



HAL
open science

Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels

Samiha Hammami

► **To cite this version:**

Samiha Hammami. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Sciences de l'environnement. Université de Marne la Vallée, 2008. Français. NNT: . tel-00740155

HAL Id: tel-00740155

<https://theses.hal.science/tel-00740155>

Submitted on 9 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Tunis El Manar
Faculté des Sciences de Tunis



Université Paris-Est
Institut Francilien des Sciences Appliquées

THÈSE

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar

Spécialité : Géomatériaux
présentée et soutenue publiquement par

SAMIHA HAMMAMI

le 12 Décembre 2008

Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels

A study on textile dye degradation by advanced oxidation processes.
Application to the depollution of industrial effluents

Directeurs de thèse (co-tutelle) : Pr. Mehmet A. OTURAN (Univ. Paris-Est)
Pr. Mohamed DACHRAOUI (Univ. Tunis El-Manar)

Jury :

Président :	Béchir HAMROUNI	Faculté des Sciences de Tunis
Rapporteurs :	Enric BRILLAS	Université de Barcelone
	Ridha ABDELHEDI	Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax
Examineur :	Nihal OTURAN	Université Paris-Est
	Philippe GARRIGUES	Université de Bordeaux 1

A la mémoire de celui qui me manquera toujours, mon père
A ma mère, mes sœurs et mon frère, qui m'ont toujours soutenu et
aidé à réaliser mon rêve
A mes beaux-frères
A ma nièce et mes neveux
A tous ceux et celles qui me sont chers
Avec toute mon affection



Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés en co-tutelle au laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie de la Faculté des Sciences de Tunis à l'Université de Tunis El Manar, sous la direction du Professeur *Mohamed DACHRAOUI* et au Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur de l'Université Paris - Est Marne-La-Vallée, sous la direction du Professeur *Mehmet A. OTURAN*.

Je saisis cette occasion pour les remercier vivement pour m'avoir acceptée dans leur équipe, leur aide inestimable, leur compétence, leur grande expérience et les conseils qu'ils m'ont prodigués et m'ont permis de conduire ce travail jusqu'à son terme.

Monsieur *Béchir Hamrouni*, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur *Enric Brillas*, Professeur à l'Université de Barcelone, ainsi qu'à Monsieur *Ridha Abdelhadi*, Professeur à l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax (ENIS), pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Monsieur *Philippe Garrigues*, Professeur à l'Université de Bordeaux, vous m'avez fait l'honneur d'avoir examiné ce mémoire, je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail.

Que Madame *Nihal OTURAN*, Docteur Ingénieur au laboratoire des Géomatériaux à l'Université Paris-Est Marne-La-Vallée, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir suivi ce travail avec un grand intérêt. Je lui dois également une profonde gratitude pour ses conseils, son aide pendant la réalisation des essais et des analyses au laboratoire et surtout pour son amitié. Je la remercie infiniment ainsi que toute sa famille.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur *Nizar Bellakhal*, Maître de conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologies (INSAT), pour m'avoir donnée la possibilité de travailler en collaboration avec le laboratoire des Géomatériaux à l'Université Paris-Est. Merci également pour vos conseils et encouragements.

Je ne saurais également oublier de remercier Monsieur *Najib Ben Hmida*, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire pour effectuer les analyses des échantillons traités en Tunisie, par spectroscopie UV-Visible et par HPLC et Mademoiselle *Faten Boujelbane* pour m'avoir aidée, pour sa serviabilité et sa grande gentillesse.

Qu'il me soit permis de remercier toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie, en particulier, Monsieur *Ali Ouejhani*, Monsieur *Mohamed MNARI*, Madame *Emna Selmane Belhadj Hmida*, *Aida KASRAOUI*, *Manel*, *Amira*, *Walid*, *Bayrem*, *Ibtissem* ...et tous ceux et celles que j'oublie, pour leur bonne humeur et l'esprit d'équipe et de coopération qu'ils n'ont cessé de manifester à mon égard durant ce travail.

Je voudrais également remercier toute l'équipe du Laboratoire des Géomatériaux. Un grand merci à *Mababa, Beytul, Ignacio (Nachó), Marcio, Samar*, pour leur collaboration, leur aide, leur amitié et les bons moments passés ensemble.

Je ne saurais terminer sans remercier vivement Monsieur *Mohamadou SAMBA*, Assistant à la Faculté des Sciences de Gabès, pour son aide à corriger ce mémoire et améliorer sa qualité et son immense soutien dans les derniers moments.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Résumé

Cette étude porte sur l'application de différents procédés d'oxydation avancée, POA (plasma d'air humide, électro-Fenton, photo-Fenton et oxydation anodique avec BDD) pour le traitement des colorants de textile. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui sont capables d'oxyder n'importe quelle molécule organique jusqu'au stade ultime d'oxydation, c'est-à-dire la minéralisation (transformation en CO_2 et H_2O).

Le plasma d'air humide a été appliqué pour l'oxydation d'un colorant azoïque, l'OD 61. Différents catalyseurs (Fe^{2+} , Fe^{3+} et TiO_2) ont été ajoutés dans leurs conditions optimisées afin d'améliorer les performances du système Glidarc. La combinaison des deux catalyseurs: Fe^{2+} et TiO_2 a permis de décolorer 91% de l'OD 61 au bout de 3 heures et d'atteindre un taux d'abattement du COT de l'ordre de 52% après 10 heures de traitement.

La méthodologie de la recherche expérimentale a été appliquée dans ce mémoire afin d'étudier l'influence de: l'intensité du courant, la concentration du colorant et le temps d'électrolyse sur la vitesse de disparition de l'OD 61 et afin de déterminer les conditions optimales de sa minéralisation. Dans les conditions optimales obtenues ($[\text{colorant}] = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 250 \text{ mA}$), le procédé électro-Fenton (EF) permet d'atteindre des taux de minéralisation de l'ordre de 98% dans le cas de l'OD 61 et l'AO 7 et de 88% dans le cas de l'indigo carmine. L'identification des produits intermédiaires au cours de l'électrolyse a permis de proposer un mécanisme de minéralisation de l'AO7. Les constantes cinétiques apparentes et absolues ont été déterminées.

La dégradation de l'indigo a été étudiée par oxydation anodique avec BDD (OA-BDD) et par procédé photo-Fenton (PF). Cette étude a montré que l'électrolyse de l'indigo suit une cinétique de pseudo premier ordre et que le taux d'abattement du COT était de l'ordre de 97% et 63% respectivement avec OA-BDD et PF.

Une étude comparative pour l'oxydation de l'AO 7 a été menée par trois procédés d'oxydation avancée: PF, OA-BDD et EF-Pt et EF-BDD. Cette étude a montré que le procédé photo-Fenton permet d'atteindre des taux d'abattement supérieurs à 90% après seulement 2 heures de traitement. Toutefois, le PF s'est révélé le plus coûteux suite à l'utilisation de la lumière artificielle UV et l'ajout des réactifs.

Par ailleurs, le traitement d'un effluent réel issu de l'industrie de textile par le procédé électro-Fenton avec une anode de platine a permis la minéralisation presque totale du rejet initial (94% du COT initial ont été éliminés).

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée, électro-Fenton, plasma d'air humide, oxydation anodique avec BDD, photo-Fenton, Radicaux hydroxyles, Minéralisation, colorant.

Abstract

This study concerns the application of various advanced oxidation processes, AOP (humid air plasma, electro-Fenton, photo-Fenton and anodic oxidation with BDD) to treatment of wastewater containing the persistent organic pollutants such as textile dyes. The characteristic of these processes is due to the generation of very reactive and very oxidizing species, hydroxyl radicals $\cdot\text{OH}$ which are able to oxidize any organic molecule until the ultimate oxidation stage, i.e. mineralization (transformation into CO_2 and H_2O).

The humid air plasma was applied for DO 61 degradation. Various catalysts (Fe^{2+} , Fe^{3+} and TiO_2) were added under their optimized conditions in order to improve the performances of Glidarc system. The combination of Fe^{2+} and TiO_2 lead to reach 91% of DO 61 degradation after 3 hours and 52% of TOC abatement after 10 H of treatment.

The experimental design methodology was applied in this work in order to investigate the influence of experimental parameters (current intensity, dye concentration and electrolysis time) on the degradation rate of DO 61 dye and then for determining the optimal mineralization conditions. Under the optimal obtained conditions ($[\text{dye}] = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 250 \text{ mA}$), electro-Fenton process can lead to a complete mineralization of dyes: 98% of TOC abatement are obtained in the case of the DO 61 and the AO 7 and 88% in the case of indigo carmine. The identification of the intermediates during electrolysis permitted to propose a mineralization of AO 7 dye under examination. The apparent and absolute kinetic constants were determined.

The degradation of indigo dye was studied by anodic oxidation with BDD (AO-BDD) and photo-Fenton process (PF). This study shows a pseudo first order reaction kinetics for indigo degradation. The mineralization efficiency is about 97% and 63% of TOC abatement, respectively with OA-BDD and PF

A comparative study of the mineralization efficiency of AO 7 dye was been investigated by different advanced oxidation processes (PF, AO-BDD, EF-Pt, EF-BDD). This study shows that PF process lead to reach more than 95% of TOC abatement after only 2 hours. Nevertheless, this process is the most expensive due to the use artificial UV light and the addition of reagents.

The treatment of an industrial textile effluent by electro-Fenton process lead to a complete mineralization (94% of initial TOC were eliminated).

Keywords: Advanced Oxidation Process, Electro-Fenton, Humid air plasma, anodic Oxidation with BDD, Photo-Fenton, Hydroxyl radicals, Mineralization, dye.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 5

I-1. HISTORIQUE DES COLORANTS	6
I-2. CLASSIFICATION DES COLORANTS	6
I-2-1. CLASSIFICATION SELON LA CONSTITUTION CHIMIQUE	7
I-2-1-1. Les colorants azoïques.....	8
I-2-1-2. Les colorants anthraquinoniques.....	8
I-2-1-3. Les colorants indigoïdes.....	8
I-2-1-4. Les colorants xanthène.....	8
I-2-1-5. Les phthalocyanines.....	8
I-2-1-6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	9
I-2-1-7. Les colorants triphénylméthanés.....	9
I-2-2. PROPRIÉTÉS PHYSICO – CHIMIQUES DES COLORANTS ÉTUDIÉS	9
I-3. LES COLORANTS ET LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX.....	10
I-3-1. BIO-ACCUMULATION	10
I-3-2. TOXICITÉ DES COLORANTS.....	11
I-4. LÉGISLATION SUR L'ENVIRONNEMENT	12
I-5. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES COLORANTS	13
I-5-1. MÉTHODES PHYSIQUES	14
I-5-1-1. Adsorption sur charbon actif.....	14
I-5-1-2. Filtration membranaire	15
I-5-1-3. Coagulation/floculation.....	15
I-5-2. MÉTHODES CHIMIQUES	16
I-5-3. MÉTHODES BIOLOGIQUES	16
I-6. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE.....	18
I-6-1. RÉACTIVITÉ DES RADICAUX HYDROXYLES.....	20
I-6-2. CONSTANTES CINÉTIQUES DE RÉACTIONS ENTRE LES $\cdot\text{OH}$ ET LES COMPOSÉS ORGANIQUES.....	22
I-6-3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES.....	23
I-6-4. GÉNÉRATION DES RADICAUX $\cdot\text{OH}$: PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE.....	24
I-6-4-1. Procédé d'ozonation.....	24
I-6-4-2. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).....	26
I-6-4-3. Procédés photochimiques homogènes.....	30
I-6-4-4. Photocatalyse hétérogène avec TiO_2	35
I-6-4-5. Sonolyse (irradiation par les ultrasons).....	37
I-6-4-6. Méthodes électrochimiques.....	38
I-6-4-7. Plasma non thermique.....	42
I-7. CONCLUSION	42

CHAPITRE II: PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES..... 44

II-1. PRODUITS CHIMIQUES	45
II-2. LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	46
II-2-1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA DECHARGE GLISSANTE.....	46
II-2-2. RÉACTEUR D'OXYDATION PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON	48
II-2-3. RÉACTEUR PHOTOCHEMIQUE	49
II-2-4. RÉACTEUR D'OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD	50
II-3. LES TECHNIQUES ANALYTIQUES	51
II-3-1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE UV – VISIBLE.....	51
II-3-2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE (CLHP).....	52
II-3-2-1. Analyse des colorants.....	53
II-3-2-2. Analyse des produits intermédiaires de l'AO7.....	53
II-3-2-3. Détermination des constantes cinétiques.....	54
II-3-2-4. Analyse des acides carboxyliques.....	55
II-3-3. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE	55
II-3-4. ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT).....	56
II-3-5. MESURE DE LA TOXICITE	57

CHAPITRE III: DÉGRADATION DE L'ORANGE DIRECT 61 PAR PLASMA D'AIR HUMIDE..... 58

III-1. INTRODUCTION	59
III-2. LE PLASMA D'AIR HUMIDE : GLIDARC	59
III-2-1. GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS	59
III-2-2. PRÉSENTATION DE QUELQUES TYPES DE DÉCHARGE.....	61
III-2-2-1. Exemples de plasma thermique.....	61
III-2-2-2. Exemples de plasma non thermique	61
III-2-3. RÉACTIONS CHIMIQUES DANS UN PLASMA.....	62
III-2-4. COMPOSITION CHIMIQUE D'UN PLASMA D'AIR HUMIDE.....	62
III-2-5. RÉACTIVITÉ DES ESPÈCES GAZEUSES	63
III-2-6. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ESPÈCES PRÉSENTES DANS UN PLASMA D'AIR HUMIDE.....	64
III-2-7. INTERACTION PLASMA – CIBLE.....	65
III-3. MISE EN ÉVIDENCE DES PROPRIÉTÉS DU PLASMA D'AIR HUMIDE	66
III-3-1. SUIVI DU pH.....	66
III-3-2. VARIATION DE LA CONDUCTIVITÉ.....	67
III-3-3. ÉVOLUTION DES IONS NITRATES ET NITRITES	69
III-4. ÉTUDE DE LA DISPARITION DE L'OD 61	70
III-4-1. EFFET DE LA CONCENTRATION DES IONS Fe ²⁺	70
III-4-2. EFFET DE LA CONCENTRATION DES IONS Fe ³⁺	72
III-4-3. EFFET DE LA TENEUR EN TiO ₂	74
III-4-4. DÉCOLORATION DE L'OD 61 AVEC GLIDARC EN PRÉSENCE DE Fe ²⁺ ET DE TiO ₂	76
III-5. ÉTUDE DE LA MINÉRALISATION DE L'OD 61	77
III-6. CONCLUSION	78

CHAPITRE IV : OXYDATION DES COLORANTS DE TEXTILE PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON..... 79

IV-1. INTRODUCTION.....	80
IV-2. ÉTUDE DES PARAMÈTRES INFLUENTS L'OXYDATION DE L'OD 61.....	80
IV-2-1. EFFET DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR.....	80
IV-2-2. EFFET DES AUTRES PARAMÈTRES SUR LA CINÉTIQUE DE DISPARITION DE L'OD 61.....	82
IV-3. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DISPARITION.....	86
IV-3-1. CINÉTIQUE DE DISPARITION DE L'OD 61.....	86
IV-3-2. CINÉTIQUE DE DISPARITION DE L'AO 7 ET DE L'IC.....	87
IV-3-3. CINÉTIQUE DE DISPARITION DE L'AO7 SUR UNE ÉLECTRODE DE Pt ET BDD.....	89
IV-3-4. DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE ABSOLUES ET APPARENTES.....	90
IV-3-5. IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES AROMATIQUES.....	93
IV-4. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION.....	96
IV-4-1. OPTIMISATION DE LA MINÉRALISATION DE L'OD 61.....	96
IV-4-2. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DES COLORANTS : OD 61, AO 7 ET IC.....	103
IV-4-3. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DE L'AO 7 SUR UNE ÉLECTRODE DE Pt ET BDD.....	105
IV-4-4. IDENTIFICATION ET SUIVI DES ACIDES CARBOXYLIQUES.....	106
IV-4-5. IDENTIFICATION ET SUIVI DES IONS INORGANIQUES.....	108
IV-4-5-1. Cas de l'OD 61, l'AO7 et l'IC.....	108
IV-4-5-2. Cas de l'AO 7 par procédé électro-Fenton avec anode de Pt et BDD.....	110
IV-4-5-3. Cas du mélange des colorants: OD 61 + AO 7 + IC.....	111
IV-5. SUIVI DE LA TOXICITÉ.....	112
IV-6. MÉCANISME DE MINÉRALISATION DE L'AO 7.....	114
IV-7. CONCLUSION.....	116

