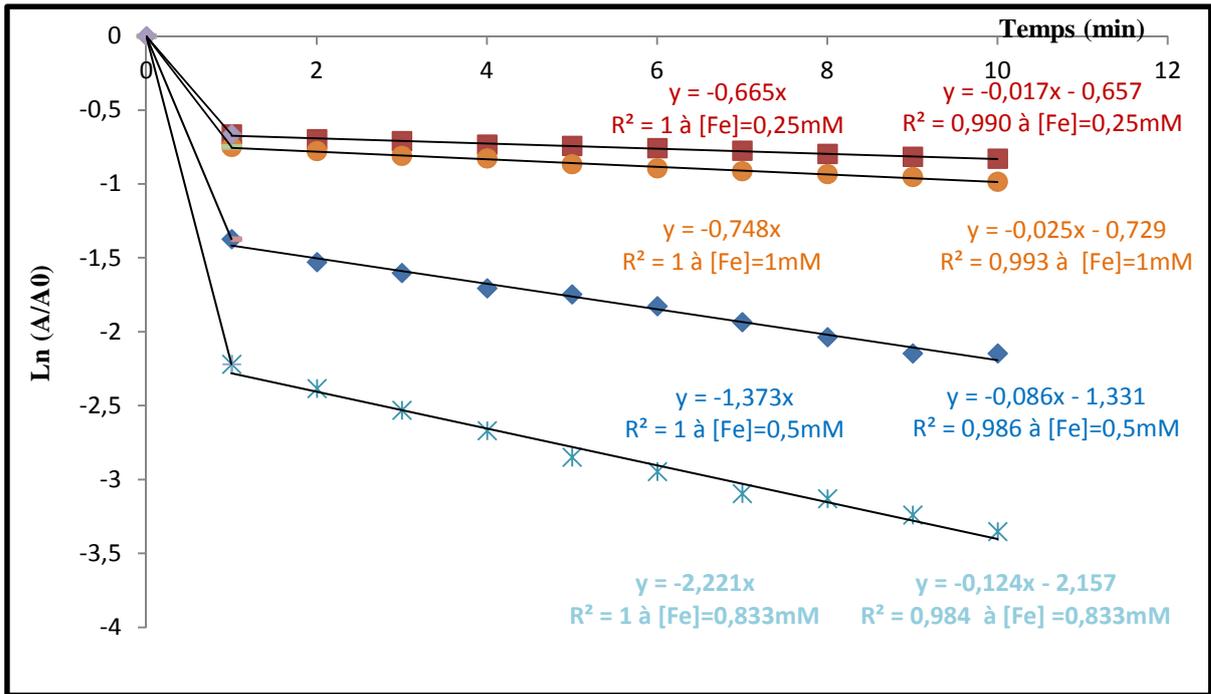


Figure IV-9 : détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation oxydative du FB pour de différentes [Fe²⁺] en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton avec : [FB]=50mg/l, [H₂O₂]= 5mM, pH=3.

Le tableau IV-6 montre que la vitesse de dégradation du FB passe par un maximum pour une [Fe²⁺] de 0,833mM, la concentration de [Fe²⁺] est limitant au-delà de cette valeur, Par conséquent, la concentration de 0,833 mM a été choisie comme valeur optimale à ne pas dépasser pour assurer une meilleure dégradation de la matière organique.

Tableau IV-6 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du FB pour de différents [Fe²⁺], [H₂O₂] =5 mM

La concentration [Fe ²⁺] (mM)	K _{app} (min ⁻¹)
0,25	0,341
0,50	0,729
0,833	1,172
1	0,386

IV-1-4 : Effet de la concentration de FB

Nous avons étudié la dégradation du FB à différente concentrations initiales sous les conditions opératoires signalées dans les paragraphes précédents.

a) Estimation des rendements de dégradation

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-10

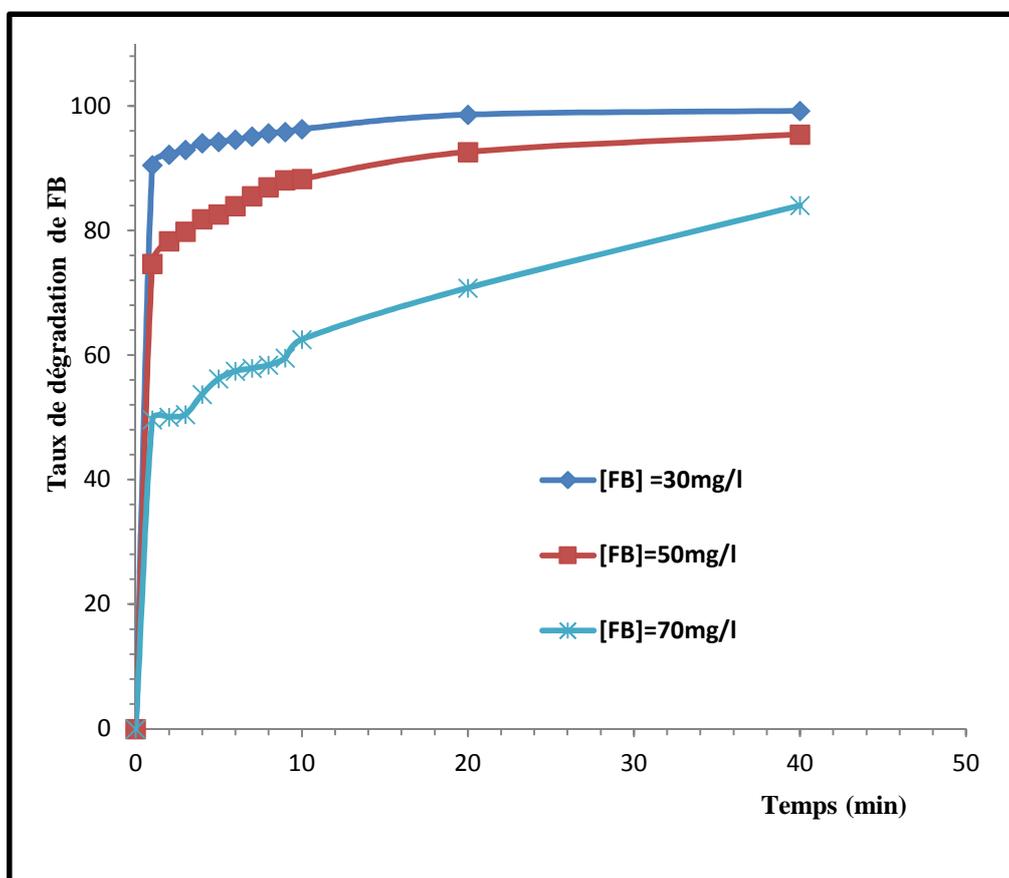


Figure IV- 10: Influence du [FB] sur le rendement de la dégradation du FB par procédé Fenton, avec [H₂O₂] = 5 mM, [Fe²⁺] = 0,5 mM, pH =3.

Tableau IV-7: Rendement de dégradation du FB par le procédé Fenton en fonction du [FB] avec : [H₂O₂] =5 mM et [Fe²⁺]=0,5 mM, pH =3 et à t=40min

La concentration [FB] (mg/l)	Rendement (%)
30	99,21
50	95,43
70	84,02

Chapitre IV : Résultats et discussions

On constate que l'efficacité de dégradation diminue lorsque la concentration du colorant augmente dans la solution à traité. L'augmentation de la concentration du FB augmente le nombre de molécules organiques dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles.