CHAPITRE V: MINÉRALISATION DE L'INDIGO PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD ET PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON..... 118

V-1. INTRODUCTION.....	119
V-2. MINÉRALISATION DE L'INDIGO PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON.....	119
V-2-1. PRINCIPE DU PROCÉDÉ PHOTO-FENTON.....	119
V-2-2. INFLUENCE DU RAPPORT $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$	121
V-3. MINÉRALISATION DE L'INDIGO PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD.....	122
V-3-1. PRINCIPE DE L'OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD.....	122
V-3-2. INFLUENCE DU pH DU MILIEU.....	123
V-4. CINÉTIQUE DE DISPARITION DE L'INDIGO PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON ET PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD.....	125
V-5. IDENTIFICATION ET SUIVI DES ACIDES CARBOXYLIQUES.....	126
V-6. IDENTIFICATION ET SUIVI DES IONS NITRATE.....	128
V-7. CONCLUSION.....	129

CHAPITRE VI: ÉTUDE COMPARATIVE DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE	131
VI-1. INTRODUCTION.....	132
VI-2. ÉTUDE DE L'OXYDATION DE L'AO 7 PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON	132
VI-2-1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES IONS FERRIQUES.....	133
VI-2-2. INFLUENCE DU RAPPORT $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$	134
VI-3. ÉTUDE DE L'OXYDATION DE L'AO 7 PAR PROCÉDÉ D'OXYDATION ANODIQUE	136
VI-3-1. INFLUENCE DU pH DU MILIEU	137
VI-3-2. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DISPARITION.....	138
VI-4. ÉTUDE DE L'OXYDATION DE L'AO 7 PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON AVEC Pt ET BDD	139
VI-4-1. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION.....	139
VI-4-2. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DISPARITION.....	140
VI-5. COMPARAISON DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE MIS EN JEU DANS CE TRAVAIL	140
VI-6. IDENTIFICATION ET SUIVI DES IONS INORGANIQUES.....	142
VI-7. CALCUL DES COÛTS DE FONCTIONNEMENT DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE EMPLOYÉS.....	144
VI-8. TRAITEMENT D'UN EFFLUENT RÉEL PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON	146
VI-9. CONCLUSION	147
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	149
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	153
ANNEXES	176

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	7
Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.	10
Tableau I-3 : Norme tunisienne (NT 106.02) des rejets d'effluents.	13
Tableau I-4 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile	14
Tableau I-5: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.	18
Tableau I-6 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux $\bullet\text{OH}$	21
Tableau I-7 : Constantes de vitesse de réaction des $\bullet\text{OH}$ avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.	22
Tableau I-8 : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur aromatique.	23
Tableau I-9 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes.	28
Tableau I-10 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe^{3+}	34

CHAPITRE II: PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

Tableau II-1: Produits chimiques utilisés dans cette étude.	45
Tableau II-2: Paramètres d'analyse chromatographique.	53
Tableau II-3 : Programme du gradient d'élution utilisé pour la détection des produits aromatiques de l'AO 7.	54

CHAPITRE III: DÉGRADATION DE L'ORANGE DIRECT 61 PAR PLASMA D'AIR HUMIDE

Tableau III -1: Réactions chimiques en phases plasma.	62
Tableau III -2 : Potentiels standard de quelques couples rédox présents dans le plasma d'air humide [150,165,166].....	64

CHAPITRE IV : OXYDATION DES COLORANTS DE TEXTILE PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

Tableau IV-1 : Domaine expérimental pour l'étude de la disparition de l'OD 61.	83
Tableau IV-2 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.	83
Tableau IV-3 : Constantes de vitesse apparents (k_{app}) et absolues (k_{abs}) pour la dégradation des colorants OD 61, AO 7 et IC par les radicaux hydroxyles produits par le procédé électro-Fenton en utilisant la méthode de cinétique de compétition avec la benzophénone ($k_{BPh} = 8,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L.s}^{-1}$).	93
Tableau IV-4 : Structures moléculaires des produits aromatiques générés lors de l'électrolyse par procédé électro-Fenton de l'AO 7.....	95
Tableau IV-5 : Domaine expérimental de minéralisation de l'OD 61.	97
Tableau IV-6 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.	99

CHAPITRE V: MINÉRALISATION DE L'INDIGO PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD ET PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON

Tableau V-1 : Surtension de dégagement d'oxygène de quelques matériaux d'anode.	123
--	-----

CHAPITRE VI: ÉTUDE COMPARATIVE DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Tableau VI-1 : Estimation du coût des réactifs utilisés dans chaque procédé.....	145
Tableau VI-2 : Quantité d'énergie consommée, estimation du coût énergétique et du coût total de chaque procédé.	145

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.....	11
Figure I-2 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.....	12
Figure I-3 : Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO.	17
Figure I-4 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.	19
Figure I-5 : Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25\text{ }^{\circ}C$,	29
Figure I-6 : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique.....	36
Figure I-7 : Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et	37

CHAPITRE II: PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

Figure II-1: Dispositif expérimental du Glidarc.....	46
Figure II-2 : Phases caractéristiques de l'évolution d'une décharge glissante.....	47
Figure II-3 : Réacteur électrochimique.....	49
Figure II-4 : Photo du réacteur photochimique utilisé.....	50
Figure II-5 : Courbes d'étalonnage des ions NO_2^- et NO_3^-	51

CHAPITRE III: DÉGRADATION DE L'ORANGE DIRECT 61 PAR PLASMA D'AIR HUMIDE

Figure III-1 : Evolution de la température des espèces lourdes (T_g) et des électrons (T_e) en fonction de la pression.	60
Figure III -2 : Principales espèces moléculaires dans un plasma d'air humide [170].....	65
Figure III -3 : Evolution du pH de l'eau distillée au cours du traitement par plasma d'air humide ($V = 0,2\text{ L}$, $Q = 650\text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5\text{ cm}$).....	67
Figure III -4 : Evolution de la conductivité au cours du traitement de l'eau distillée par plasma d'air humide ($V = 0,2\text{ L}$, $Q = 650\text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5\text{ cm}$).....	68
Figure III -5 : Evolution des ions nitrates et nitrites libérés au cours du traitement de l'eau distillée par plasma d'air humide ($V = 0,2\text{ L}$, $Q = 650\text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5\text{ cm}$).....	69
Figure III -6 : Influence de la concentration des ions Fe^{2+} sur la dégradation d'une solution aqueuse d'OD 61 par plasma d'air humide.	71
Figure III -7 : Influence de la concentration des ions Fe^{3+} sur la décoloration d'une solution aqueuse d' OD 61 par plasma d'air humide.	72
Figure III -8 : Influence de la concentration des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} sur le traitement d'une solution aqueuse d'OD 61 par plasma d'air humide après 180 min.	73
Figure III -9 : Influence de la quantité ajoutée de TiO_2 sur la décoloration d'une solution aqueuse d'OD 61 par plasma d'air humide.	74

Figure III -10 : Efficacité de la décoloration de l'OD 61 en fonction de la teneur massique de TiO ₂ ajouté dans le plasma d'air humide après 90 min de traitement.....	75
Figure III -11 : Etude de l'efficacité de la disparition de l'OD 61 par Glidarc combiné avec le procédé Fenton et photocatalyse hétérogène avec TiO ₂	76
Figure III -12 : Abattement du COT au cours du traitement d'une solution aqueuse d'OD 61 par plasma d'air humide combiné avec le procédé Fenton et photocatalyse hétérogène avec TiO ₂	77

CHAPITRE IV : OXYDATION DES COLORANTS DE TEXTILE PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

Figure IV -1 : Influence de la concentration de Fe ²⁺ en tant que catalyseur lors de la minéralisation de l'OD 61 par le procédé électro-Fenton.....	81
Figure IV-2 : Analyse graphique de l'effet de : temps d'électrolyse, intensité du courant et concentration du substrat.....	84
Figure IV-3 : Analyse graphique de Pareto.....	85
Figure IV-4 : Spectre UV-Visible de l'OD 61 lors du traitement par procédé électro-Fenton.....	86
Figure IV-5 : Cinétique de disparition de l'OD 61 lors du traitement par procédé électro-Fenton. Analyse par UV-Visible et CLHP-UV.....	87
Figure IV-6 : Suivi par CLHP des échantillons d'oxydation d'une solution aqueuse.....	88
Figure IV-7 : Cinétique de disparition de l'AO 7 et l'IC lors du traitement par procédé électro-Fenton.....	89
Figure IV-8 : Cinétique de disparition de l'AO 7 lors du traitement par procédé électro-Fenton avec une électrode de Pt et BDD.....	90
Figure IV-9 : Détermination des constantes de vitesse apparentes de la réaction des colorants étudiés (OD 61, AO 7 et IC) avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé électro-Fenton.....	91
Figure IV-10 : Détermination de la constante de vitesse absolue de l'OD 61 avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé électro-Fenton.....	92
Figure IV-11 : Evolution de l'AO 7 et de ses intermédiaires aromatiques lors de l'électrolyse par procédé électro-Fenton.....	94
Figure IV-12 : Analyse graphique des effets: temps d'électrolyse, intensité du courant et concentration du colorant sur la minéralisation de l'OD 61.....	100
Figure IV-13: (a) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration de l'OD 61 et de l'intensité du courant; (b) Courbes isoréponses du taux d'abattement du COT dans le plan (C, I).....	101
Figure IV-14: (a) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration de l'OD 61 et du temps d'électrolyse ; (b) Courbes isoréponses du taux d'abattement du COT dans le plan (C, T).....	101
Figure IV-15: (a) Variation du taux d'abattement du COT en fonction du temps d'électrolyse et de l'intensité; (b) Courbes isoréponses du taux d'abattement du COT dans le plan (I, T).....	102
Figure IV-16 : Evolution du COT en fonction du temps lors du traitement par procédé électro-Fenton des trois colorants.....	104
Figure IV-17 : Abattement du COT en fonction du temps lors du traitement par procédé électro-Fenton d'un mélange des colorants OD 61, AO 7 et IC.....	104

Figure IV-18 : Abattement du COT en fonction du temps lors du traitement par le procédé électro-Fenton d'une solution d'AO 7 avec une anode de Pt et de BDD.	105
Figure IV-19 : Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation des trois colorants par procédé électro-Fenton.	107
Figure IV-20 : Evolution des ions inorganiques lors de la minéralisation des trois colorants par procédé électro-Fenton.	109
Figure IV-21 : Evolution des ions inorganiques lors de la minéralisation de l'AO 7 par procédé électro-Fenton avec une anode de Pt (▲,■,●) et de BDD (Δ,□,○).	110
Figure IV-22 : Evolution des ions inorganiques lors de la minéralisation d'un mélange des colorants (OD 61 + AO 7 + IC).	112
Figure IV-23 : Evolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries lors de la minéralisation des colorants étudiés : D 61, AO 7 et IC.	113
Figure IV-24 : Mécanisme séquentiel de minéralisation de l'AO 7 proposé à partir de l'évolution des intermédiaires réactionnels identifiés lors du traitement par électro-Fenton.	115

CHAPITRE V: MINÉRALISATION DE L'INDIGO PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD ET PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON

Figure V-1 : Evolution de l'élimination du COT pour différents rapports $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution d'Indigo	121
Figure V-2 : Abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement d'une solution d'indigo ($C_0 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) solubilisé dans $3.10^{-2} \text{ mol L}^{-1} Na_2S_2O_4$ par oxydation anodique avec BDD, $V = 0,5 \text{ L}$, $I = 500 \text{ mA}$	124
Figure V -3 : Cinétique de disparition d'une solution $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'indigo par	126
Figure V -4 : Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation de l'Indigo par oxydation anodique avec l'anode BDD.	127
Figure V -5 : Evolution des ions nitrate lors de la minéralisation de l'indigo par oxydation anodique avec BDD.	128

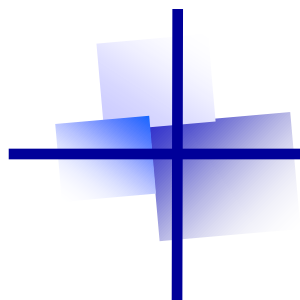
CHAPITRE VI: ÉTUDE COMPARATIVE DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Figure VI-1 : Abattement du COT pour différentes concentrations du fer (III) en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution d'AO 7.	134
Figure VI-2 : Evolution du COT pour différents rapports $R = H_2O_2/[Fe^{3+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution d'AO 7.	135
Figure VI-3 : Abattement du COT pour différents pH en fonction du temps au cours du traitement d'une solution d'AO 7 par oxydation anodique avec BDD.	137
Figure VI-4 : Cinétique de disparition de l'AO 7 en fonction du temps au cours du traitement par oxydation anodique avec BDD.	138
Figure VI-5 : Abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement d'une solution d'AO 7 par oxydation anodique avec BDD.	139

Figure VI-6 : Cinétique de disparition de l'AO 7 lors du traitement par procédé électro-Fenton avec une électrode de platine et de diamant dopé au bore.	140
Figure VI-7 : Abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement d'une solution aqueuse de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{COT}_0 = 28,8 \text{ mg C L}^{-1}$) d'AO 7 par les procédés d'oxydation avancées:	141
Figure VI-8 : Evolution des ions inorganiques lors de la minéralisation de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'AO 7 par :	143
Figure VI-9 : Abattement du COT au cours de l'électrolyse d'un rejet réel de textile :	147

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AO 7	Acide Orange 7
BDD	Diamant Dopé au Bore pour « Boron Doped Diamond »
BPh	Benzophénone
CLHP	Chromatographie Liquide à Haute Performance
COT	Carbone Organique Total
CT	Carbone Organique
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
EF-BDD	Electro-Fenton avec BDD
EF-Pt	Electro-Fenton avec Pt
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
I	Intensité du courant
IC	Indigo Carmine
k_{abs}	Constante de vitesse absolue
k_{app}	Constante de vitesse apparente
OA-BDD	Oxydation Anodique avec BDD
OD 61	Orange Direct 61
POA	Procédé d'Oxydation Avancée



INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent.

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Actuellement, dû au faible éventail de technologies de traitement in situ disponibles pour le traitement d'effluents contenant entre 1 et 10 g/L de DCO, une grande quantité d'industries ne peuvent traiter les eaux usées correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées.

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques. Les POA incluent des procédés d'oxydation chimiques 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 ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$ (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène), etc. ; des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton), des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide).

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée électrochimique (direct et indirect), photochimique et plasma d'air humide sur la dégradation des colorants de textile. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de deux colorants azoïques (l'Orange Direct 61 (OD 61) et l'Acide Orange 7 (AO 7)) et deux colorants de cuve (l'indigo et l'indigo carmine) en solution synthétique en vue d'application à la dépollution d'un effluent réel issu de l'industrie de textile. Ces colorants (azoïques et indigoïdes) ont été choisis à cause de leur forte utilisation dans l'industrie de textile et plus précisément en Tunisie.

Ce travail est structuré en six chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les colorants de textile et leur impact environnemental, puis il sera présenté une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les colorants de textile et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$).

Dans le deuxième chapitre, est présenté l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail. Cette partie sera suivie des résultats obtenus sur

l'étude de la dégradation d'un colorant azoïque (OD 61) par plasma d'air humide (chapitre 3).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation des colorants étudiés par le procédé électro-Fenton. En premier lieu, une étude des conditions opératoires optimales de dégradation et de minéralisation de l'OD 61 sera menée au moyen de la méthodologie de recherche expérimentale. En second lieu, les résultats obtenus vont être exploités pour le traitement des autres colorants et de leur mélange.