b) Evolution de la cinétique de dégradation

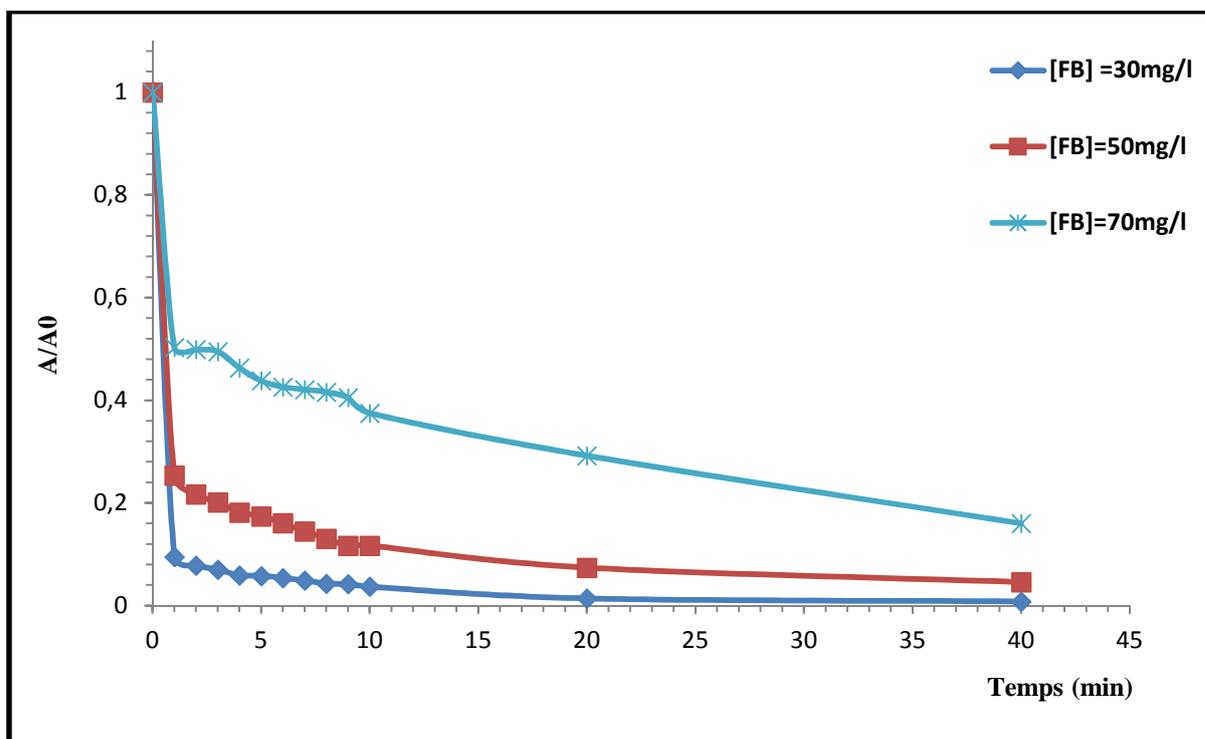


Figure IV- 11 : Cinétique de dégradation du FB pour de différents [FB] en fonction du temps lors traitement par procédé Fenton avec : $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 5 \text{ mM}$, $pH = 3$.

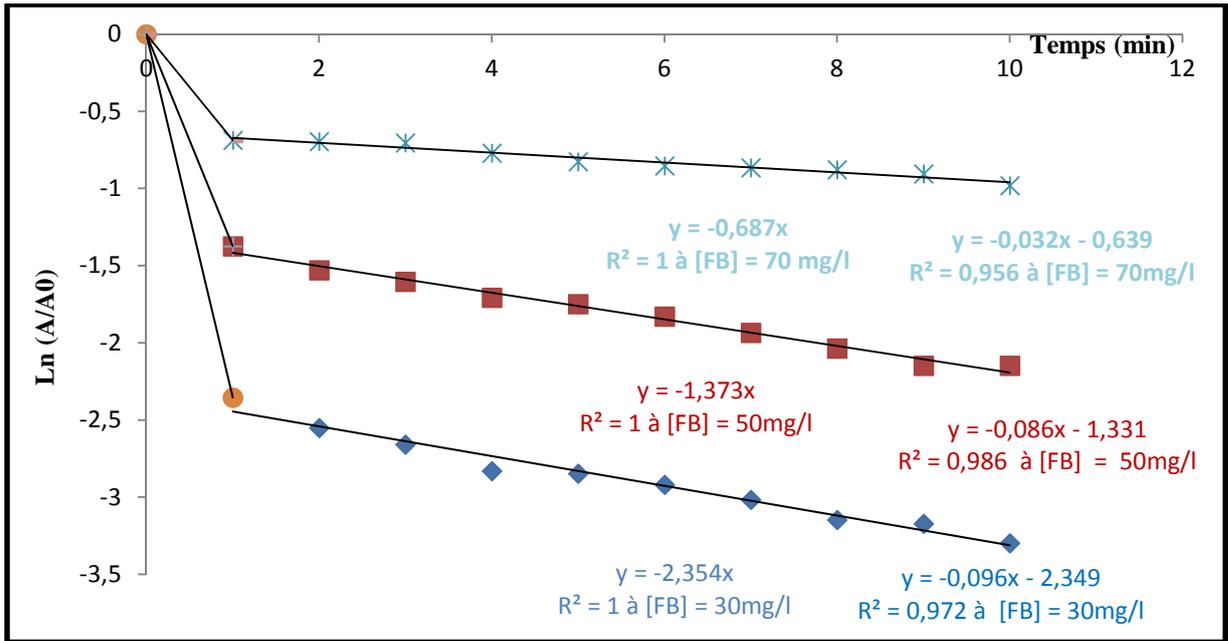


Figure IV-12 : détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation du FB pour de différents [FB] en fonction du temps lors du traitement par procédé Fenton avec : $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[H_2O_2] = 5mM$, à $pH=3$.

Tableau IV-8 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de dégradation du FB pour de différents [FB], avec : $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[H_2O_2] = 5Mm$ et à $pH=3$.

La concentration [FB] (mg/l)	$K_{app} (min^{-1})$
30	1,225
50	0,729
70	0,023

La constante de vitesse de dégradation du FB diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant. Il explique par l'existence d'une compétition entre les produits intermédiaire de dégradation et le produit parent, qui est le FB, sur les radicaux hydroxyles.

IV-2 : Oxydation de Fuchsine basique par le procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération *in situ* du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles. La génération *in situ* du H_2O_2 par électrochimie à partir de l'oxygène dissous en solution par bullage d'air comprimé à pH acide trouve son importance capitale car elle évite les problèmes liés au stockage et au transport en tant que substances dangereuse, à la manipulation et réduit le cout de traitement.

Les quantités des radicaux hydroxyles $\cdot OH$ générés par le procédé électro-Fenton dépendent des paramètres expérimentaux, notamment l'intensité du courant appliqué, la concentration initiale du colorant et la concentration des sels.

IV-2-2: Effet de l'intensité de courant

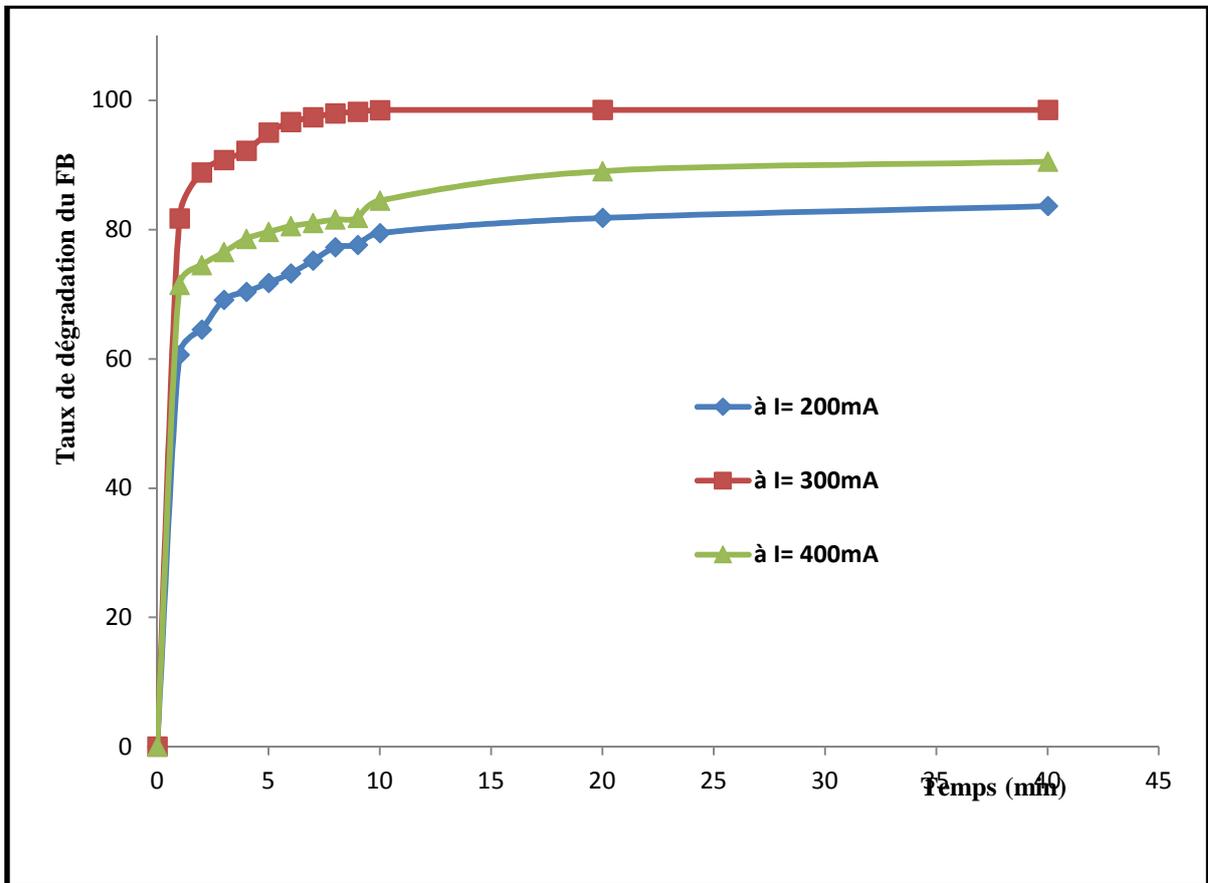


Figure IV-13: Influence de l'intensité du courant sur le rendement de la dégradation du FB par procédé électro-Fenton, avec $[FB] = 50 \text{ mg/l}$, $[Fe^{2+}] = 0,25 \text{ mM}$, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$.

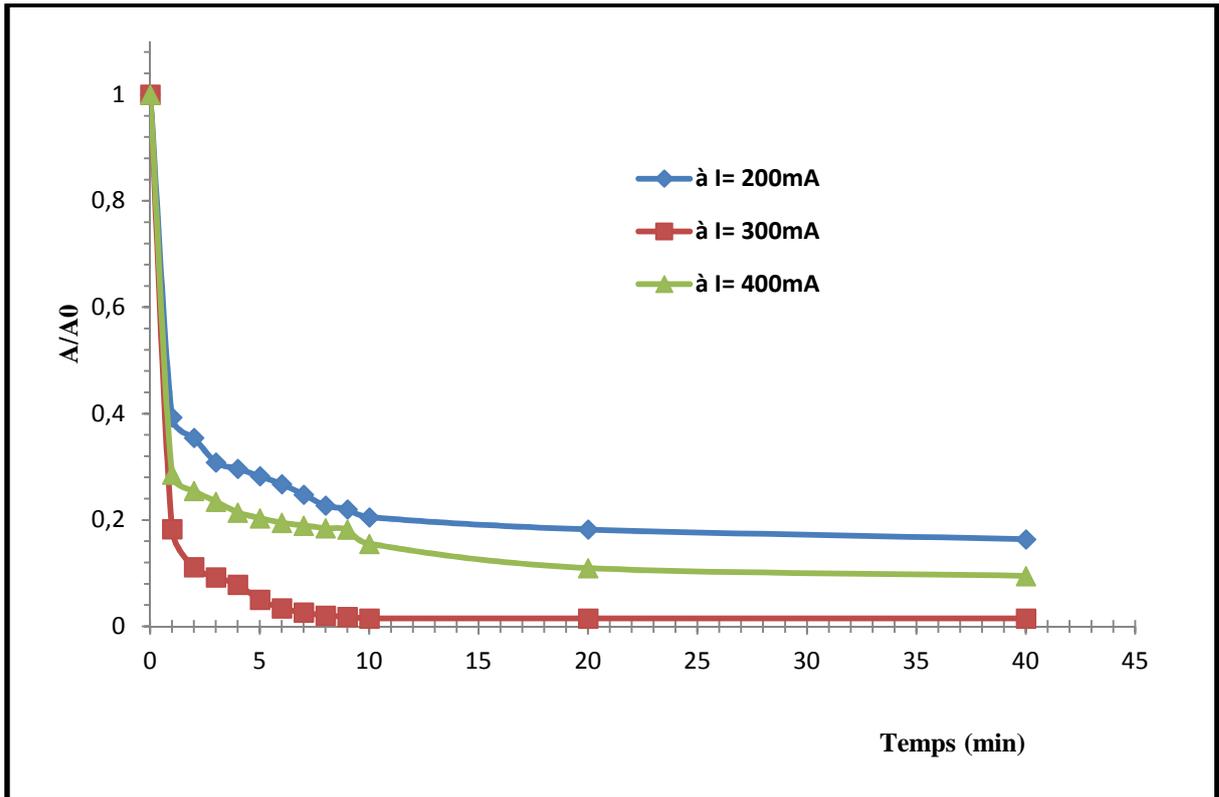


Figure IV- 14 : Cinétique de dégradation du FB pour différentes intensité de courant en fonction du temps lors traitement par procédé électro-Fenton avec : $[FB] = 50 \text{ mg/l}$, $[Fe^{2+}] = 0,25 \text{ mM}$, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$.

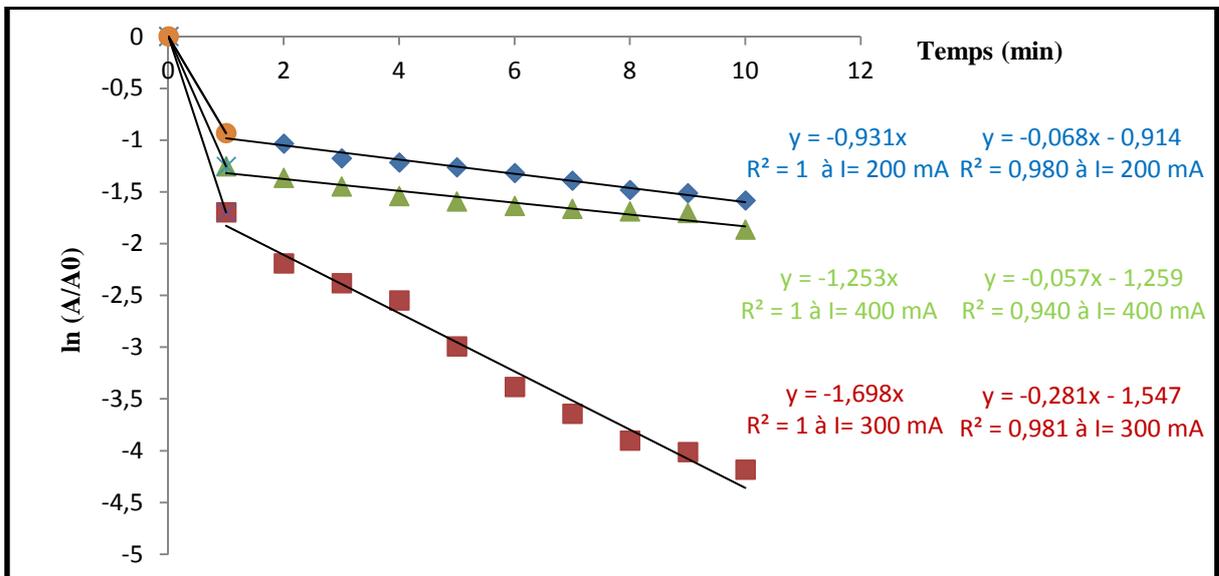


Figure IV-15: détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation du FB pour de différents intensité de courant en fonction du temps lors traitement par procédé électro-Fenton avec : $[FB] = 50 \text{ mg/l}$, $[Fe^{2+}] = 0,25 \text{ mM}$, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV-9: Constante cinétique de pseudo-premier ordre et le rendement de dégradation du FB pour de différentes intensités de courant.

Intensité du courant (mA)	K_{app} (min ⁻¹)	Rendement de dégradation (40 min d'électrolyse)
200	0,4995	83,62%
300	0,9895	98,51%
400	0,655	90,5%

Ces résultats montrent que le rendement et la vitesse d'oxydation du FB augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué, en variant l'intensité du courant de 200 à 400 mA, nous avons constaté que le taux de dégradation passe de 83,62 à 98,51% pour des valeurs de 200 à 300 mA. A l'exception à 400 mA, une diminution de la dégradation a été notée (90,5% de dégradation).

Dans un premier temps, cette amélioration sur l'accélération de la vitesse de dégradation s'explique par la vitesse de production du réactif Fenton (Fe^{2+}) selon la loi de Faraday :

$$\text{Soit : } \quad V = \frac{I}{n F} \quad (\text{IV-4})$$

$$m = \frac{M I t}{z F} \quad (\text{IV-5})$$

Ou V représente la vitesse de production du fer, n la quantité de matière corrodée (mol), m la masse du produit formé, M la masse molaire ($g \text{ mol}^{-1}$), I le courant imposé (A), t le temps d'électrolyse (s), z le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday.