Dans le cinquième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur l'étude de la dégradation de l'Indigo par procédé électrochimique (oxydation anodique) et par procédé photo-Fenton. L'effet de différents paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation et de minéralisation sera discuté.

Enfin, le sixième et dernier chapitre porte sur une étude comparative de différents procédés d'oxydation avancée (oxydation anodique, électro-Fenton et photo-Fenton) en vue d'évaluer le coût de chaque procédé.



CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. HISTORIQUE DES COLORANTS

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [2] (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur de textile en Tunisie s'élève à 2 646 t/an; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1 622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m³/jour et celui du lavage du jean, 10 029 m³/jour.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [3] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : *CI Acid Orange 7*)

I-2. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage

de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [4]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1 [5].

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

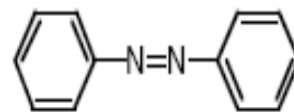
La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application (voir Annexe 1).

I-2-1. CLASSIFICATION SELON LA CONSTITUTION CHIMIQUE

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [5] (tableau I-1).

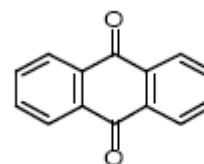
I-2-1-1. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.



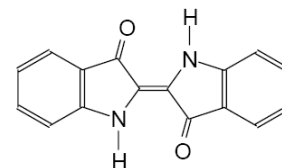
I-2-1-2. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



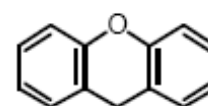
I-2-1-3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



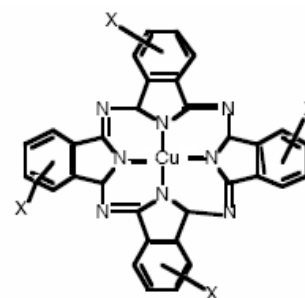
I-2-1-4. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



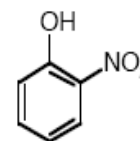
I-2-1-5. Les phtalocyanines

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.).



I-2-1-6. Les colorants nitrés et nitrosés

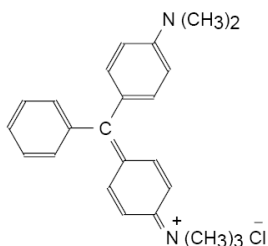
Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



I-2-1-7. Les colorants 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. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

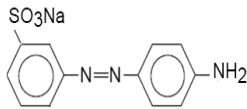
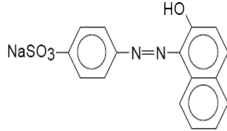
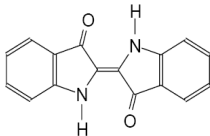
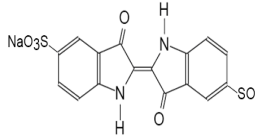
Exemple: C.I. Basic Green 4



I-2-2. PROPRIÉTÉS PHYSICO – CHIMIQUES DES COLORANTS ÉTUDIÉS

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de quatre colorants appartenant à des familles différentes. Le tableau I-2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces colorants.

Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

Nom	Orange Direct 61	Acide Orange 7	Indigo	Indigo Carmine
Famille	Colorant direct	Colorant acide	Colorant de cuve	Colorant de cuve
Formule brute	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ NaSO ₃	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaSO ₄	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ S ₂ O ₈
Appellation chimique	Sel 3-(4-aminophenylazo)-benzenesulfonique de sodium		(2,2'-biindoline)-3,3'-dione	Acide 5,5-disulfonique d'indigo
Masse molaire (g/mol)	299,29	350,33	262,26	466,34
Solubilité dans l'eau (g/L)	60	-	Insoluble (≈2ppm)	-
λ _{max}	420	485	580	610
Structure				

I-3. LES COLORANTS ET LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg L⁻¹). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [2]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I-3-1. BIO-ACCUMULATION

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure I-1).

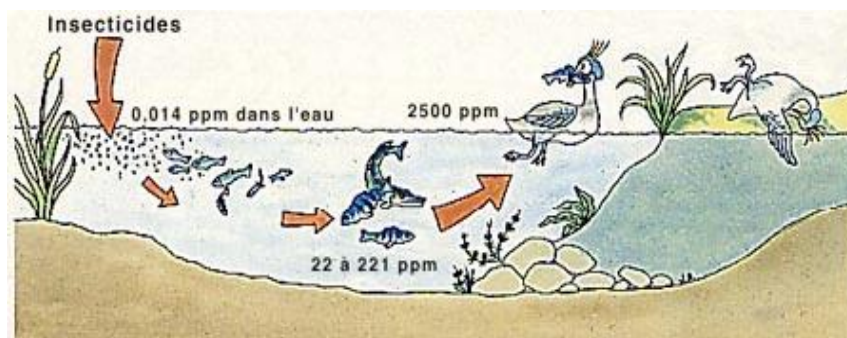


Figure I-1: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [6].

I-3-2. TOXICITÉ DES COLORANTS

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [7,8]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [9].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL_{50} au dessous du poids corporel de 250 mg kg^{-1} . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [10]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [11]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la

liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Fig.I-2) [12-15]

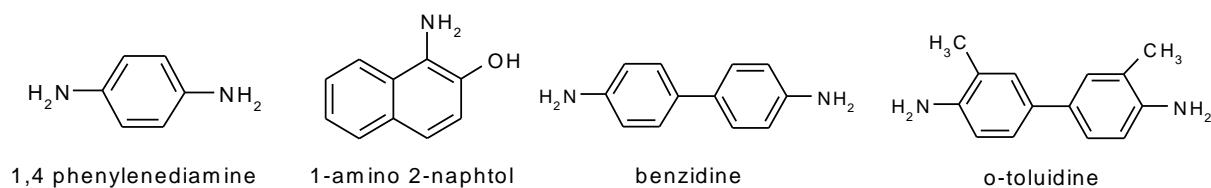


Figure I-2 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [16]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [17].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [18].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I-4. LÉGISLATION SUR L'ENVIRONNEMENT

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. La Tunisie est dotée d'une réglementation (NT 106.02, 1989) sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le tableau I-3 précise les limites réglementaires de ces rejets.

Tableau I-3 : Norme tunisienne (NT 106.02) des rejets d'effluents.

Paramètres	Domaine public	Canalisations	Domaine public
	hydraulique	publiques	Maritime
pH	6,5 – 8,5	6,5 – 9,0	6,5 – 8,5
MES (mg L⁻¹)	30	400	30
DCO (mg O₂ L⁻¹)	90	1000	90
DBO₅ (mg O₂ L⁻¹)	30	400	30
Chlorures (mg L⁻¹)	600	700	sans exigence
Chlore actif (mg Cl₂ L⁻¹)	0,05	1	0,05
SO₄²⁻ (mg L⁻¹)	600	400	1000
Na⁺ (mg L⁻¹)	300	1000	sans exigence
NO₃⁻ (mg L⁻¹)	50	90	90
NO₂⁻ (mg L⁻¹)	0,5	10	5

Face à ce problème de pollution, des pratiques environnementales courantes dans les entreprises du secteur textile tunisien ont été implantées visant la prévention de la pollution : 10% des entreprises réutilisent les bains de finissage, 5% possèdent des laboratoires automatiques de couleurs, 40% appliquent des systèmes de prévention de la génération des produits périmés et 50% pratiquent un entretien préventif de leurs installations.

I-5. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES COLORANTS

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I-4 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau I-4 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [19].

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutées dans les sections qui suivent.

I-5-1. MÉTHODES PHYSIQUES

I-5-1-1. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa

capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [20-22]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [23].

I-5-1-2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [24], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [25]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [26]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [27], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

I-5-1-3. Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [28]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

I-5-2. MÉTHODES CHIMIQUES

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée (cette partie sera traitée en détail dans le paragraphe I-6-4).

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
- O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

I-5-3. MÉTHODES BIOLOGIQUES

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation

partielle ou complète des colorants par voie biologique [29,30]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr [31], la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport $DCO/DBO_5 > 0,5$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO_5/DCO , appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Au regard des deux premières, les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en procédant, en aval ou en amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement.

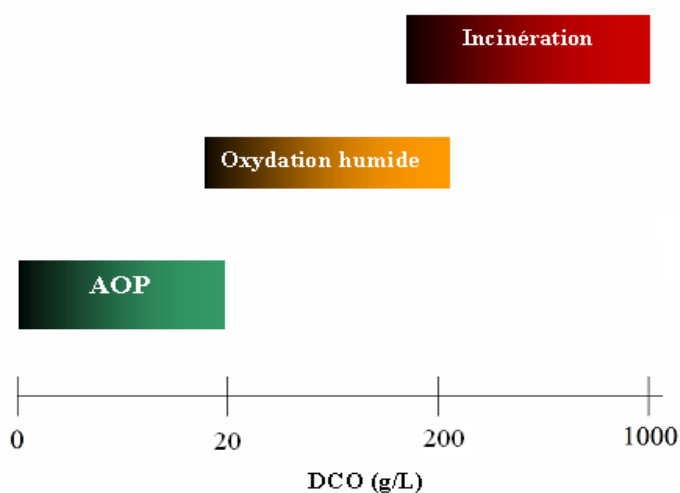


Figure I-3 : Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [32].

Cependant, bien que les POA soient moins coûteux, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables lorsque la charge polluante devient trop élevée. En effet, les effluents ayant une demande chimique en oxygène (DCO) importante nécessitent une quantité considérable de réactifs et par conséquent, comme le montre la Figure I-3, seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à 10 g L^{-1} peuvent être traités par les POA.

I-6. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour *Advanced Oxidation Process*). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$. En effet, le radical $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Le tableau I-5 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

Tableau I-5: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [33].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\bullet\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à 10^{10} mol⁻¹ L s⁻¹). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - 10^{10} mol⁻¹ L s⁻¹ [34, 35]. Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H₂O₂ ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la Figure I-4.

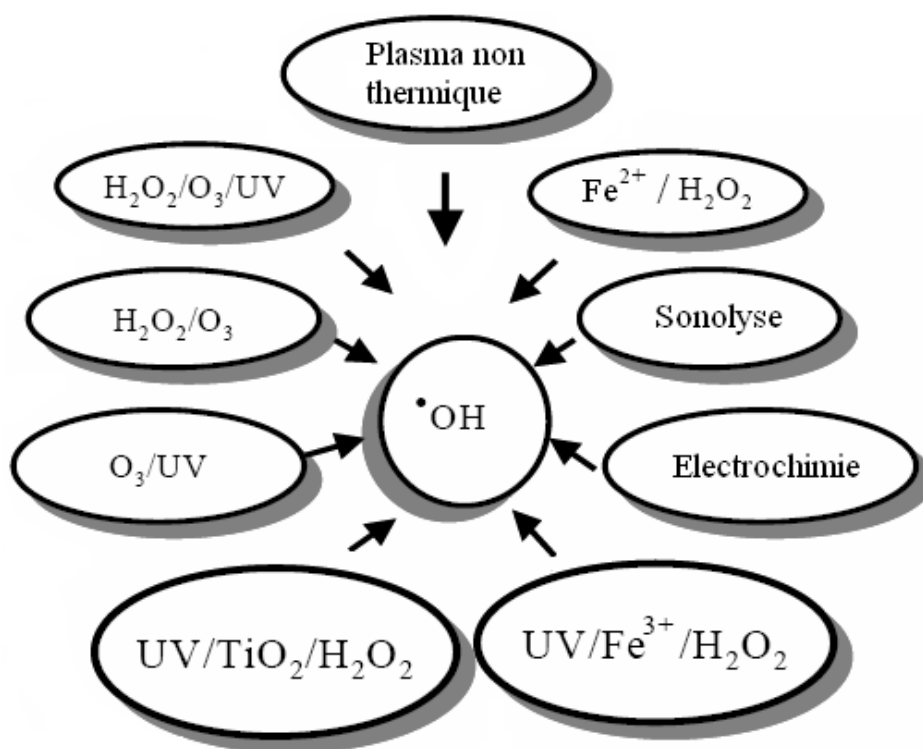


Figure I-4 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles: chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique,...

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\bullet\text{OH}$ par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ et $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, respectivement) [36].

Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques. C'est pour cette raison qu'une partie de ce chapitre, est consacrée aux procédés d'oxydation avancée photochimiques homogènes et hétérogènes et électrochimiques avec une attention plus particulière pour le procédé électro-Fenton. Les paragraphes suivants n'ont pas pour but de détailler les principes des procédés, mais simplement d'en exposer les caractéristiques principales afin de mettre en valeur l'apport du procédé électro-Fenton aux POA.

I-6-1. RÉACTIVITÉ DES RADICAUX HYDROXYLES

Le radical hydroxyle est une espèce très réactive, possédant un électron non apparié. Il possède un caractère électrophile [37]. C'est un acide faible. Son pKa est égal à 11,9 dans le couple $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$. Il se trouve sous forme de $\bullet\text{OH}$ à pH acide et neutre. Le couple redox ($\bullet\text{OH}$, $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène (Tableau I-4). Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm [34]. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [38]. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques [39]. En milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 11,9$), ils sont convertis en leur base conjuguée $\text{O}^{\bullet-}$ (réaction I-1).



Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction [40]:

- Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):



- Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation):



- Par transfert d'électrons (oxydoréduction):



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau I-6):

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires $R \cdot$,
- 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,
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

Tableau I-6 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux $\cdot OH$.

Réactions	Eq.
<i>Initiation:</i>	
$RH + OH \cdot \longrightarrow R \cdot + H_2O$	I-2
<i>Propagation:</i>	
$R \cdot + R'H \longrightarrow RH + R'\cdot$	I-5
$R \cdot + O_2 \longrightarrow ROO \cdot$	I-6
<i>Terminaison:</i>	
$R \cdot + R \cdot \longrightarrow R - R$	I-7
$R \cdot + OH \cdot \longrightarrow R - OH$	I-8
$OH \cdot + OH \cdot \longrightarrow H_2O_2$	I-9

I-6-2. CONSTANTES CINÉTIQUES DE RÉACTIONS ENTRE LES $\bullet\text{OH}$ ET LES COMPOSÉS ORGANIQUES

La valeur de la constante cinétique de réaction du radical $\bullet\text{OH}$ sur des composés organiques est généralement comprise entre $10^6 - 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ [34,35] comme il est indiqué sur le tableau suivant :

Tableau I-7 : Constantes de vitesse de réaction des $\bullet\text{OH}$ avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.

Composé	Substituant	$k_{(\bullet\text{OH})} (\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1})$
Benzène	-H	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	-Cl	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	-NO ₂	$3,9 \times 10^9$
Aniline	-NH ₂	15×10^9
Acide benzoïque	-COOH	$4,3 \times 10^9$
Phénols	-OH	14×10^9
Acide oxalique	-	$1,4 \times 10^6$
Acide formique	-	$1,3 \times 10^8$
Acide acétique	-	2×10^7

A partir de ce tableau, on peut noter que le radical hydroxyle:

- réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques,
- réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH₂) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants (-NO₂, -COOH) (Tableau I-8),
- présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation.

Tableau I-8 : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur aromatique [41].

Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
<i>Activants modérés et forts</i> :	<i>Désactivants forts</i> :
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHCOR, -OH, -OR	-NO ₂ , -CF ₃ , -NR ₃ ⁺ , -COOH, -COOR, -COR, -SO ₃ H, -CN
<i>Activants faibles</i> :	<i>Désactivants faibles</i> :
alkyle, phényle	-F, -Cl, -Br, -I

Compte tenu de la forte réactivité du radical HO• sur de nombreuses classes de composés organiques, il se comporte comme un réactif oxydant très peu, voir non sélectif. Cela peut représenter un inconvénient au niveau de certaines applications. Cette forte réactivité implique, de surcroît, une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu. A titre d'exemple, la durée de demi-vie du radical HO• en solution aqueuse, en présence d'un composé organique M ([M]₀ = 10⁻³ mol L⁻¹) ayant pour constante cinétique de réaction égale à 10⁸ mol⁻¹ L s⁻¹ est de 6,9 µs.