D'autre part la diminution de la vitesse de dégradation peut être expliquée par l'accélération de réactions parasites telle que l'évolution de H_2 (réduction de l'eau)

IV-2-2: Effet de la concentration du support électrolytique:

Le support électrolytique (Na_2SO_4), ajouté en solution afin d'augmenter la conductivité et la concentration ionique du milieu à traiter, facilite le passage du courant

Chapitre IV : Résultats et discussions

électrique et diminue simultanément la perte d'énergie. Pour ce faire, nous avons suivi le rendement et la cinétique de dégradation de FB, en faisant varier la concentration initiale du sulfate de sodium.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures suivantes :

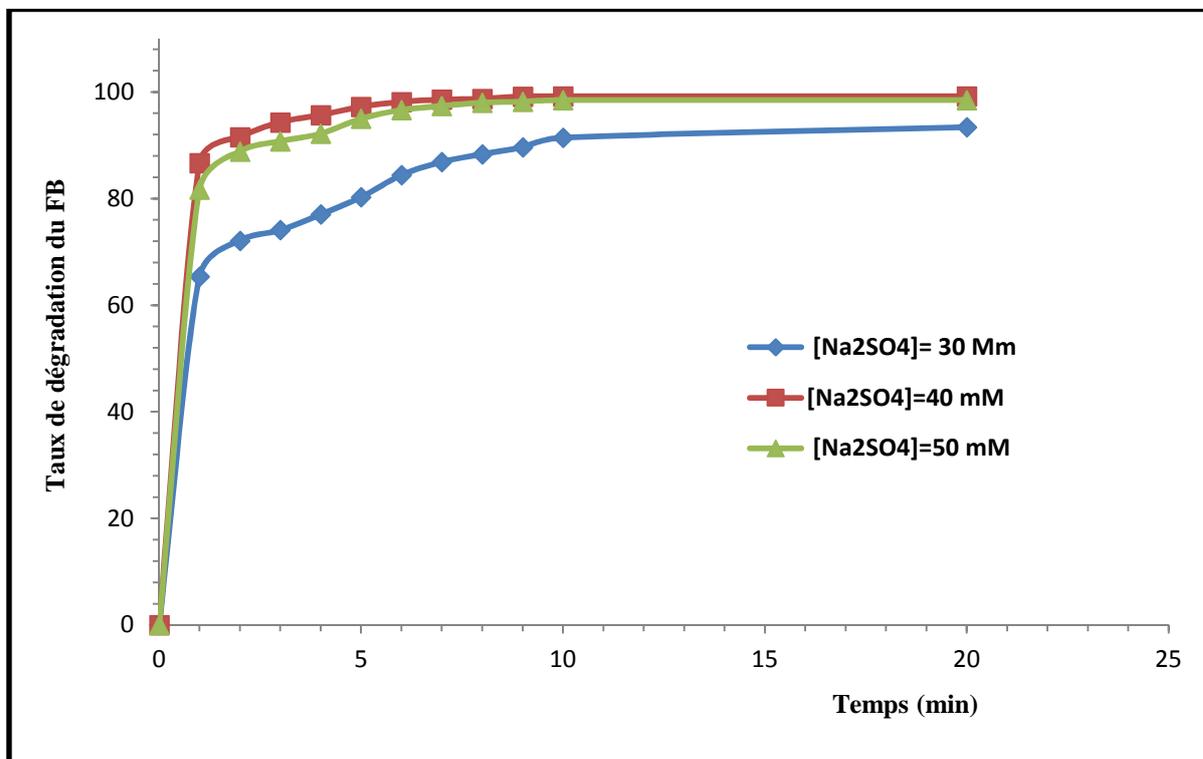


Figure IV-16: Influence de la concentration de l'électrolyte sur le rendement de la dégradation du FB par procédé électro-Fenton, avec $[FB] = 50 \text{ mg/l}$, $[Fe^{2+}] = 0,25 \text{ mM}$, $pH = 3$, et à $I = 300 \text{ mA}$.

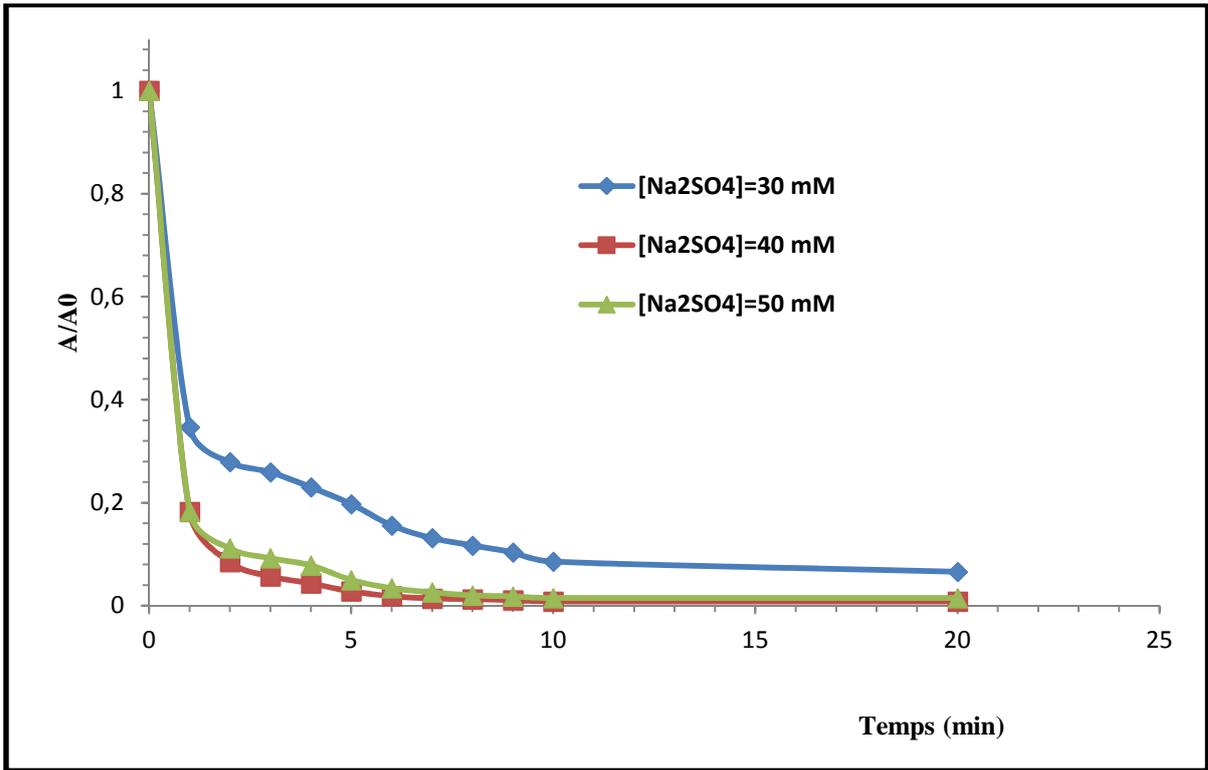


Figure IV- 17 : Cinétique de dégradation du FB pour différentes concentration de l'électrolyte en fonction du temps lors traitement par procédé électro-Fenton avec : [FB] = 50 mg/l, [Fe²⁺]= 0,25 mM, pH =3, et à I = 300 mA.

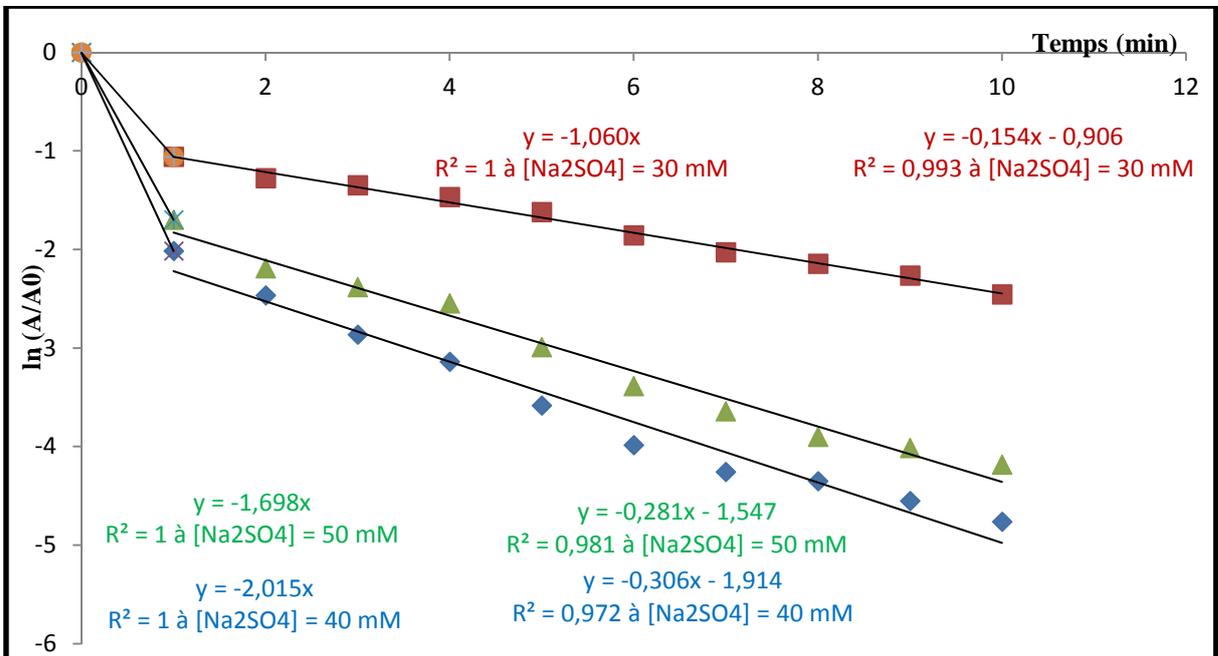


Figure IV-18: détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation du FB pour de différents concentration de l'électrolyte en fonction du temps lors traitement par procédé électro-Fenton avec : [FB] = 50mg/l, [Fe²⁺]= 0,25mM, pH =3, et à I = 300 mA.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV-10: Constante cinétique de pseudo-premier ordre et le rendement de dégradation du FB pour de différentes concentrations de l'électrolyte.

concentration de l'électrolyte Na_2SO_4 (mM)	K_{app} (min^{-1})	Rendement de dégradation (40 min d'électrolyse)
30	0,607	93,61%
40	1,161	99,21%
50	0,989	98,51%

Il ressort d'après les figures ci-dessus que le taux de dégradation augmente de 93,61 à 99,21 % en fonction de la concentration du Na_2SO_4 (30 et 40 mM), puis il se stabilise à une valeur de 98,51% pour la concentration 50 mM.

L'ajout de sel d'électrolyte de support dans la solution (Na_2SO_4) facilite le passage du courant en augmentant la conductivité de la solution selon l'expression de la conductivité totale :

$$\chi_{sol} = \sum_i z_i \cdot C_i \cdot \lambda_i \quad (S/m) \quad (IV-6)$$

Où z_i est la valeur absolue de la charge de l'ion considéré, C_i la concentration de l'ion dans la solution (mol/m^3) et λ_i la conductivité équivalente ionique.

IV-2-3: Effet de la concentration initiale du colorant

La concentration du polluant organique est un paramètre limitant dans le traitement des eaux usées. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

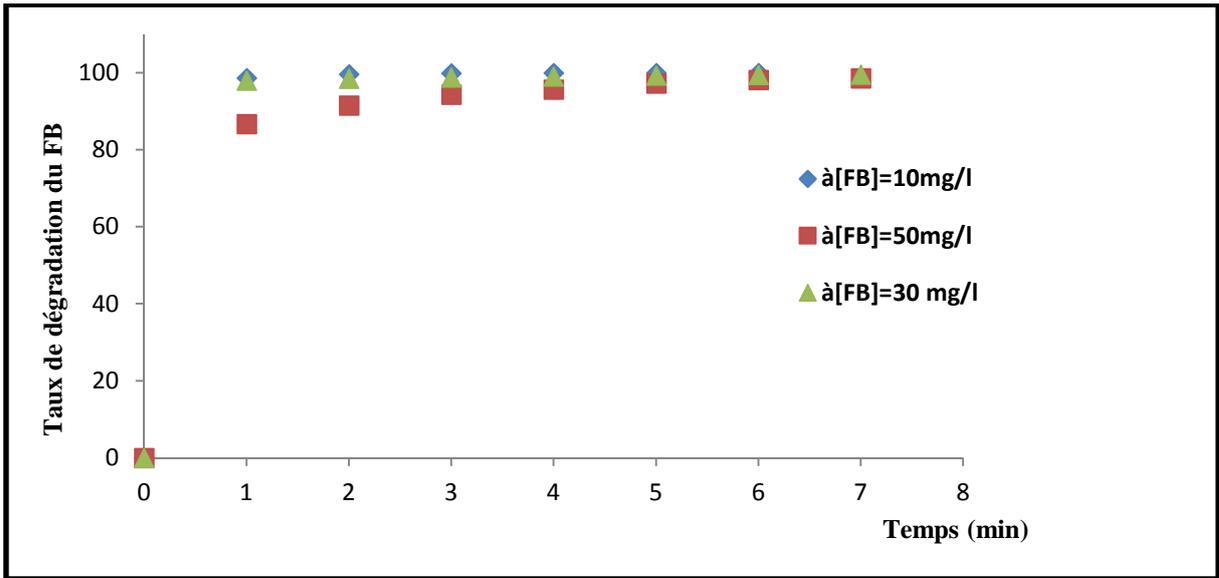


Figure IV-19: Influence de la concentration initiale de FB sur le rendement de la dégradation du FB par procédé électro-Fenton, avec : $[Fe^{2+}] = 0,25mM$, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 40 mM$ et à $I = 300 mA$.

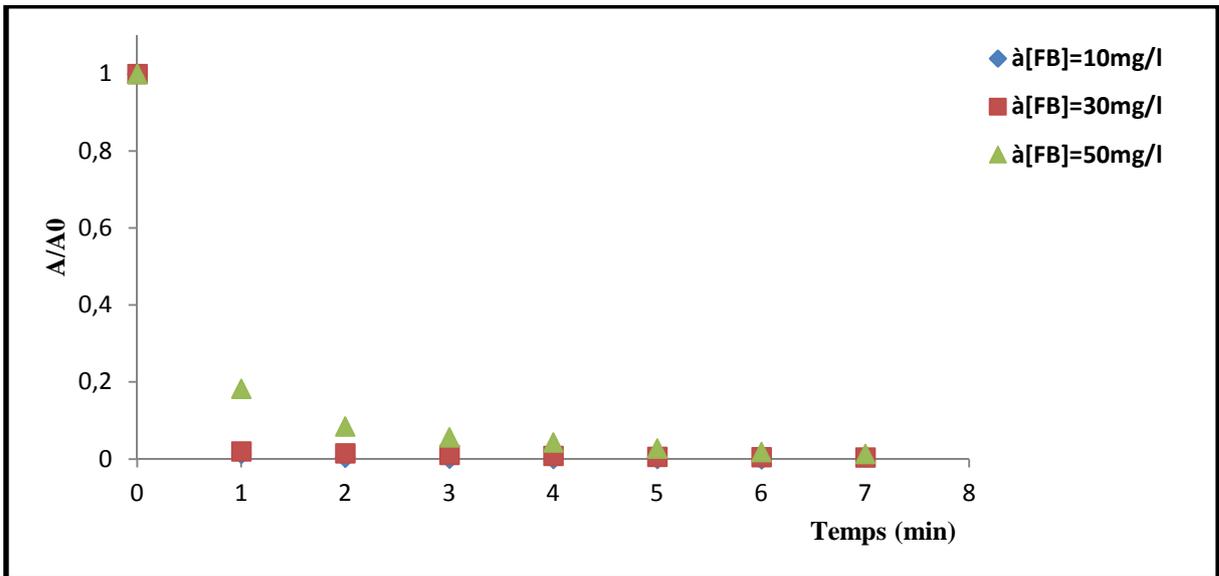


Figure IV- 20 : Influence de la concentration initiale du FB sur la cinétique de sa dégradation en fonction du temps lors de traitement par procédé électro-Fenton avec : $[Fe^{2+}] = 0,25mM$, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 40 mM$ et à $I = 300 mA$

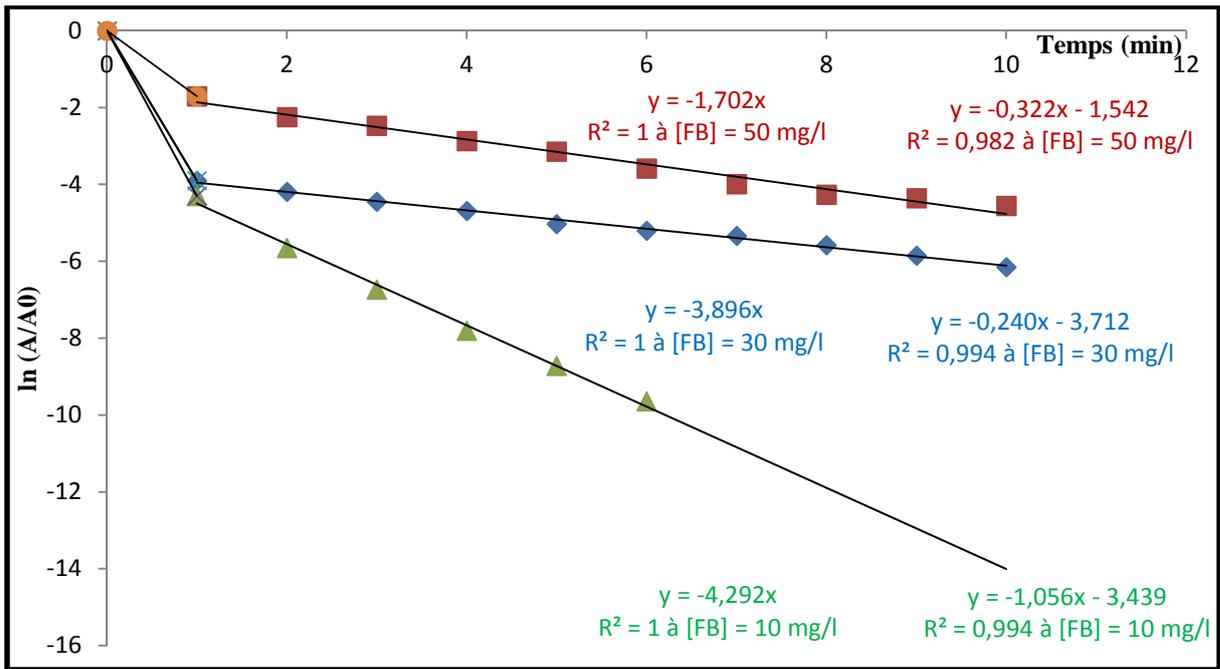


Figure IV-21: détermination des constantes cinétique apparentes de dégradation du FB pour des concentrations initiale du colorant en fonction du temps lors de traitement par procédé électro-Fenton avec : $[Fe^{2+}] = 0,25mM$, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 40 mM$ et à $I = 300 mA$.