I-6-3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES

La cinétique de la réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques (réaction d'initiation) est régie par une loi cinétique d'ordre 2 selon la réaction I-10 :



avec S le substrat organique et R le radical obtenu par déshydrogénation de S. La constante de vitesse de cette réaction peut être déterminée par la méthode de cinétique compétitive en mettant en compétition le substrat de constante k_s à déterminer avec un composé de référence M dont la constante cinétique est connue [42]. Dans le cas où l'on admet que la dégradation des deux composés S et M ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les équations I-11 et I-12 ci dessous :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_s [HO \cdot] [S] \quad (\text{I-11})$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_M [HO^\bullet][M] \quad (\text{I-12})$$

En appliquant l'état quasi-stationnaire pour la concentration des radicaux hydroxyles, les équations I-11 et I-12 s'écrivent respectivement:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{S(app)}[S] \quad \text{avec } k_{S(app)} = k_S [HO^\bullet] \quad (\text{I-13})$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{M(app)}[M] \quad \text{avec } k_{M(app)} = k_M [HO^\bullet] \quad (\text{I-14})$$

L'intégration des équations (I-13) et (I-14) donne:

$$\text{Ln} \frac{[S]_0}{[S]_t} = k_{S(app)} t \quad (\text{I-15})$$

$$\text{Ln} \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_{M(app)} t \quad (\text{I-16})$$

Si la dégradation de M et S ne résulte que d'une attaque par le radical hydroxyle, les vitesses relatives de disparition de M et S sont alors décrites par l'équation de cinétique compétitive qui s'obtient par le rapport des équations I-15 et I-16 :

$$\text{Ln} \frac{[S]_0}{[S]_t} = \frac{k_S}{k_M} \times \text{Ln} \frac{[M]_0}{[M]_t} \quad (\text{I-17})$$

La constante k_M étant connue, la pente du graphe $\text{Ln} ([S]_0/[S]_t)$ en fonction de $\text{Ln}([M]_0/[M]_t)$ permet la détermination de k_S . C'est la méthode qui a été utilisée dans cette étude pour déterminer les constantes de vitesse de l'oxydation des composés organiques étudiés par les radicaux hydroxyles.

I-6-4. GÉNÉRATION DES RADICAUX $^\bullet\text{OH}$: PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

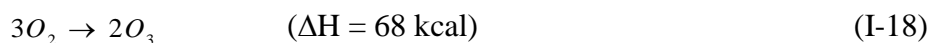
I-6-4-1. Procédé d'ozonation

I-6-4-1-1. L'ozonation simple (O_3)

L'ozone a été découvert en 1839 par C. F. Schomben. C'est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire [43]; ainsi, son temps de demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 12 h [44]. Toutefois, sa décomposition est accélérée

lorsque par l'augmentation température, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air [45].

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de formation est la suivante :



Par conséquent, une énergie de 34 kcal est nécessaire pour la production d'une mole d'ozone. La voie la plus courante de génération de l'ozone est celle par décharge électrique dans un plasma froid [46]. Il se produit alors les réactions suivantes :



L'ozone peut être produit, soit à partir d'oxygène pur, soit à partir d'air (éventuellement enrichi en oxygène) avec un rendement d'environ deux fois plus faible. Par ailleurs, l'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20 °C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min [44]. Peleg [43] a proposé la réaction suivante pour rendre compte de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse:



L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [47-49]:

- 1- une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques,
- 2- une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [50-53]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [54]. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques [50,53]. De plus, l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O₃ dans l'eau (environ 10⁻⁴ mol L⁻¹ à 20 °C [55]) et par son transfert de masse assez lent.

I-6-4-1-2. Peroxonation (O₃/H₂O₂)

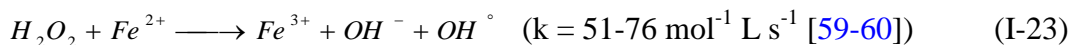
Les études précédentes ayant montré que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO₂⁻, base conjuguée du peroxyde d'hydrogène. En effet la décomposition de O₃ en présence de H₂O₂ conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation I-22. Pour cette raison, le couplage O₃/H₂O₂, plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux.



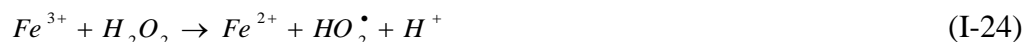
Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂ [5]. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O₃, la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, présence des réactions parasites consommant les HO[•] et le type de polluant [56]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

I-6-4-2. Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

L'augmentation du pouvoir oxydant du H₂O₂ en présence de l'ion Fe²⁺ (réactif de fenton) a été observée en 1894 Fenton [57] en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [58] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton:



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



Cette seconde réaction est cinétiquement nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), $Fe(OOH)^{2+}$, en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss [58] ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:



Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle FeO^{2+} , formé d'après la réaction I-27 [61-62]:



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu.

Par ailleurs, de nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton ; une liste limitée des réactions résumant le mécanisme du système Fenton est présentée dans le Tableau I-9.

Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel élucidé. De nos jours, le réactif de Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2) est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des composés organiques toxiques non biodégradables et réfractaires (effluents agricoles et industriels, phénols, colorants, rejets d'explosifs etc....) mais aussi des sols pollués.

Tableau I-9 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes [63].

Réaction	k (mol ⁻¹ L s ⁻¹)	Eq.
<i>Initiation:</i>		
$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$	55	I-23
<i>Catalyse : régénération du fer (II):</i>		
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	$3,1 \times 10^{-3}$	I-24
$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	2×10^4	I-28
$Fe^{3+} + O_2^{\cdot-} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	5×10^7	I-29
<i>Propagation:</i>		
$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$	$3,3 \times 10^7$	I-25
$HO_2\cdot \rightarrow H^+ + O_2^{\cdot-}$	$1,6 \times 10^5$	I-30
$RH + OH\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O$	10^7-10^9	I-31
$ArH + OH\cdot \rightarrow ArHOH\cdot$	10^8-10^{10}	I-32
<i>Inhibition:</i>		
$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$4,3 \times 10^8$	I-33
$Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,2 \times 10^6$	I-34
$Fe^{2+} + O_2^{\cdot-} + 2 H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,0 \times 10^7$	I-35
$O_2^{\cdot-} + HO_2\cdot + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$9,7 \times 10^7$	I-36
$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,3 \times 10^5$	I-37
$HO_2\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O + O_2$	$7,1 \times 10^9$	I-38
$O_2^{\cdot-} + HO\cdot \rightarrow OH^- + O_2$	$1,0 \times 10^{10}$	I-39
$O_2^{\cdot-} + HO\cdot + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$9,7 \times 10^7$	I-40
$HO\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O_2$	$5,2 \times 10^9$	I-41

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont : le pH [64-66], la concentration de Fe²⁺ [67-68], la concentration de H₂O₂ [69-70], la concentration initiale

des polluants [71] et la température [72-73]. Nous allons expliquer brièvement l'effet de pH et concentration initiale en réactifs (Fe^{2+} et H_2O_2) :

I-6-4-2-1. Effet du pH

Le procédé Fenton et les procédés reliés (photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) fonctionnent de manière optimale pour les valeurs de pH autour de 3 [74]. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH 2,5 ; l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes [75] :

1. formation de complexes ferreux (Figure I-5),
2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $\cdot OH$ par H_2O_2 :



3. inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :

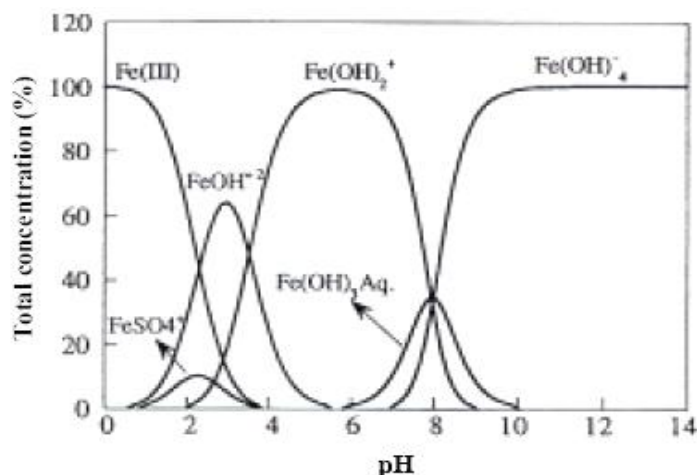


Figure I-5 : Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $[Fe^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ [76].

I-6-4-2-2. Influence de la concentration du catalyseur

Il a été démontré dans de nombreuses études [77,78], qu'une forte concentration de catalyseur, notamment de Fe^{3+} , 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 (réaction I-33) entre $\cdot OH$ et Fe^{2+} [42].

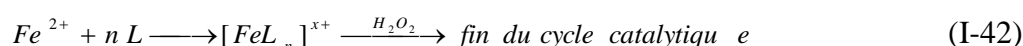


Guivarch [5] a montré qu'une faible concentration de fer favorisait la dégradation de l'azobenzène, de l'acide salicylique et de la malachite green, lors de leur minéralisation par le procédé électro-Fenton.

I-6-4-2-3. Influence du rapport des réactifs $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

Le rapport de concentration des réactifs, $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. Edelahi [79] a montré que l'augmentation du taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton reste liée à une augmentation du rapport R et celle de la concentration du catalyseur. 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 dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

Le procédé Fenton a un inconvénient majeur, particulièrement quand la minéralisation complète des polluants organiques est le but du traitement. En effet, les intermédiaires carboxyliques ne peuvent pas être dégradés et les acides carboxyliques et dicarboxyliques (L) sont connus pour former des complexes stables avec le fer, empêchant toutes autres réactions avec le peroxyde. Par conséquent, le cycle catalytique du fer s'arrête avant que la minéralisation totale soit accomplie:



I-6-4-3. Procédés photochimiques homogènes

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.

I-6-4-3-1. Photolyse directe UV

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse.

Le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq. I-43) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction I-44 et I-45).

Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [80].

Le traitement des composés 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



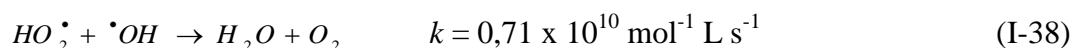
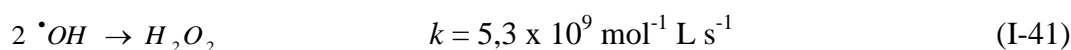
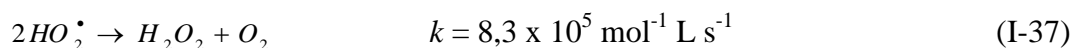
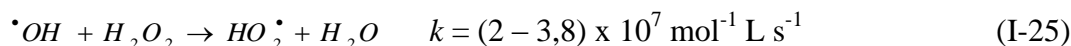
I-6-4-3-2. Photolyse de H₂O₂

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles.

Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H₂O₂, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux [•]OH formés par photon absorbé [81, 82]:



Cette production efficace et rapide de radicaux [•]OH permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



En revanche, le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ est assez faible dans la région de l'UV (18,6 L mol⁻¹ cm⁻¹). Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée

en $\bullet\text{OH}$ est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il y a la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la réaction I-25. Behnajady *et al.* [83] ont montré que la combinaison des rayonnements UV avec H_2O_2 améliore la dégradation de l'Acide Orange 7.

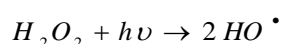
De plus, le pH de l'eau à traiter doit être contrôlé pour éviter la formation de précipités, susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV. Enfin, si l'eau brute comporte des particules en suspension ou des composés colorés, un prétraitement sera nécessaire pour les éliminer avant la photolyse, sinon l'efficacité de celle-ci sera réduite. Par conséquent, d'un point de vue économique, il peut être plus avantageux dans certains cas de considérer le procédé UV/ H_2O_2 comme une étape de prétraitement, dont la finalité est l'augmentation de la biodégradabilité en vue d'une biodégradation ultérieure.

I-6-4-3-3. Photolyse de O_3

L'ozonation combinée au rayonnement UV (la peroxonation) est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a homolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315 \text{ nm}$) :



Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de H_2O_2 , soit par photolyse de H_2O_2 :



(I-49)

Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{\text{O}_3} = 3600 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est largement supérieur à celui de H_2O_2 ($18,6 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) à 254 nm. Par conséquent, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations que la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure émettant à 254 nm. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [84]. De plus, son application aux eaux très chargées en particules ou composés colorés est délicate, en raison de la moindre efficacité de l'irradiation UV.

I-6-4-3-4. Photo-peroxonation O₃/UV/H₂O₂

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure efficacité de génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variable, colorées ou troubles. Trapido *et al.* [85] ont montré que la combinaison de l'ozone avec le système UV/H₂O₂ est plus efficace pour la dégradation des nitrophénols que l'ozonation simple ou UV/H₂O₂. Concernant le traitement des colorants de textile, pas de référence trouvée avec ce système.

Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

I-6-4-3-5. Photo-Fenton Fe²⁺/H₂O₂/UV (photocatalyse homogène)

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe²⁺ à partir de la photolyse du Fe³⁺. C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique (Fe²⁺/H₂O₂) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le Fe²⁺ initial est remplacé par du Fe³⁺ en quantités catalytiques. Dans les conditions optimales de pH (aux alentours de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement Fe(OH)²⁺. L'irradiation UV ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système permet de générer *in situ* le Fe²⁺, qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le Fe³⁺ dans le milieu et le cycle reprend:



La vitesse de la photo-réduction de Fe³⁺ ainsi que la vitesse de production du radical [•]OH dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité. Les valeurs de rendement quantique pour les différentes espèces du fer ferrique sont présentées sur le tableau I-10 :

Tableau I-10 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe^{3+} [86, 87].

λ (nm)	Espèces	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Rendement quantique de production de $\bullet\text{OH}$
254	Fe^{3+}	1500	0,065
313	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	2000	0,140
360	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	400	0,017

Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ possède une valeur de rendement quantique la plus élevée (0,14) à 313 nm, deux fois plus grand que celle de l'ion ferrique mais pour des longueurs d'onde différentes. Il se présente à des concentrations relativement élevées dans des conditions d'acidité faible, d'où sa prédominance dans le milieu.

La production des $\bullet\text{OH}$ à la fois par la photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du procédé. Par contre, la contribution de la photolyse de H_2O_2 (réaction I-49) est négligeable [88], car le peroxyde d'hydrogène absorbe peu les rayonnements UV et visibles. Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'espèce la plus réactive en terme de production de radicaux hydroxyles [89].

La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits *in situ* à la fois par photolyse de Fe^{3+} et par la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération de complexes hydroxoferriques produisant des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires pour dégrader la matière organique.

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ présent dans la solution, mais aussi du pH de ce dernier [90]. Selon Huaili *et al.* [91], l'augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère la formation des radicaux hydroxyles, ce qui conduit à une plus grande vitesse de dégradation du colorant acide Eosin Y. Cette augmentation atteint une limite au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose et se combine avec les radicaux hydroxyles. Par ailleurs, ils ont montré que la concentration des ions ferreux est limitée par une valeur optimale et qu'au-delà de cette valeur (600 mg_L^{-1}), le taux d'abattement de la minéralisation du colorant diminue.

Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances biorécalcitrantes, comme par exemple les phénols [92, 93], les colorants [91, 94-96] ainsi que les pesticides [90, 97].

I-6-4-4. Photocatalyse hétérogène avec TiO₂

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^-_{CB}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{VB}) (Fig. I-6).