Tableau IV-11: Constante cinétique de pseudo-premier ordre et le rendement de dégradation du FB pour différentes concentrations initiales de FB.

concentration initiale de FB(mg/l)	K_{app} (min^{-1})	Rendement de dégradation (6 min d'électrolyse)
10	2,674	100%
30	2,068	99,45
50	1,012	98,14

D'après ces résultats, nous constatons que le taux de dégradation de FB est lié proportionnellement à la concentration initiale qui varie entre 10 et 50 mg/l. Après 6 min du traitement, le taux de dégradation est 100% pour une concentration de 10 mg/l. Alors qu'à des concentrations supérieures à 10 mg/l, nous avons remarqué une diminution de taux de dégradation.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Le suivi des concentrations par UV-visible au cours de l'électrolyse à une longueur d'onde de 547 nm a montré que le procédé électro-Fenton reste applicable dans une large gamme de concentration.

La constante de vitesse de dégradation du FB diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant. Il est expliqué par l'existence d'une compétition entre les produits intermédiaire de dégradation et le produit parent, qui est le FB, sur les radicaux hydroxyles.

CONCLUSION

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée électrochimique (électro-Fenton) et le procédé Fenton sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par le colorant Fuchsine basique. Cette dégradation de FB est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter de façon catalytique. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur grande réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques. Leur action sur les composés organiques se fait soit par l'arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par l'addition sur une liaison non saturée (hydroxylation) soit par un transfert électronique (oxydoréduction).

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions aqueuses de Fuchsine basique avec des concentrations initiales de 10 à 50 mg/l, en variant les paramètres qui influent sur l'efficacité des procédés étudiés tel que : pH, [FB], R

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du FB par le procédé Fenton augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant (le rapport R). La valeur optimale du ratio $[H_2O_2 / Fe^{2+}]$ est propre à chaque solution à traiter, mais au-delà d'un ratio supérieur à 10 pour le système étudié, l'efficacité de la dégradation diminue en raison de la consommation des radicaux $\cdot OH$ par le peroxyde d'hydrogène en excès. Un temps de 120 min a permis d'obtenir un rendement de 97,56%.

Le procédé Fenton dépend fortement du pH initial de la solution dont la meilleure efficacité de la dégradation a été obtenue en milieu acide (pH= 3), qui correspond à la prédominance de la forme fer ferreux (Fe^{2+}) et la stabilité de peroxyde d'hydrogène (réaction Fenton est favorable).

Ce procédé est influé par la concentration du polluant, dont l'augmentation de la concentration de ce dernier diminue la vitesse de dégradation.

Une augmentation de la concentration en catalyseur (dans le cas d'ion fer ferreux) diminue la cinétique de dégradation vu que l'excès des ions Fe^{2+} piège les radicaux hydroxyles.

Par conséquent, sur le plan pratique, il faut veiller à ce que ni la quantité de Fe^{2+} , ni celle de H_2O_2 ne soit un facteur limitant pendant le traitement. Des valeurs optimales doivent

CONCLUSION

être requises pour obtenir un meilleur rendement de dégradation et diminuer le cout des réactifs utilisés.

L'étude de dépollution de solution Fuchsine basique par le procédé électro-Fenton, montre que la cinétique de dégradation est largement influencée par les paramètres expérimentaux. Cependant, l'augmentation du courant appliqué accélère la vitesse de dégradation de la matière organique par augmentation de la vitesse de production du réactif de Fenton. Mais les calculs d'efficacité du courant appliqué indiquent que cette accélération trouve ses limites dans l'évolution de réactions secondaires, telles que la production de H_2 lorsque le courant devient trop élevé ou par échauffement de la solution par effet Joule.

Une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur toute la durée de réaction. La disparition complète du FB ne dépasse pas 6min d'électrolyse dans les conditions optimales

Enfin, les résultats obtenus montrent d'une part le colorant FB peuvent être facilement oxydés par le procédé électro-Fenton pour de larges gammes de concentration en substrat, et d'autre part que les performances du procédé électro-Fenton pouvaient être améliorées par optimisation des paramètres expérimentaux, les principaux étant le courant appliqué, la concentration initiale du support électrolyte et la concentration de [FB].

Références bibliographique

- [1] : Desjardins R. Le traitement des eaux, 2^{ème} Ed, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, 1997, pp. 1-10.
- [2] : Allegre C, Maisseub M, Charbita F, Moulina P. Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents. *J. Hazard. Mater.*, B116 (2004) 57–64.
- [3] : Sado J. Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité. Afnor Technique, 1991.
- [4]: Ormad M.P, Miguel N, Claver A, Matesanz J.M, Ovelleiro J.L. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71 (2008) 97–106.
- [5] : Ahling B, Wiberger K. Incineration of Pesticides Containing Phosphorus. *J. Environ.Qual.*, 8 (1979)12-13.
- [6]: Vroumsia T, Steiman R, Seigle-Murandi F, Benoit-Guyod J.L, Khadrani A. Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. *Chemosphere*, 33 (1996) 2045-2056
- [7]: Murray, C.A. et parsons S.A., “Removal of NOM from drinking water: Fenton’s and photo-Fenton’s processes”, *Chemosphere*, V.54,(2004),1017-1023.88
- [8]: Li, Z.M., Shea, P.J., Comfort S.D., “Nitrotoluene destruction by UV-Catalysed Fenton oxydation”, *Chemosphere*, (1998), V. 36, 1849-1865.
- [9]: Li, M.J., Lu, M.C., Chen, J.N., “Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes”, *Water Res.*, (2003), V. 37, 3172-3179.
- [10]: Oturan, M.A., “An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D”, *J.Appl. Electrochem.*, (2000), V. 30, 477-478.

Références bibliographique

- [11]: Fesraoui-Abdessalem, A., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan M. A., “Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron”, *Appl. Catal. B: Environ.* (2007), V.78,334-341.
- [12]: Lin, S, Lin, C, Leu, H., “ Operating characteristics and Kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation”, *Wat Res.*,(1999), V. ,1735-1741.
- [13]: Silva, D.N, Zagatto, P.J, Guardani, R, Nascimento, C.A., “Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton’s reagent”, *Brazilian Arch. Biolo. Technol.*,(2005),V.48,257-265.
- [14]: Yardin, G, Chiron, S., “Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin”, *Chemosphere*, (2006) , V. 62, 1395-1402.
- [15]: LIN S.H., CHANG C.C. Treatment of landfill leachate by combined electro- Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Res.*, 2000, 34, 17, 4243-4249.
- [16]: GIVARCH E., OTURAN N, OTURAN M.A. Removal of organophosphoruspesticides from water by electrogenerated Fenton’s reagent. *Environ. Chem. Lett.*, 2003b, 1, 165-168.
- [17]: Wang, Y.R. et Chu, W., “Dégradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro- Fe(II) /Oxane process using iron Sheet as the sacrificial anode”, *Water Research.*,
- [18] : M.R.Christie: *ColourChemistry; A BriefHistorical Perspective*; RSC (2007)
- [19] : Mémoire de la licence professionnelle présenté par FGHIRE R., ELBOUHALI H.,ESSHAIMI M., KHOUHADDO : *Caractérisation d'un Colorant Naturel*; Université Cadi Ayyad ;Marrakech, Maroc (2006)
- [20]: G.P. A. Turner: *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour*,Chapman and Hall, USA; 3ème Edition (1988)
- [21]: L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han: Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud. *Desalination and Water Treatment* 47 (2012) 31–41.

Références bibliographique

[22]: M. Satake, Y. Mido: Chemistry Of Colour: cationic and related dyes, Discovery Publishing House, INDIA, 1er Edition (1995)

[23]: R.Singh: Synthetic Dye: heterocyclic dyes, Metal Publications, INDIA, 1st Edition (2002)

[24]: K. VijayaRaju, G. BangarRaju: Spectrophotometric Titration of Some Thiazine Dyes With Iron (II) in Buffer Medium in the Presence of Oxalate. ANALYST 118 (1993) 101-104.

[25]: A.Kleemann, J.Engels; pharmaceutical substances, 4th edition (2000)

[26]: S.K. Lee, A. Mills: Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes. Journal of Fluorescence 13(2003) 375-377.

[27]: ,K. Kottke-Marchant, B. Davis: Laboratory Hematology Practice: processing and normal morphology, WILEY-BLACKWELL, UK; 1èr edition (2012)

[28]: T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. American Journal of Physiology 19 (1907) 647-670.

[29] : Crepy M.N.. "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie dermatologie professionnelles hôpital Cochin, 2004

[30] : Journal Algérien officiel: Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile. Decret exécutif N° 06-141 du 19 avril (2006)

[31]: DIELING Z, PENG W, QUIPENG Z, XIANMAO L. Thermoresponsive copolymer-based draw solution for seawater desalination in a combined process of forward osmosis and membrane distillation. Desalination 348 (2014) 26-32

[32]: LEIKNES T the affect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment :A review, Journal of Environmental Science 21 (2009) 8-12

Références bibliographique

- [33]: KHOUNI I, MARROT B, MOULIN P, BEN AMAR R. Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process .Desalination 268 (2011)27-37
- [34]: AMAKRISHNA K R, VIRARAGUAVAN T. Dye removal using low cost adsorbents, Water Sci. Technol. 36 (1997) 189-196
- [35] : DEGUMENT. Memento technique de l'eau .Dégrément-Suez : RueiMalmaison,(2005) 1718
- [36]: FRANCESCHI M, GIROU A , CAROU-DIAZ A M, MAURETTE M.T, PUECH-COSTESE. Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method, Wat. Res. 36(2002) 3561-35-72
- [37]: RATNAWEENA H, ODEGAARD H, FETTIG J. Coagulation with prepolymerized aluminum salts and their influence on particle and phosphorus removal, Water Sci. Technol. 26 (1992) 1229-1237
- [38]: METCALF AND EDD, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed, McGraw-Hill Co, New York (2003) 186 .
- [39]: SIPS H.J, HAMERS M.N. Mechanism of the bacterial action of myeloperoxidase: increased permeability of Escherichia coli cell envelope, Infect. Immun, 31 (1981) 11-16.
- [40]: AALBRICH J.M. and HURST J.K. Oxidative inactivation of Escherichia coli by hypochlorous acid. Rates and differentiation of respiratory from other reaction sites. FEBS Lett. 144 (1982) 157-161
- [41]: ACERO J.L, BENITEZ F.J, REAL F.J, GONZALEZ M. Chlorination of organophosphorus acid. FEBS Lett. 144 (1982) 157-161
- [42] : Glaze, W., Chapin, D., "The chemistry of water treatment process involving azone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", Ozone Sci. Eng., (1987), V. 9, 335-342;
- [43]: Andreozzi, R., Caprio, V., Insol, A., Marotta, R., "Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery", Catal. Today, (1999), V. 53, 51-59.
- [44]: Buxton, G.V, Greenstock, C.L, Helman, W.P and Ross, A.B., "Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO· /O⁻) in aqueous solution", J Phys Chem Ref Data, (1988), V. 17, n° 2, 513-759

Références bibliographique

- [45]: Karam, L.R., Bergtold, D.S., Simic, M.G., "Biomarkers of HO· Radicals damage in-vivo" Free Radic. Res., (1991), V.12, 11-16
- [46]: E. Zawlotzki Guivarch " Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée Electro-Fenton . Application à la minéralisation des colorants synthétiques ". Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée septembre 2004.
- [47]: R. Defosse , « Colorants et pigments » Techniques d'ingénieur A3233 P : 2-3.
- [48]: M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique », Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, 1982, p : 211-222.
- [49]: K. Winnacker, L. Kucheler, « Chimie organique », 3^{ème} partie, Edition Eyrolles , Paris, 1968, p : 5-17 .
- [50]: L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan « The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism » 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 Octobre 2000, Rome.
- [51]: Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in the presence of ferrous ion. J. Chem Soc., 65 (1984) 899-910.
- [52]: Spadaro J.T, Isabelle L, Renganathan V. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. Environ. Sci. Technol., 26 (1994) 1389-1383.
- [53]: De Heredia J.B, Torregrosa J, Dominguez J.R, Peres J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. Chemosphere, 45 (2001) 85-90.
- [54]: U. Pagga, D. Brown " The degradation of dyestuffs par II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests" Chemosphere, 15, 4, 1986,479-491
- [55]: De Laat, J., Le, G.T., Legube, B., "A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/ H₂O₂ and Fe(III)/ H₂O₂", Chemosphere, (2004), V. 55, 715-723.
- [56]: M. Hedayatullah " Les colorants synthétiques", Presses universitaires de France, Paris, 15-21 Octobre 2000, Rome.
- [57]: J. Donzé " Colorants textiles", Technique d'ingénieur K 360 P 2-5, Mulhouse

Références bibliographique

- [58]: C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt “ Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂”. J. Photochem. Photobiol. A: chem., 2001, 140, 87-92.
- [59]: H. Zollinger, Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
- [60]: Depa (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [61]: L. Rehn Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. Arch.Klin Chir., 1895, 50,588.
- [62]: Iarc, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human “Some industrial chemicals and dyestuffs”, Lyon, France, 1982, Vol 29.
- [63]: R.D. Combes, R.B Haveland-Smith “ A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes”. Mutation Research/Reviews in genetic toxicology” 198, 1998, 2, 101-243
- [64]: M. A.Brown, S.C Devito “ Predicting azo dye toxicity”. Critical review in Environ. Sc. And Techn., 12, 3, 1993, 405-414.
- [65]: Chu, W., Kwan, C.Y., Chan, K.H., “ A study of Kinetic modeling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation”, J. Hazrd. mat., (2005), V. 121, 119-126.
- [66]: M. G. Evans, P. George, N. Uri “The [Fe(OH)]²⁺ complexes”. Trans Faraday Soc. 45, 1949, 230-236.
- [67]: J.L Multon “ Additifs et auxiliaries de fabrication dans les industries agroalimentaires” 3^{ème} édition , Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Edition TEC& DOC, 1998, p. 746.
- [68]: Muneer M, Theurich J and Bahnemann D. Formation of toxic intermediates upon the Photocatalytic degradation of the pesticide diuron. Res Chem Intermed, 1999, 25, 667-683. : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000272-PDF>.

Références bibliographique

- [69]: NERUD F., BALDRIAN P., GABRIEL J., OGBEIFUN D Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H₂O₂ system. *Chemosphere*, 2001, 44, 957-961.
- [70]: R. Ganesh “ Fate of azo dye in sludges” Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university : 1992, p: 193.
- [71] S.J.Culp, F.A.Beland, R.H.Heflich “ Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green” *Mutation research*, 506-507, 2002, 55-63.
- [72]: Comninellis C., Pulgarin, C., 1991. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 21, 703-708.
- [73]: Comninellis C., Pulgarin, C., 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment. Using SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.*, 23, 108-112.
- [74]: Tahar N.B., Savall A., 1999. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. *J. Appl. Chem.*, 29, 277-283.
- [75]: Zollinger D., Griesbach U., Putter H., Comninellis C., 2004. Electrochemical cleavage of 1,2- diphenylethenes at boron-doped diamond electrodes. *Electrochem. Commun.*, 6, 605-608.
- [76]: Brillas, E., Boye, B., Sirès, I., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Arias, C., Cabot, P-L. “Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-fenton using a boron-bored diamond electrode”, *Electrochim. Acta.*, (2004), V. 49, 4487-4496.
- [77]: O.J. Hao, H. Kim, P.C.Chiang “Decolorization of Wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2000, 30, 4, 449-505.
- [78]: W.W. Eckenfelder, *Chemical oxidation*, Lancaster : Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company, 1992, Inc., p. 1-10.
- [79]: Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trevin S., 2001. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton’s reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, the pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, 507 (1-2) (2001) 96-102.