Le dioxyde de titane (TiO₂) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle [98, 99], en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_{act} = 3,2$ eV). Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs tels que ZnO, Fe₂O₃, CdS ou ZnS. Sa forme anatase apparaît comme la plus photoactive. Ce semi-conducteur peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé [100-102]. Toutefois, il n'absorbe pas la lumière dans le spectre du visible, mais seulement dans le domaine UV, typiquement $\lambda < 387$ nm. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV conduisant à la formation de paires d'électron-trou :



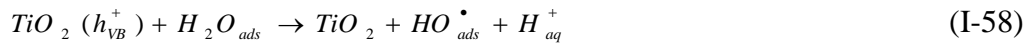
Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction du métal, peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $O_2^{\bullet-}$ [103] :



L'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ peut réagir avec H₂O pour donner HO[•], OH⁻ et O₂, comme il est montré sur les réactions suivantes :



Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H₂O ou OH⁻ adsorbé, en radical HO[•] [104, 105] selon les réactions suivantes :



Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étant donné la grande concentration de H₂O et OH⁻ adsorbé sur les surfaces des particules. On peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface de TiO₂, selon la réaction :



Une grande partie des paires électron-trous se recombinent, ce qui diminue le rendement quantique. Cependant, beaucoup de travaux sont consacrés à l'obtention d'un TiO₂ dopé caractérisé par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec TiO₂ peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie [99].

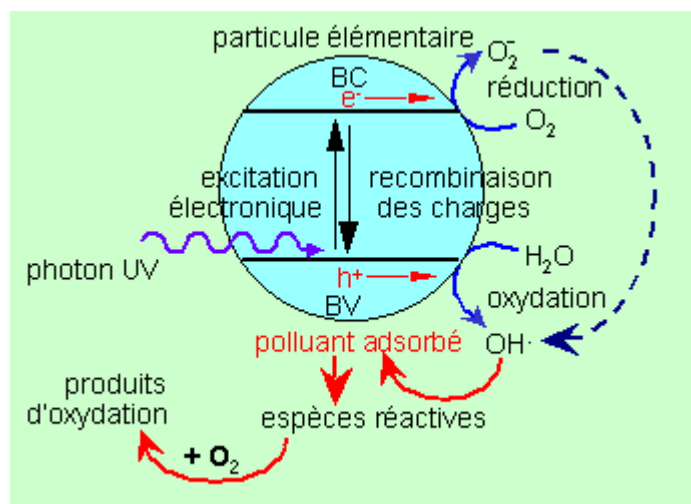


Figure I-6 : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique [106].

L'électro-photocatalyse utilisant des électrodes de TiO₂ a été étudiée par Vinodgopal *et al.* [107]. Récemment, l'utilisation des supports catalytiques absorbants (comme le carbone activé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de certains micropolluants organiques [108].

Ce procédé présente l'avantage de pouvoir être utilisé avec de la lumière artificielle ou la lumière solaire, ce qui évite l'utilisation des lampes UV ou à xénon, avec

des vitesses de dégradation comparables [98]. Mais, malgré son efficacité, il ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation dans des temps raisonnables.

I-6-4-5. Sonolyse (irradiation par les ultrasons)

Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de raréfaction des ondes acoustiques (Fig. I-7).

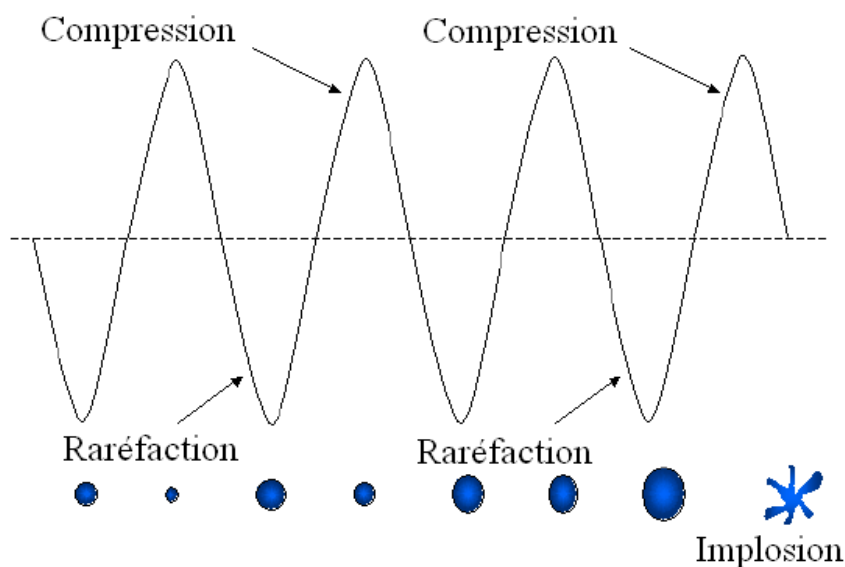


Figure I-7 : Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.

D'autre part, le clivage sonolytique de la liaison O-H de la molécule d'eau produit les radicaux ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.) [109].



Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à quelques réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène ou l'eau.



Les fréquences des ultrasons utilisées varient de 20 MHz à 400 MHz [110].

La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux libres, d'une part, et par la combustion dans des bulles de cavitation (≈ 3000 °C), d'autre part. L'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques [111]:

- Des composés hydrophiles et non-volatiles sont oxydés par les radicaux fortement réactifs (comme $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ produit par sonolyse de l'eau) dans la solution et/ou à l'interface de liquide-bulles selon les concentrations de substrat.
- Des composés hydrophobes et volatils sont dégradés principalement par la décomposition pyrolytique directe qui a lieu dans la région interface chaude ou dans la phase gazeuse des bulles implosées.

Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de photocatalyse [110, 111]. Une étude comparée des procédés photocatalyse, sonolyse et photocatalyse avec sonification réalisée par Maezawa et al. [112] sur la dégradation de l'acide orange a montré que le procédé combiné est celui qui donne le meilleur résultat.

I-6-4-6. Méthodes électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [113-116].

I-6-4-6-1. Electrochimie directe: Oxydation anodique

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ($\cdot\text{OH}$) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau :



L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution. De nombreuses recherches ont été consacrées, ces quinze dernières années, à l'étude du traitement des eaux usées

polluées par des composés organiques; les matériaux les plus efficaces sont ceux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène. Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain [117-119], le dioxyde de plomb [117], le dioxyde de plomb dopé [120], le Pt [121]. Un nouveau matériau est apparu: le diamant dopé au bore (BDD pour « boron doped diamond ») qui possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédents. Ainsi, plusieurs travaux ont été entrepris avec l'utilisation de cette anode [77, 122-124].

L'électrode BDD est ainsi un matériau adéquat pour la production des radicaux hydroxyles, ce qui ouvre de nouvelles applications pour la production d'oxydants puissants et semble favoriser la minéralisation complète de nombreux composés organiques.

I-6-4-6-2. Electrochimie indirecte: électro-Fenton

De nombreuses méthodes indirectes d'électro-oxydation favorisant la génération *in situ* d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles [63, 113, 125, 126] ont été développées dans ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique.

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. Il s'agit de la réaction de Fenton (réaction I-23) assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène (réactions I-68). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction (réaction I-69) et il n'est pas observé de précipité ferrique, à cause de sa faible concentration et du pH du milieu.



La production continue de H₂O₂ en milieu aqueux est assurée par la réduction bi électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée : nappe de mercure [127, 128], graphite modifié [129], feutre de carbone [114], ou cathode à diffusion d'oxygène [130]. Il est couramment appliqué avec une anode de Pt [114, 124] mais d'autres matériaux d'anode tels que le PbO₂ [118, 131], le diamant dopé au bore [77, 122, 132] peuvent être utilisés. Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée pour l'anode [133]. D'après Grimm *et al.* [134], les anodes devraient de préférence montrer des

surtensions élevées pour le dégagement de l'oxygène. Quant à la cathode en feutre de carbone, elle a l'avantage de posséder une surface spécifique très grande.

L'oxygène est facilement réduit à la cathode pour générer du peroxyde d'hydrogène. Wang *et al.* [135] ont montré que l'électrogénération de H₂O₂ est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone vitreux en raison de sa surface spécifique très importante. Cependant, Grimm *et al.* [134] estiment que cette porosité ne permet pas un transport efficace de masse des polluants à traiter à l'intérieur des pores de l'électrode. Dans ce travail, nous avons choisi de travailler avec du feutre de carbone car il offre une surface spécifique plus grande par rapport à sa surface physique à cause de sa forte porosité. Il présente une surface spécifique de 0,7 m² cm⁻².

Au niveau de l'anode, qui est une feuille de platine, se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire (réaction I-70) qui peut être utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie.



Brillas *et al.* [136] ont montré que les électrodes à diffusion d'oxygène (cathodes) peuvent également être utilisées pour réduire l'O₂ en H₂O₂ en milieu acide.

En plus des paramètres influençant le procédé Fenton (pH du milieu, concentration du catalyseur, température), le procédé électro-Fenton dépend de deux facteurs majoritaires :

- **Influence de la nature du catalyseur** : Différents types de catalyseurs tels que les ions de Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ag⁺, peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles. Chen *et al.* [137] ont étudié l'efficacité des systèmes Fe/H₂O₂, Co/H₂O₂ et Cu/H₂O₂ sur la minéralisation du bromopyrogallol et sur des effluents de l'industrie du textile. Cette étude a montré que le fer, pris individuellement, se révèle le meilleur catalyseur. En outre, Gallard *et al.* [138] ont montré que la vitesse de décomposition de H₂O₂ et d'oxydation de l'atrazine sont beaucoup plus lentes en présence de Cu²⁺ qu'en présence de Fe³⁺ seul et que l'addition de Cu²⁺ augmente l'efficacité du système Fe³⁺/H₂O₂. Par ailleurs, Guivarch [5] a montré que la dégradation du malachite green est plus rapide et efficace en utilisant comme catalyseur le fer, que l'argent ou le cuivre. D'après Bandara *et al.* [94], la catalyse dépend essentiellement des énergies d'hydratation, de la taille des ions solvatés et de la stéréo-isomérisation des catalyseurs.

- **Influence de l'intensité du courant** : L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques [65,113]. L'accélération de la dégradation associée à l'augmentation 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 HO^{\bullet} .

Cependant, cette augmentation peut avoir un effet positif jusqu'à une certaine limite. Au-delà, elle peut inhiber la dégradation des polluants en solution. Boye *et al.* [65] suggèrent la mise en œuvre de faibles valeurs de courant sur de courtes durées pour minéraliser le 2,4,5-T par le procédé électro-Fenton. L'élévation du courant électrique accélère la cinétique de minéralisation mais également l'augmentation de la quantité de charge électrique consommée. Elle favorise aussi le dégagement du dihydrogène à la cathode et une perte d'énergie par effet Joule. Ce phénomène a été observé dans d'autres travaux [5, 139, 140]

Le procédé électro-Fenton présente les avantages suivants:

- la production *in situ* et en continu du peroxyde d'hydrogène permettant un meilleur contrôle de la production des radicaux hydroxyles. Une concentration catalytique en Fe^{2+} est suffisante pour faire fonctionner le système Fenton grâce à l'électrogénération catalytique de celui-ci; ce qui permet d'autre part, d'éliminer le dépôt de boues ferriques dans le milieu par comparaison au procédé Fenton;
- l'opérationnalité optimale à température ambiante et pression atmosphérique;
- ce procédé peut être facilement combiné avec d'autres POA, notamment les UV, les ultrasons et le traitement biologique;
- La quantité du catalyseur (cation métallique) introduite dans la solution est de l'ordre des concentrations présentes dans l'eau naturellement sous formes libres ou complexées par la matière organique naturelle. Cela présente un double avantage : non introduction du catalyseur dans le cas de traitement des eaux naturelles polluées et l'introduction directe des eaux usées traitées dans les milieux naturels sans traitement supplémentaire visant à éliminer le cation métallique (catalyseur) ajouté initialement.

Un des inconvénients du procédé électro-Fenton est que, comme le procédé Fenton, cette technique aussi est limitée par la nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3. C'est donc une technique qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution.

I-6-4-7. Plasma non thermique

Comme il a été décrit dans les paragraphes précédents, plusieurs méthodes de procédés d'oxydation avancée ont été appliquées pour la dégradation de polluants organiques et en particulier les colorants de textile. Récemment, un nouveau procédé de décharge électrique appelé aussi décharge d'arc glissant "Glidarc", a été prouvé efficace pour la dégradation des polluants organiques aussi bien dans la solution [141-149] que dans la phase gazeuse [150, 151]. En effet, un arc glissant est une décharge électrique qui prend naissance dans un champ électrique à haute intensité formé entre deux ou trois électrodes divergentes et glissant sous l'effet du gaz plasmagène. Cette décharge, appelée "plasma non thermique", mène à la formation des ions positifs, des ions négatifs, des électrons et de toute autre espèce chimiquement active. Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N_2 , O_2 , et H_2O . Des travaux de recherche [152-157] ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et des radicaux NO^\bullet , $^\bullet OH$, et HO_2^\bullet .

Ce procédé englobe ainsi plusieurs types de procédés d'oxydation avancée simultanément tels que : UV, UV + H_2O_2 , O_3 , $O_3 + H_2O_2$, radiolyse, sonolyse. Ce procédé sera traité plus en détail dans le chapitre III.

I-7. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes.

Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de décolorer la solution, par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. Ce chapitre a cherché à démontrer que les radicaux hydroxyles ($^\bullet OH$) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants

organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydoréduction).

Les radicaux hydroxyles peuvent être générés par l'ozonation, la photochimie, la sonolyse (irradiation ultrasonique), par voie électrochimique ou par la réaction de Fenton. Cette réaction s'effectue dans des conditions particulières de pH (pH = 3,0) et de concentrations en réactif. Différents couplages avec cette réaction ont été étudiés, dont on peut citer : le procédé électro-Fenton (réaction de Fenton assisté par électrochimie) et photo-Fenton (réaction de Fenton assisté par photochimie).

Le procédé électro-Fenton se révèle très efficace pour la dégradation de la matière organique comme les colorants en solution aqueuse. L'efficacité de cette technique dépend fortement du pH du milieu (valeur optimale pH = 2,8 - 3). En effet, elle offre de nombreux avantages, tels que la génération *in situ* du H₂O₂ par bullage d'air comprimé dans la solution à traiter mais également du Fe²⁺ par réduction d'une quantité minimale de Fe³⁺ ajoutée en début de traitement (environ 10⁻⁴ mol L⁻¹).

Quant au procédé photo Fenton, il améliore significativement le rendement de dégradation des polluants organiques par un apport supplémentaire de Fe²⁺ et de radicaux •OH, mais également par une minimisation de la réaction parasite entre le Fe²⁺ et les •OH. Il nécessite cependant l'apport d'une source d'énergie extérieure et peut générer des sous produits difficilement identifiables.

Par ailleurs, l'oxydation directe (oxydation anodique) a été appliquée dans ce travail. Cette technique permet la génération des radicaux hydroxyles adsorbés à la surface d'une électrode de haute surtension d'oxygène. L'application d'une anode de diamant dopé au bore (BDD) permet une minéralisation quasi-totale des colorants étudiés. Cependant, cette électrode à un prix assez élevée, ce qui peut limiter son utilisation à l'échelle industrielle.



CHAPITRE II

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

II-1. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques utilisés au cours cette étude (Tableau II-1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure de résistivité $R = 18,2 \times M\Omega \text{ cm}$, obtenue à l'aide d'un système Millipore Simplicity 185.

Tableau II-1: Produits chimiques utilisés dans cette étude.