Références bibliographique

- [80]: Tang, W.Z., Huang, C.P., “2,4-Dichlorophenol oxidation Kinetics by Fenton’s reagent”, *Environ. Sci. Technol.*, (1996), V. 17, 1371-1378.
- [81]: Kuo, C.Y. et Lo, S.L., “Oxidation of aqueous chlorobiphenyls With photo-Fenton process”. *Chemosphere*, (1999), V. 38, 2041-2051.
- [82]: Boye B, Dieng M.M, Brillas E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *J. electroanal. Chem.*, 557 (2003) 135-146.
- [83]: Gallard, H., De Laat, J., B., « Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d’oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III) ». *Thèse de l’Université de Poitiers*. . (1998), V. 22, 264-268.
- [84]: Pignatello J.J., “Dark and photoassisted Fe³⁺- catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide”, *Environ. Sci. Technol.*, (1992), V.26, 944-951.
- [85]: Qiang Z, Chang J.H, C.P Huang. Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes. *Water Res.*, 37 (2003) 1308-1319.
- [86]: Rivas, J.F., Beltran, J.F., Gimeno, O., and Frades, J., “Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton’s reagent”, *J.Agric. Food Chem.*, (2001), V. 49, 1873-1880.
- [87]: Kelley, R.L., Gauger, W.K., et Srivastava, M.S., “Application of Fenton’s reagent as a pretreatment step in biological degradation of polyaromatic hydrocarbons”, *Gas Oil Coal Environ. Biotechnol.*, (1991), V. 3, n° 3, 105-120 .
- [88]: Diagne, M., “Etude de dégradation par oxydation avancée électrochimique et photochimique de pesticides organophosphorés : Application à la dégradation du parathion méthyle et de l’acéphate en milieu aqueux “ , *Thèse de doctorat de l’université de Marne la Vallée*, (2006).
- [89]: Oturan, M.A., J.J., Oturan, N., J., “Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method”, *Pestic.*, (1999), (2004), V.55, 558-562;
- [90]: Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M. A., “Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode “ , *Appl. Catal. B: Environ.*, (2008), V.83, 140-149

Références bibliographique

[91]: Fockedey E., Van Lierde A. Coupling and cathodic reactions for phenol electrooxidation using three dimensional electrodes. *Water Res.*, 36 (2002) 4169-4175.

[92]: Oturan M.A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 477-478.

[93]: Brillas E, Sauleda R, Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-electro-Fenton and peroxi-coagulation processes. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 759-765

[94] : Edelahi M.C, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.

[95]: Do J.S, Chen C.P. In-situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 936-942.

[96]: Özcan A, ahin Y, Koparal A.S, Oturan M.A. Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, 153 (2008) 718-727. [97]: Alvarez-Gallegos A, Plether D.

The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2483-2492.

[98]: Brillas E, Baños M.Á, Skoumal M, Cabot P.L, Garrido J.A, Rodríguez R.M. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere*, 2 (2007) 199-209.

[99] : R. Perrin, J.P.Scharff « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, 1999, p : 661-678 . “

[100]: DIEZ L., LIVERTOUX M.H., STARK A.A., et al. High performance liquid chromatographic assay of hydroxyl free radical using salicylic acid hydroxylation during in vitro experiments involving thiols. *J. Chromatography B.*, 2001, 763, 185-193.

[101]: Guivarch, E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A., “Degradation of azo dyes in water by electron-Fenton process”, *Environ. Chem. Lett.*, (2003), V.1, 38-44.

[102]: Kaichouh, G., Oturan, N., Oturan, M.A., El Kacemi, K., El Hourch, A., “Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactios “, *Environ. Chem. Lett.*, (2004), V.2, 31-33. 45, (2011), 3883-3889;

I : Procédé Fenton

I-1 : Effet de pH

Temps (min)	pH=2,5	pH=3	pH=3,5
0	0	0	0
1	60,25	74,68	66,26
2	61,61	78,31	70,41
3	62,26	79,86	71,61
4	63,72	81,84	72,91
5	63,79	82,59	75,29
6	64,56	83,93	75,74
7	65,31	85,55	76,21
8	65,77	86,95	76,5
9	65,86	88,1	76,88
10	66,87	88,31	77,68
20	70,65	92,61	82,34
40	76,24	95,43	88,17
60	79,07	96,6	92,28
80	81,06	97,35	92,9
100	83,25	97,38	93,91
120	85,53	97,559	94,26

I-2 : Effet de rapport $R = [H_2O_2/Fe^{2+}]$

Temps (min)	R=8	R=10	R=20	R=40
0	0	0	0	0
1	71,5115	74,68	67,229	53,921
2	75,5656	78,31	69,834	55,975
3	76,7852	79,86	72,388	57,177
4	77,4016	81,84	74,244	58,302
5	80,4951	82,59	75,106	61,844
6	81,9475	83,93	76,913	62,098
7	82,7262	85,55	78,084	62,2377
8	83,1803	86,95	79,005	62,4934
9	84,6295	88,1	80,17	63,6672
10	84,959	88,31	81,2311	65,3508
20	87,882	92,61	87,462	72,7295
40	94,2443	95,43	94,723	85,2656
60	96,7082	96,6	96,965	92,6361
80	96,8033	97,35	97,38	95,9147
100	96,8164	97,38	97,459	96,72
120	96,8606	97,559	97,524	96,985

I-3 : Effet de catalyseur [Fe²⁺]

Temps (min)	[Fe ²⁺] = 0,5 mM	[Fe ²⁺] = 0,25 mM	[Fe ²⁺] = 0,833 mM	[Fe ²⁺] = 1 mM
0	0	0	0	0
1	74,68	48,59	89,1475	52,6885
2	78,31	50,26	90,7787	54,0738
3	79,86	50,85	92,0508	55,5377
4	81,84	52,04	93,0688	56,2393
5	82,59	52,43	94,2114	57,977
6	83,93	53,17	94,7475	59,0705
7	85,55	53,95	95,4705	59,8623
8	86,95	54,91	95,6279	60,6885
9	88,1	55,81	96,0754	61,4229
10	88,31	56,34	96,4951	62,6443
20	92,61	61,29	98,8885	69,0393
40	95,43	70,66	99,2524	77,0246
60	96,6	77,58	99,4262	84,8524
80	97,35	82,81	99,4459	90,2328
100	97,38	87,55	99,4754	94,1574
120	97,559	91,77	99,4901	95,4311

I-4 : Effet de la concentration de polluant [FB]

Temps (min)	[FB] = 30mg/l	[FB] = 50mg/l	[FB] = 70mg/l
0	0	0	0
1	90,487	74,68	49,657
2	92,174	78,31	50,072
3	92,97	79,86	50,495
4	94,051	81,84	53,71
5	94,233	82,59	56,216
6	94,582	83,93	57,42
7	95,102	85,55	57,877
8	95,649	86,95	58,403
9	95,839	88,1	59,524
10	96,279	88,31	62,515
20	98,587	92,61	70,787
40	99,215	95,43	84,02
60	99,284	96,6	91,552
80	99,356	97,35	94,984
100	99,384	97,38	95,57
120	99,534	97,559	96,151

II : Procédé électro-Fenton

II-1 : Effet de courant

Temps (min)	I= 200mA	I= 300mA	I= 400mA
0	0	0	0
1	60,62	81,71	71,44
2	64,53	88,82	74,49
3	69,13	90,77	76,52
4	70,37	92,17	78,56
5	71,75	94,98	79,64
6	73,23	96,62	80,51
7	75,19	97,38	81,04
8	77,28	97,98	81,54
9	77,6	98,19	81,79
10	79,45	98,47	84,48
20	81,79	98,49	89,04
40	83,62	98,51	90,5
60	83,66	98,59	90,84
80	83,74	98,66	91,29
100	83,81	98,75	91,37
120	83,88	98,95	91,62

II-2 : Effet de support électrolyte [Na₂SO₄]

Temps (min)	[Na ₂ SO ₄] = 30 mM	[Na ₂ SO ₄] = 40mM	[Na ₂ SO ₄] = 50mM
0	0	0	0
1	65,36	86,67	81,71
2	72,09	91,51	88,82
3	74,08	94,3	90,77
4	77,01	95,67	92,17
5	80,25	97,22	94,98
6	84,4	98,14	96,62
7	86,87	98,58	97,38
8	88,31	98,71	97,98
9	89,64	99,15	98,19
10	91,44	99,17	98,47
20	93,4	99,19	98,49
40	93,61	99,21	98,51
60	94	99,23	98,59
80	94,4	99,24	98,66
100	94,58	99,25	98,75
120	94,77	99,26	98,95

II-3 : Effet de la concentration de polluant [FB]

Temps (min)	[FB] = 10mg/l	[FB] = 50mg/l	[FB]= 30 mg/l
0	0	0	0
1	98,64	86,67	97,97
2	99,65	91,51	98,48
3	99,88	94,3	98,83
4	99,96	95,67	99,07
5	99,98	97,22	99,34
6	100	98,14	99,45
7		98,58	99,52
8		98,71	99,62
9		99,15	99,71
10		99,17	99,79
20		99,19	99,8
40		99,21	99,81
60		99,23	99,82
80		99,24	99,83
100		99,25	99,83
120			99,84