- Orange Direct 61 : CIBA-Geigy
- Acide Orange 7 : Trapaeolin 000 No.2, Fluka
- Indigo : C.I. 73000 (Vat Blue1), Aldrich
- Indigo Carmine: high purity biological stain, Acros
- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 99%, Acros
- $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 97%, Acros
- Benzophenone : 99,9%, Fluka
- Méthanol : 98%, Acros
- Acétonitrile: Acros
- Na_2SO_4 : 99%, Acros
- Acétate d'ammonium : 98%, Acros
- Acide sulfanilique: 99%, Aldrich
- 1,2-naphtoquinone: $\geq 90\%$, Fluka
- 2-naphtol: 99%, Aldrich
- 1-amino 2-naphtol hydrochloride: 90%, Aldrich
- Anhydride phtalique: Acros
- 4-hydroxybenzensulfonate: Fluka
- H_2O_2 : 30%, Fluka
- H_2SO_4 : 96%, Acros
- Acide acétique : 99%, Acros
- Acide pyruvique: 98%, Acros
- Acide succinique: 99%, Acros
- Acide glycolique : 99%, Acros
- Acide glyoxylique : 98%, Acros
- Acide maléique : 99%, Aldrich
- Acide oxalique : 99,5%, Fluka
- Acide formique : 99%, Acros
- Bicarbonate de sodium 99,7%, Fluka
- Carbonate de sodium 99,8%, Prolabo
- Dithionite de sodium: Fluka
- NaOH: Fluka
- KNO_3 : $> 99\%$, Fluka
- Dioxyde de titane: 99-100,5%, Riedel-de Haën
- Nitrate de potassium: pour analyses, Prolabo
- Nitrite de sodium: pour analyses, Merck.

II-2. LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

II-2-1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA DECHARGE GLISSANTE

La figure II-1 montre une vue d'ensemble du montage que nous avons installé dans notre laboratoire, en vue de créer un plasma d'air humide fonctionnant à la pression atmosphérique.

L'alimentation électrique est assurée par un transformateur électrique délivrant à la sortie un courant alternatif d'environ 100 mA sous une tension de 9000 V, la puissance injectée est donc de 900 W. La connexion entre le générateur et les électrodes est assurée par des câbles électriques standard conformes à la norme en vigueur, les jonctions électriques sont soigneusement protégées de tout choc électrique.

Les électrodes sont préparées à partir d'un profil plat d'aluminium en forme de T, d'environ 2 mm d'épaisseur et sont disposées verticalement et symétriquement par rapport à l'axe du réacteur, passant par la buse d'admission de jet cylindrique de diamètre 1 mm, à un écartement minimum (e) de l'ordre de 3,5 mm.

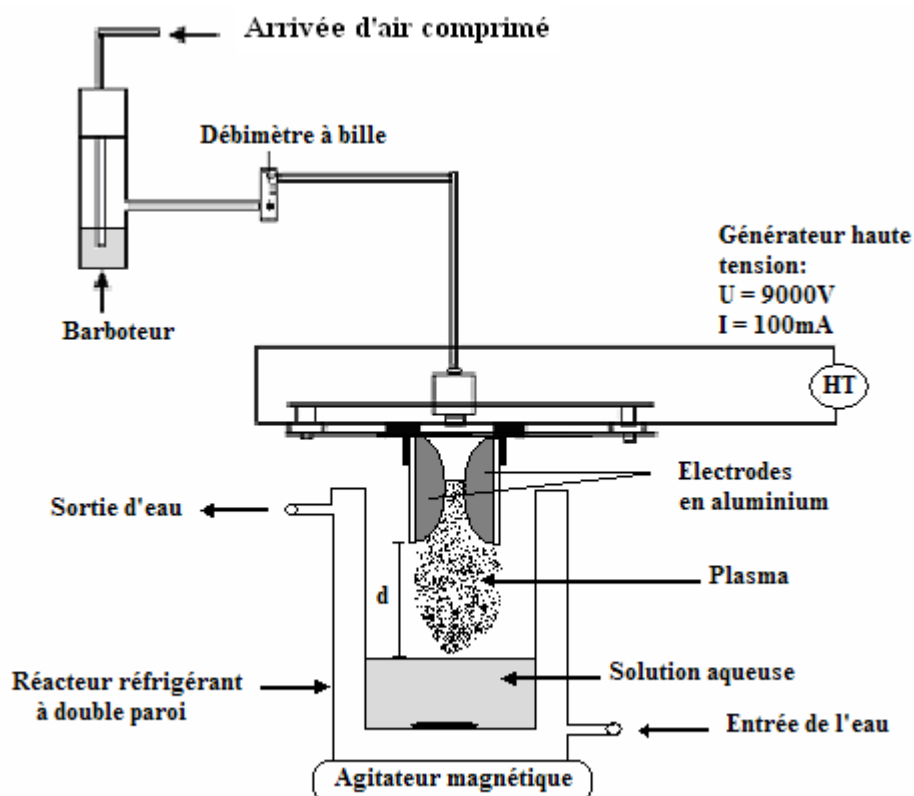


Figure II-1: Dispositif expérimental du Glidarc.

Lorsque l'interrupteur est fermé, il s'établit un arc électrique à l'endroit où la distance inter-électrodes est la plus courte. Une forme particulière donnée aux électrodes leur confère une géométrie divergente et facilite ainsi le déplacement de l'arc sous l'effet du flux du gaz plasmagène, qui va souffler l'arc ainsi formé et le fait glisser le long des bordures des électrodes dans la direction de l'axe du réacteur. Avant la rupture et l'éclatement, un nouvel arc se renouvelle et le cycle reprend ; il se produit donc un panache de plasma engendré par l'arc glissant et le gaz l'entourant (Fig.II-2).

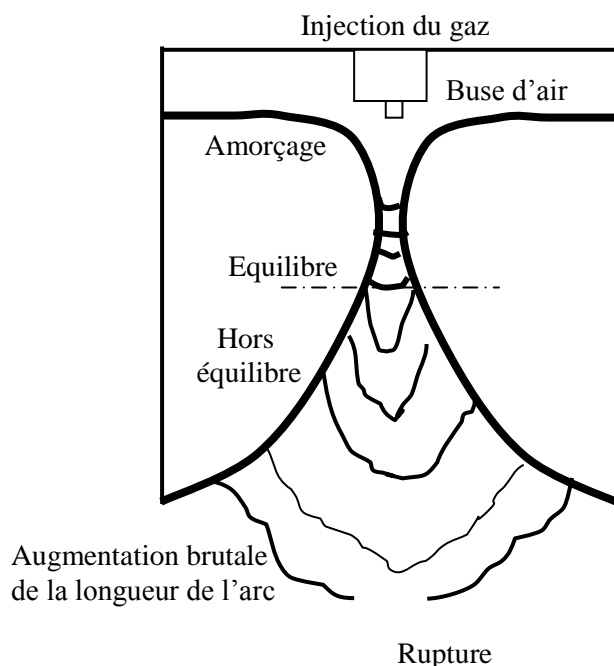


Figure II-2 : Phases caractéristiques de l'évolution d'une décharge glissante.

Le gaz employé est de l'air provenant directement d'un compresseur. L'air passe dans un barboteur rempli d'eau, avant de passer à travers un débitmètre à bille monté en série, travaillant dans une gamme de 0 à 1000 L/h.

Les solutions à traiter sont exposées perpendiculairement au jet du plasma d'air humide à une distance convenable (**d**). Par ailleurs, le fonctionnement à pression atmosphérique de l'arc rampant n'induit qu'un accroissement limité de la température macroscopique de la cible, et en opérant dans un réacteur à double paroi en pyrex équipé d'un système de refroidissement par une simple circulation d'eau, la température du milieu réactionnel ne dépasse pas une trentaine de degré.

En raison de l'interaction entre la cible liquide et les espèces actives du plasma, initiée essentiellement par un phénomène de diffusion à l'interface de la solution, il va se

créer un gradient de concentration des produits de réaction entre la solution et le plasma.

Une agitation magnétique convenable permet de créer un courant de convection, pour homogénéiser la solution.

Le volume de l'échantillon traité est de 200 mL. Le débit du gaz est fixé à 650 L/h et la distance entre les électrodes et l'échantillon est de 3 cm.

II-2-2. RÉACTEUR D'OXYDATION PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

La dégradation des colorants par le procédé électro-Fenton a été réalisée à température ambiante dans une cellule électrochimique non divisée à deux électrodes (Fig. II-3). L'électrode de travail (**ET**) consiste en un feutre de carbone (Carbone Lorraine) de 60 cm² de surface et la contre électrode est une grille de platine de surface 5,5 cm² ou une électrode de diamant dopé au bore d'une surface de 35 cm² placée dans un tube en verre troué aux parois pour éviter son contact avec le feutre de carbone et assurer une bonne conductivité entre l'électrode et le milieu. Le courant appliqué à ces deux électrodes est assuré par un potentiostat – galvanostat EG&G Princeton Applied Research 273 A.

Avant le début de chaque électrolyse, la solution est saturée en oxygène par barbotage de l'air comprimé à travers un verre fritté pendant une dizaine de minutes. Une concentration de 5 10⁻² mol L⁻¹ de sulfate de sodium (Na₂SO₄) est ajoutée à la solution comme électrolyte de support.

Le sulfate de fer servant de catalyseur à la réaction de Fenton est ajouté au milieu réactionnel avant le début d'électrolyse. Le milieu est acidifié avec de l'acide sulfurique à pH ≈ 3 pour éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes.

Les solutions sont homogénéisées par un barreau magnétique tournant à une vitesse de 900 tr min⁻¹. Les échantillons ont été prélevés manuellement par des pipettes Pasteur à des intervalles de temps réguliers.

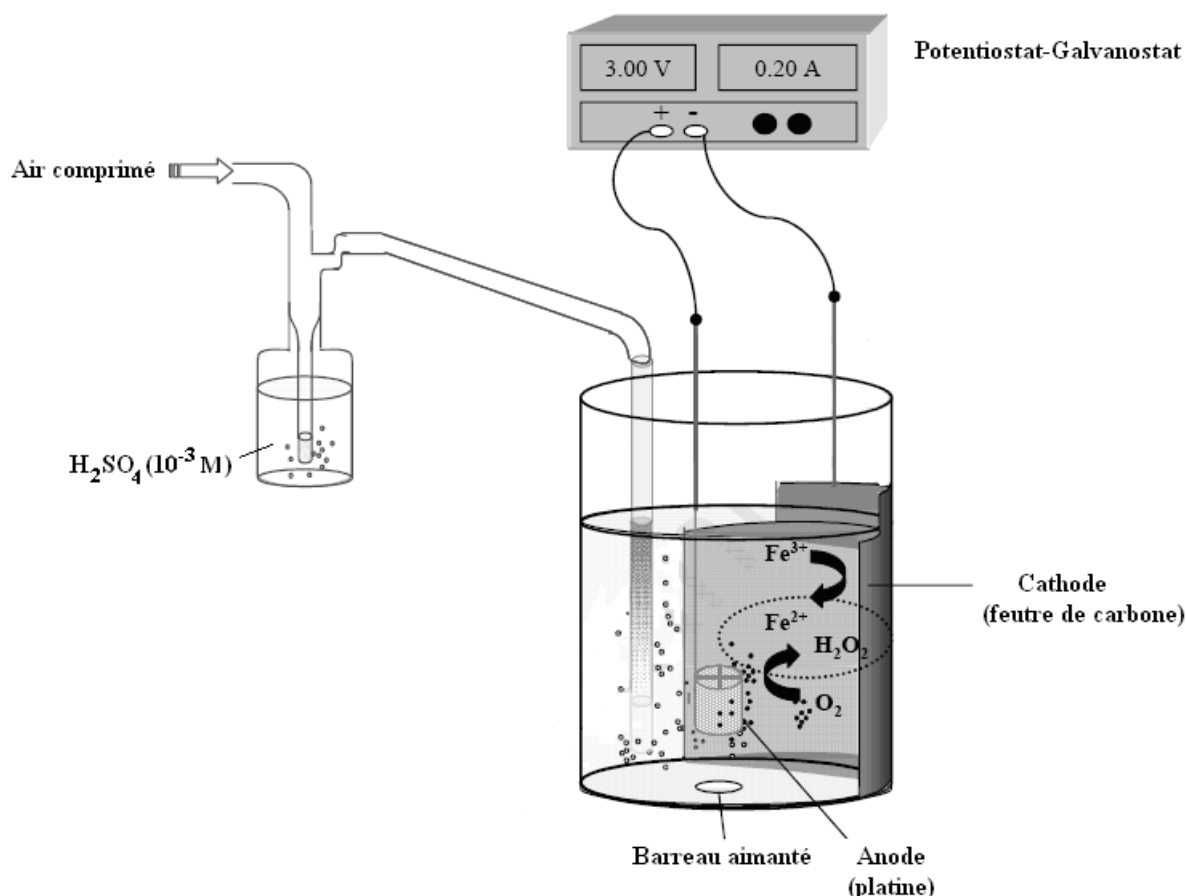


Figure II-3 : Réacteur électrochimique.

II-2-3. RÉACTEUR PHOTOCHEMIQUE

Les études de dégradation de l'Indigo et de l'Acide Orange 7 par le procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ont été réalisées dans un photoréacteur de 1,4 L équipé d'une lampe à basse pression de vapeur de mercure, qui fonctionne au voisinage de la température ambiante (Heraeus-Noblelight NNI 40/20). La lampe UV est protégée de la solution par un tube en quartz placé en position axiale. L'excitation des atomes de mercure permet l'émission des radiations grâce à la décharge électrique entre les électrodes. La lampe possède une puissance nominale électrique de 40 W. La pression dans la lampe varie entre 10^{-3} et 10 mmHg. Un rayonnement monochromatique de 253,7 nm est émis avec un flux photonique incident de $1,12 \cdot 10^{-5}$ Einstein s^{-1} . Cette longueur d'onde correspond à la raie de résonance du mercure. Ce photoréacteur comporte une double paroi pour la circulation d'eau de refroidissement du système. Le mélange de la solution a été assuré par une pompe. La figure II.4 montre une photo du réacteur ainsi que de la pompe utilisée.

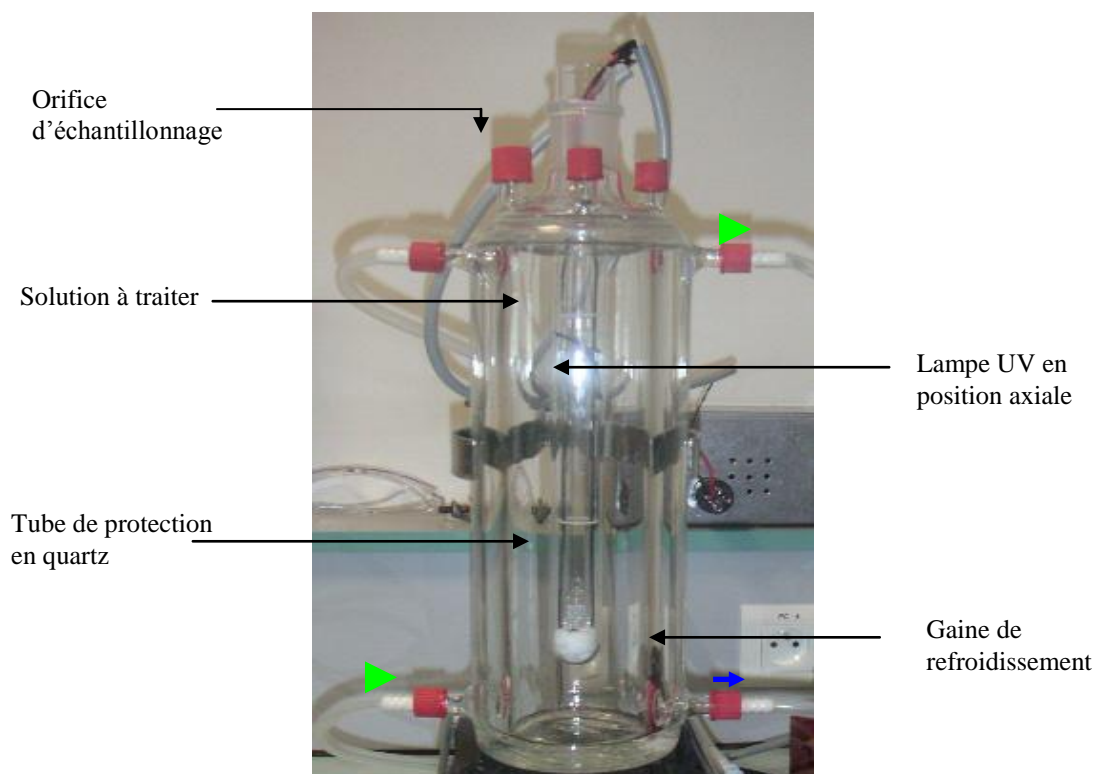


Figure II-4 : Photo du réacteur photochimique utilisé.

Au niveau de cette figure, les grandes flèches donnent le sens de circulation de l'eau de refroidissement, tandis que les petites flèches donnent le sens de circulation de la solution à traiter à travers le réacteur et la pompe. La quantité du sel ferrique (catalyseur) nécessaire au fonctionnement du procédé photo-Fenton et le peroxyde d'hydrogène sont introduits en totalité dans le photoréacteur juste avant de démarrer la lampe UV. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis d'une part, et éviter toute réaction impliquant la lumière solaire, d'autre part.

II-2-4. RÉACTEUR D'OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD

Le réacteur électrochimique utilisé dans le cas de l'oxydation anodique est analogue à celui de l'électro-Fenton sauf que dans ce cas, la solution ne contient pas du sel de fer (catalyseur). L'anode utilisée est une électrode de BDD d'une surface de 35 cm^2 et la cathode est un feutre de carbone d'une surface de 60 cm^2 dans le cas de l'Acide Orange 7 et une grille de platine de surface $5,5 \text{ cm}^2$ dans le cas du traitement d'une solution d'Indigo puisque un phénomène d'adsorption sur le feutre de carbone est observé lors de l'électrolyse de l'indigo. Le courant appliqué à ces deux électrodes est assuré par un

potentiostat-galvanostat EG&G Princeton Applied Research 273 A. Avant, le début de chaque électrolyse, le milieu est saturé d'oxygène par barbotage de l'air comprimé pendant une dizaine de minutes. Une concentration de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfate de sodium (Na_2SO_4) est ajoutée à la solution comme électrolyte support. Le pH initial du colorant traité varie de 3 à 12 par ajout de petits volumes d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium. Les solutions sont homogénéisées par un barreau magnétique tournant à une vitesse de 900 tr min^{-1} .

II-3. LES TECHNIQUES ANALYTIQUES

II-3-1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE UV – VISIBLE

Les différents échantillons de l'Orange Direct 61 prélevés au cours du traitement par plasma d'air humide ou par électro – Fenton ont été analysés par un spectrophotomètre (Perkin Elmer Lambda 10) à une longueur d'onde égale à 420 nm correspondante au maximum d'absorbance du colorant. L'évolution de la concentration au cours du traitement est calculée à partir de la courbe de calibration construite à partir des étalons, par application de la loi de Beer – Lambert.

Le dosage des ions nitrates et nitrites, au cours du traitement par plasma non thermique, a été suivi par spectroscopie UV-Visible à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman UV 640B aux longueurs d'onde respectives 298 et 351 nm. La concentration des ions NO_2^- et NO_3^- a été déterminée par des courbes d'étalonnage, construites à partir des standard NaNO_2 et KNO_3 , respectivement. Les courbes d'étalonnage ainsi obtenues sont données par la figure II-5.

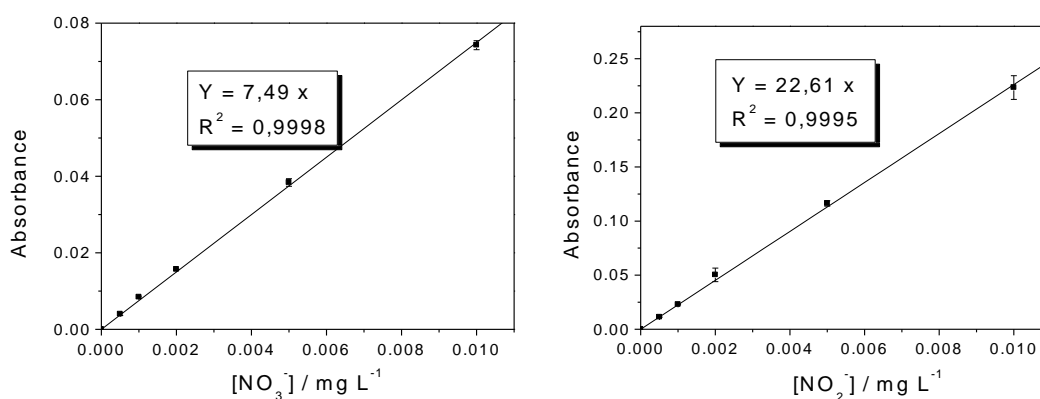


Figure II-5 : Courbes d'étalonnage des ions NO_2^- et NO_3^- .

II-3-2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène très performante et présente un champ d'application très vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) où la seule obligation pour l'échantillon est d'être soluble dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser qualitativement et quantitativement et de façon précise une grande variété de composés d'une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par la phase mobile conduit à leur séparation. Selon la polarité du composé et donc son affinité avec la phase stationnaire, il sera plus ou moins retenu par celle-ci et sortira plus ou moins vite de la colonne. On peut ainsi, en faisant varier la composition des phases, jouer sur la qualité de séparation et sur le temps de rétention (donc la durée d'analyse).

Les composés organiques ont été dosés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) à l'aide d'une chaîne d'analyse Merck Lachrom composée de :

- Dégazeur : L-7614,
- Pompes d'injection : Merck Lachrom L-7100 équipées d'une boucle d'injection de 20 μL ,
- Colonne chromatographique en phase inversée : Purospher RP-18, 5 μm , 4,6 \times 250 mm, Merck pour la détection des composés aromatiques,
- Colonne chromatographique (à exclusion d'ions): Supelcogel H Supelco, 9 μm , 4,6 \times 250 mm pour la détection d'acides carboxyliques,
- Four : Merck L-7350 (température constante à 40°C),
- Détecteur UV-visible : Merck L-7455 réglé sur la longueur d'onde d'absorption maximale du composé étudié.

Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse EZChrom Elite 3.1.

II-3-2-1. Analyse des colorants

Les échantillons de colorants sont prélevés au cours des électrolyses et analysés par CLHP. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage externe, construites à partir des standard. La linéarité des courbes d'étalonnage dans l'intervalle de concentration étudiée était dans tous les cas supérieure à 99%.

Les conditions de détection chromatographique (composition de la phase mobile, temps de rétention, longueur d'onde, etc.) des différents colorants étudiés (OD 61, AO 7, Indigo, Indigo carmine) sont regroupées dans le tableau II-2. La détection a été faite à la longueur d'onde maximale d'absorption du composé étudié.

Tableau II-2: Paramètres d'analyse chromatographique.

Colorant	Composition de la phase mobile		Débit (mL_min ⁻¹)	Longueur d'onde (nm)	Temps de rétention (min)
	Phase aqueuse (%)	Phase organique (%)			
DO 61	60	40	0,5	420	5,4
AO7	60	40	0,5	485	6,8
Indigo Carmine	70	30	0,5	600	3,2
Indigo	70	30	0,8	580	11

Les phases mobiles sont des mélanges d'acétonitrile/acétate d'ammonium 0,1 mol L⁻¹ dans le cas de l'OD 61, l'AO 7 et l'indigo carmine et de méthanol/eau/acide acétique (1%) dans le cas de l'indigo.

II-3-2-2. Analyse des produits intermédiaires de l'AO7

Les chromatogrammes des différents échantillons analysés au cours de l'électrolyse de l'AO 7 par le procédé électro-Fenton présentent de nombreux pics d'intermédiaires réactionnels. Ces sous-produits aromatiques d'oxydation, de temps de rétention proches, sont séparés sur colonne RP - 18 Purospher (Merck), en utilisant une élution par gradient CH₃CN/ H₂O, dont les compositions sont données tableau II-3.

Tableau II-3 : Programme du gradient d'élution utilisé pour la détection des produits aromatiques de l'AO 7.

Time (min)	H ₂ O (%)	CH ₃ CN (%)
	(1% acide acétique)	(1% acide acétique)
0	97	3
5	97	3
15	3	97
20	3	97
30	97	3

L'identification des intermédiaires se fait par comparaison des temps de rétention et des spectres UV-visible avec ceux de composés standard. Lorsque les caractéristiques du chromatogramme de l'intermédiaire concordent avec celui du standard, un troisième échantillon contenant un mélange de solution et de produit de référence est analysé par CLHP. Lorsque l'aire du pic de chromatogramme correspondant au temps de rétention de l'intermédiaire étudié augmente proportionnellement à l'ajout de standard et que les spectres UV-visible concordent, on peut considérer que l'intermédiaire et la référence sont identiques. Les concentrations sont calculées à partir de courbes de calibration obtenues dans les mêmes conditions que les échantillons prélevés.

II-3-2-3. Détermination des constantes cinétiques

Les constantes cinétiques d'oxydation des colorants étudiés par les radicaux hydroxyles sont déterminées par méthode de la cinétique comparative. Cette technique consiste à mettre en compétition le composé, dont la constante de vitesse est recherchée, avec un composé de référence (R), dont la constante de réaction avec les HO[•] est connue. En considérant qu'il n'y a pas de réaction des radicaux hydroxyles autres que celle avec les colorants et le composé compétiteur, les vitesses de disparition des produits sont données par :

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{colorant}]}{dt} &= k_{\text{colorant}} [\text{HO}^{\bullet}] [\text{colorant}] \\
 -\frac{d[R]}{dt} &= k_R [\text{HO}^{\bullet}] [R]
 \end{aligned}
 \tag{Équation II-1}$$

Les radicaux hydroxyles étant des réactifs dont le temps de demi-vie très court, ils ne peuvent s'accumuler dans le milieu et on peut considérer l'état quasi-stationnaire pour leur concentration. Ainsi, en intégrant et combinant les deux équations, on obtient :

$$k_{colorant} = k_{BP} \times \frac{\text{Ln} \frac{[colorant]_0}{[colorant]_t}}{\text{Ln} \frac{[R]_0}{[R]_t}} \quad \text{Équation II-2}$$

où les indices 0 et t indiquent, respectivement, les concentrations au début de l'expérimentation et au temps t, [colorant] : la concentration du colorant, [R] : la concentration du composé de référence. Les colorants étudiés sont mélangés avec le compétiteur, la benzophénone. La concentration des colorants est suivie au cours de l'électrolyse par CLHP dans les conditions de phase mobile présentée dans le tableau II.2. Quant à la benzophénone, elle est éluée avec un mélange d'acétate d'ammonium 0,1 mol L⁻¹ et d'acétonitrile (de composition variable selon le colorant étudié) à une longueur d'onde fixée à 254 nm et un débit égal à 0,5 mL min⁻¹.

II-3-2-4. Analyse des acides carboxyliques

La séparation des acides carboxyliques a été réalisée à l'aide d'une colonne contenant une résine échangeuse d'ions à base de polystyrène divinylbenzène sulfoné (colonne SUPELCOGEL H 9 µm, 7,8 × 300 mm). L'éluion a été effectuée avec une phase mobile aqueuse de l'acide sulfurique à 4 10⁻³ mol L⁻¹. Le débit de la phase mobile a été réglé à 0,2 mL min⁻¹. La longueur d'onde de détection était fixée à 210 nm et la température de la colonne était maintenue à 40 °C.

II-3-3. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Les ions ou composés ioniques présents dans l'échantillon sont entraînés par la phase mobile et séparés par effet de leurs interactions avec les sites ioniques de la phase stationnaire. Plus la densité de charge d'un soluté est grande, plus il se trouve retenu par la phase stationnaire.

Dans cette étude, l'appareil utilisé pour l'analyse des ions minéraux est de type Dionex ICS-1000. L'acquisition des données est réalisée grâce au logiciel «Chroméléon». Ce

système est équipé de deux colonnes (à échange anionique AS4A-SC et cationique CS12 A, 4 mm × 250 mm) couplées à un détecteur conductimétrique DS6.

Dans le cas du dosage des anions, la phase mobile est constituée d'un mélange de $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ bicarbonate de sodium (NaHCO_3). L'emploi du tampon $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ permet une détection des pics en un temps très court [158], c'est à dire une élution rapide des ions. Une boucle d'injection de 50 μL a été utilisée. Le débit de la phase mobile a été fixé à 2 mL min^{-1} . Un courant de suppression SRS (suppresseur auto régénérant) de 30 mA a été appliqué pour augmenter la conductivité des ions à analyser par rapport à celle de l'éluant utilisé. Son rôle est de supprimer la conductivité de l'éluant, afin que l'ion à analyser soit mieux détecté sur le chromatogramme.

Dans le cas du dosage des cations, la phase mobile est constituée de $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ d'acide sulfurique, le débit est fixé à 1 mL min^{-1} et le courant de suppression appliqué est de 53 mA.

L'évolution des ions inorganiques au cours de l'électrolyse est déterminée à partir des courbes d'étalonnage qui ont été réalisées avec les sels suivants : nitrate de potassium pour le dosage des nitrates, sulfate de sodium pour les ions sulfates et acétate d'ammonium pour les ions ammoniums.

II-3-4. ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse. Pour un composé du type $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, le COT de la solution se calcule selon l'équation II-3.

$$COT = x M_C [\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z] \quad \text{Équation II-3}$$

La masse molaire M_C est en g mol^{-1} , $[\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z]$ la concentration en mmol L^{-1} et le COT est donné en mg de carbone par litre.

Lorsque le COT diminue au cours de l'électrolyse, du dioxyde de carbone est produit à partir des composés organiques, sans indication supplémentaire de la nature de ces composés en solution.

Le principe du dosage du carbone organique total d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone du composé organique en dioxyde de carbone (CO₂), afin de doser ce gaz. La mesure du carbone organique total est réalisée dans une chambre de combustion à la température de 680 °C sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques et inorganiques produit une quantité de dioxyde de carbone formé, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four.

Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu Vcsh équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (TC). Les échantillons, acidifiés à 1% par de l'acide chlorhydrique, sont soumis préalablement à un barbotage d'azote exempt de dioxyde de carbone, et ce afin d'éliminer toute trace de CO₂. Cinquante µL sont ensuite prélevés automatiquement pour être analysés. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux meilleures valeurs (les plus proches) obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été effectuées par les solutions initiales des composés organiques ou de solutions standard d'hydrogénophthalate de potassium.

II-3-5. MESURE DE LA TOXICITE

La toxicité potentielle des différents colorants étudiés et de leurs intermédiaires a été déterminée au cours du traitement par le procédé électro-Fenton à l'aide du système Microtox ® M 2055, selon le procédé standard international (OIN 11348-3). Ce test est basé sur la mesure de la bioluminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri* (LUMISTox LCK 487, fournies par Hach Lange France SAS) exposées aux échantillons. Deux valeurs de l'inhibition de la luminescence (%) ont été calculées après 5 min et 15 min d'exposition aux échantillons à 15 °C. Le pourcentage d'inhibition de la bioluminescence des bactéries est calculé à partir de la relation suivante:

$$Inhibition \ (%) = \frac{I_0 - I/R}{I_0} \times 100 \quad \text{Équation II-4}$$

Où I_0 représente la bioluminescence initiale des bactéries (sans échantillon), I représente la bioluminescence des bactéries après un temps t d'incubation dans le système Microtox

(après exposition aux échantillons) et $R = \frac{\text{blanc} (0 \text{ min})}{\text{blanc} (t \text{ min})}$.



CHAPITRE III

DÉGRADATION DE L'ORANGE DIRECT

61 PAR PLASMA D'AIR HUMIDE

III-1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation du colorant azoïque Orange Direct 61 par le biais d'un nouveau procédé d'oxydation avancée : le plasma d'air humide. Ce procédé, comme il a été décrit dans le chapitre I, combine plusieurs types de POA simultanément et grâce à son caractère oxydant, il permet de dégrader efficacement les polluants organiques.

Dans une première partie, nous avons étudié et mis en évidence quelques propriétés du plasma non thermique.

Dans une seconde partie, nous avons essayé d'étudier la cinétique de dégradation de l'OD 61 par le système Glidarc combiné avec le procédé Fenton et la photocatalyse hétérogène avec le dioxyde de titane. Ainsi, une optimisation des conditions opératoires telles que la nature (Fe, TiO₂), et la concentration du catalyseur a été réalisée. La cinétique de dégradation a été, par conséquent, étudiée dans les conditions optimales trouvées. Par ailleurs, l'évolution du carbone organique total a été suivie en fonction du temps de traitement par plasma d'air humide.

III-2. LE PLASMA D'AIR HUMIDE : GLIDARC

III-2-1. GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS

Le terme plasma a été utilisé pour la première fois en 1928 par le physicien américain Langmuir pour décrire la région centrale d'une décharge électrique. Le plasma définit un milieu partiellement ou totalement ionisé et électriquement neutre comportant des espèces légères qui sont les électrons et des espèces lourdes qui sont constituées par des ions, des molécules, des radicaux et des atomes [152,159]. Toutes ces espèces sont dans des états électroniques excités ou bien à l'état fondamental donnant lieu à un mélange d'espèces chimiques artificielles, instables et complexes, appelé plasma.

Suivant leurs caractéristiques (pression, température, caractéristiques du champ d'excitation), les plasmas sont classés par les industriels en trois catégories (Fig. III-1) [160] :

➤ Les plasmas thermiques sont composés essentiellement d'espèces chargées. Ils sont caractérisés par la réalisation de l'équilibre thermodynamique local (ETL) entre les électrons et les espèces lourdes. Ceci signifie que la température des électrons est

sensiblement la même que celles des espèces lourdes (de l'ordre de 5000 K). La pression est en général voisine de la pression atmosphérique ou légèrement supérieure. De tels plasmas sont réalisés par exemple dans les torches ou les pistolets à plasma.

➤ Les plasmas non thermiques sont partiellement ionisés. L'équilibre thermodynamique local n'est pas réalisé. En effet, la température des espèces lourdes présentes dans le système (de l'ordre de 1000 K) est très inférieure à la température des électrons (de l'ordre de 10000 K). Ces plasmas fonctionnent en général sous basse pression (130 à 13000 Pa).

➤ Les plasmas tièdes: Aux alentours de la pression atmosphérique, l'équilibre thermodynamique local n'est pas rigoureusement réalisé, mais la température macroscopique des gaz demeure proche de l'ambiante. Cette catégorie de plasmas présente un intérêt particulier, du fait qu'ils permettent de modéliser les propriétés thermiques, tout en s'affranchissant des effets de température et surtout parce qu'il est possible de les mettre au contact des liquides. C'est ce type de plasma que nous avons créé et utilisé au sein du laboratoire de chimie analytique et électrochimie.

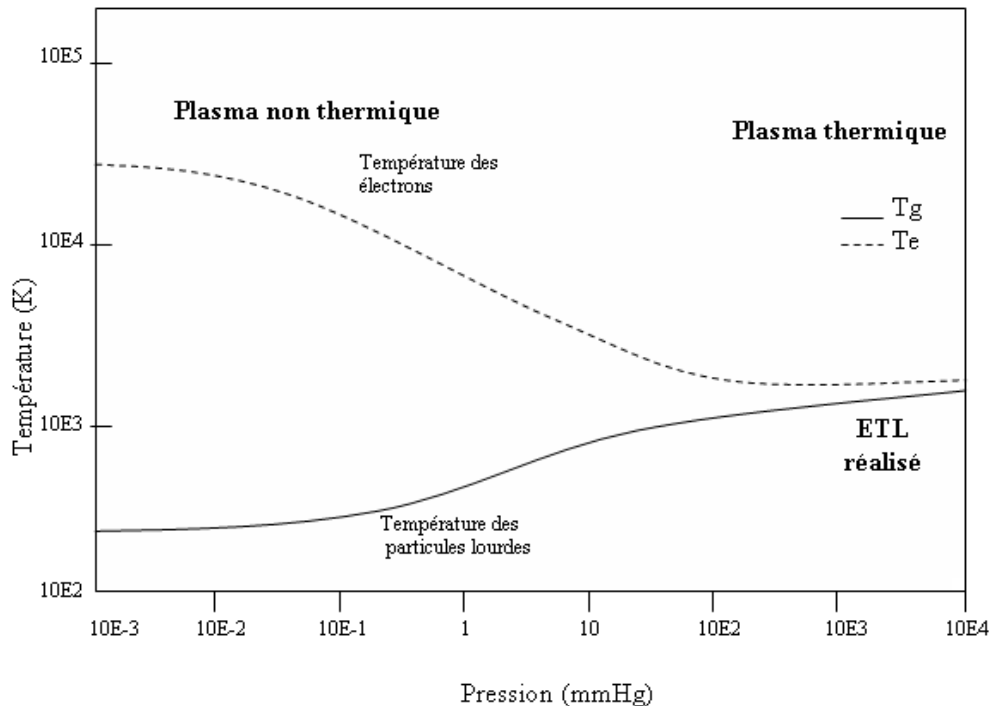


Figure III-1 : Evolution de la température des espèces lourdes (T_g) et des électrons (T_e) en fonction de la pression.

On distingue ainsi les plasmas froids des plasmas thermiques, selon que les électrons et les espèces lourdes sont ou non en équilibre thermodynamique.

III-2-2. PRÉSENTATION DE QUELQUES TYPES DE DÉCHARGE

Du fait de sa définition comme gaz ionisé, un plasma résulte de toute interaction entre la matière gazeuse et un vecteur d'énergie. D'une façon générale, tout transfert d'énergie à un gaz susceptible d'ioniser celui-ci sera source de plasma. Nous allons définir quelques types de décharges électriques qui sont utilisées pour générer un plasma.

III-2-2-1. Exemples de plasma thermique

➤ L'arc soufflé : Le gaz plasmagène est soufflé à travers un arc électrique créé entre deux électrodes connectées à un générateur haute tension délivrant un courant d'intensité supérieur à 10 A. Il s'extrait à grande vitesse un plasma dont la température peut dépasser 10000 K. L'intérêt de ce procédé est d'offrir une énergie très élevée et extrêmement concentrée, utilisable pour des opérations de découpage, de soudage et de fusion-projection de métaux réfractaires. Cette décharge est réalisée à pression atmosphérique ou légèrement supérieure.

➤ La torche à plasma : Cette source d'excitation admet comme principe de base le plasma d'arc. Si dans la flamme de l'arc, on injecte un gaz inerte (Argon) à pression atmosphérique, le résultat d'une décharge dans ce gaz est la production d'un plasma thermique. L'argon ionisé a tendance à revenir à l'état fondamental, il libère une grande quantité d'énergie qui constitue un panache lumineux pouvant atteindre des températures de 5000 à 8000 K. Le jet de plasma est formé entre deux électrodes en carbone et une cathode en tungstène disposées en Y inversé et un faible débit d'argon arrive par les jaquettes des deux électrodes en graphite. Ce type de plasma est utilisé essentiellement pour les applications analytiques avec les techniques spectrales ICP.

III-2-2-2. Exemples de plasma non thermique

➤ La décharge couronne : la décharge couronne est obtenue par application d'une différence de potentiel suffisante entre deux conducteurs de rayon de courbure très différents (pointe-plan, fil-cylindrique). L'un des conducteurs présente une forte densité de charge électrique à son voisinage; ceci engendre la formation d'une ionisation caractérisée par une émission lumineuse et sonore. D'une manière générale, la décharge couronne est observée au niveau de la pointe fortement chargée.

➤ La décharge de type Glidarc : Tout récemment, une technique plus facile à mettre en œuvre et présentant plusieurs avantages a été proposée par Czernichowski et al. [148,149], avec l'utilisation d'un arc glissant qui se déplace dans un écoulement de gaz

entre deux électrodes divergentes. Le dispositif fonctionnant à la pression atmosphérique permet de réaliser des plasmas "tièdes". La décharge s'amorce à l'endroit où la distance entre les électrodes est la plus faible et ensuite glisse sous l'effet du flux de gaz vers les extrémités des électrodes. L'interaction entre l'arc et les espèces du gaz plasmagène entraîne la formation d'un plasma. C'est ce type de décharge que nous avons utilisé pour la dégradation des colorants de textile.

III-2-3. RÉACTIONS CHIMIQUES DANS UN PLASMA

Les réactions qui peuvent avoir lieu dans un plasma d'air humide sont décrites dans le tableau III-1 ci-dessous :

Tableau III -1: Réactions chimiques en phases plasma.

Réactions d'excitation	$A + h\nu \rightarrow A^*$	Par photons
	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$	Par électrons
	$A + B \rightarrow A^* + B$	Par particules
	$A + B^* \rightarrow A^* + B$	Transfert d'états excités
Réactions d'ionisation	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$	Photo ionisation
	$A + B \rightarrow A^+ + e^- + B$	Par particules
Réactions de dissociation	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$	Par photons
	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$	Par électrons
	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$	Par particules
	$AB^* \rightarrow A + B$	
Réactions d'attachement	$A + e^- \rightarrow A^-$	
	$AB + e^- \rightarrow A^- + B$	
Réactions de désexcitation	$AB^* + e^- \rightarrow A + B + h\nu$	
Réactions de recombinaison	$A + A + B \rightarrow A_2 + B$	Entre atomes
	$A^+ + B^- \rightarrow AB$	Entre ions
	$A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$	Entre ions et électrons
	$A^\bullet + B^\bullet \rightarrow AB$	Entre radicaux

III-2-4. COMPOSITION CHIMIQUE D'UN PLASMA D'AIR HUMIDE

Les plasmas sont des milieux complexes. Une analyse spectroscopique complète s'avère nécessaire pour identifier les espèces constituant le plasma.

La spectrométrie d'émission est l'une des méthodes expérimentales utilisée pour déterminer ces espèces, leur nature et leur niveau énergétique.

Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N_2 , O_2 , et H_2O .

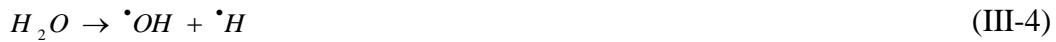
Des travaux de recherche [152-157] ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et des radicaux NO^\bullet , OH^\bullet , et HO_2^\bullet .

Nous présentons ci-dessous quelques réactions chimiques envisageables dans le plasma d'air humide :

Formation d'ozone O_3 [153, 161]



Formation d'acides nitrés et de NO_x [162-164]



Formation de radicaux primaires OH^\bullet et HO_2^\bullet [145]



Formation d'eau oxygénée H_2O_2 [145]



III-2-5. RÉACTIVITÉ DES ESPÈCES GAZEUSES

La formation d'acide nitreux et nitrique résulte de la présence simultanée d'oxydes d'azote et de vapeur d'eau. Il s'ensuit que des propriétés acidifiantes à l'interface plasma – solution peuvent être prévues. Par ailleurs, plusieurs entités gazeuses formées dans le plasma d'air humide interviennent dans des systèmes oxydo-réducteurs de potentiels

standard très élevés. Le tableau III-2 rassemble les potentiels standard (E°) de quelques couples oxydo-réducteurs, dont la plupart sont plus oxydants que le système de l'eau.

Les espèces chimiques gazeuses présentent une réactivité chimique élevée. A titre d'exemple, l'ozone est une espèce fortement oxydante capable de dégrader les molécules organiques.

Tableau III -2 : Potentiels standard de quelques couples rédox présents dans le plasma d'air humide [150,165,166].

Ox + n e ⁻	⇌	Red	E° (V/ENH)
$\bullet OH + H^+ + e^-$	⇌	H_2O	2,85
$O_{(gaz)} + 2 H^+ + 2 e^-$	⇌	H_2O	2,42
$O_3 + 2 H^+ + 2 e^-$	⇌	$O_2 + H_2O$	2,07
$\bullet OH + e^-$	⇌	OH^-	2,02
$HO_2\bullet + 3 H^+ + 3 e^-$	⇌	$2 H_2O$	1,70
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	⇌	$2 H_2O$	1,68
$O_3 + 6 H^+ + 6 e^-$	⇌	$3 H_2O$	1,51
$HO_2\bullet + H^+ + e^-$	⇌	H_2O_2	1,50
$O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$	⇌	$2 H_2O_{(liq)}$	1,23
$NO_2 + H^+ + e^-$	⇌	HNO_2	1,09
$NO_2 + 2 H^+ + 2 e^-$		$NO + H_2O$	1,05
$NO_3^- + 3 H^+ + 2 e^-$		$HNO_2 + H_2O$	0,96
$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^-$		$NO + 2 H_2O$	0,92

III-2-6. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ESPÈCES PRÉSENTES DANS UN PLASMA D'AIR HUMIDE

Récemment, la technique de décharge d'air humide a été appliquée au traitement de la matière condensée, des propriétés chimiques remarquables ont été mises en évidence [167] : des propriétés acides et oxydantes ont été observées et mesurées dans le soluté [156,168,169]. Ces propriétés sont directement liées à la composition du gaz employé.

Comme il a été mentionné dans les paragraphes précédents, dans le cas de l'air humide, les espèces actives dérivent de O_2 , N_2 et H_2O (Fig. III-2). Cette figure montre que les propriétés oxydantes de la décharge sont principalement dues aux radicaux hydroxyles, alors que les radicaux NO^\bullet sont à l'origine de la formation des espèces à pouvoir acide tels HNO_2 et HNO_3 . Cependant, le potentiel standard moyennement élevé des couples HNO_2/NO^\bullet et NO_3^-/HNO_2 (1,00 et 1,04 V/ENH, respectivement) explique le caractère oxydant de l'ion nitrate. Le radical $^\bullet OH$ est l'oxydant le plus fort ($E^\circ(^\bullet OH/H_2O) = 2,85$ V/ENH) et est responsable des réactions d'oxydation.

Par ailleurs, Benstaali *et al.* [156] ont prouvé que le radical hydroxyle est présent dans le plasma d'air humide avec une densité plus importante que celle des radicaux NO^\bullet , d'autres espèces à potentiel élevé telles que HO_2^\bullet , H_2O_2 et O_3 confèrent un caractère fortement oxydant au plasma d'air humide.

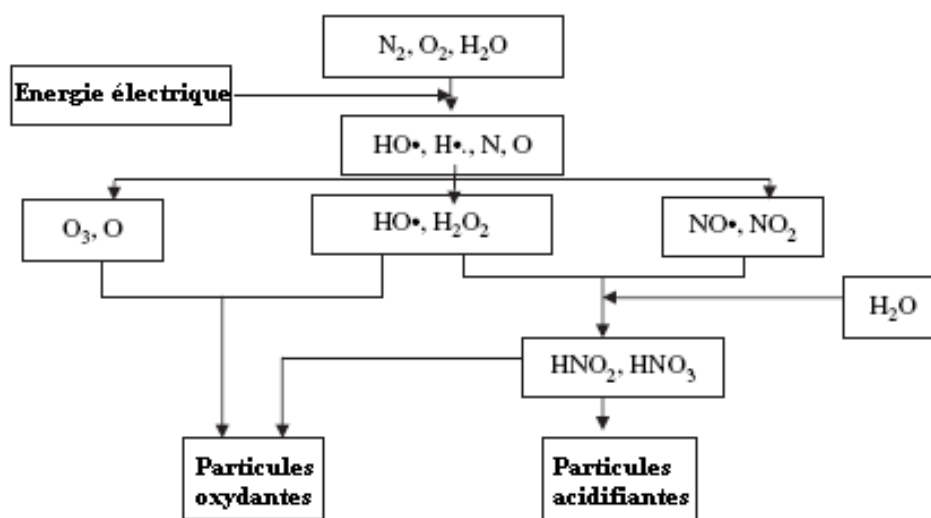
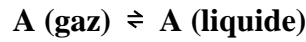


Figure III -2 : Principales espèces moléculaires dans un plasma d'air humide [170].

III-2-7. INTERACTION PLASMA – CIBLE

L'interaction entre les espèces et la cible liquide est initiée essentiellement à l'interface et correspond à un processus de diffusion des espèces actives dans la solution à traiter [171].

Nous considérons une espèce A présente dans le milieu gazeux et au contact avec un liquide. Ce dernier absorbe en partie les molécules de A jusqu'à l'établissement d'un équilibre dynamique :



Cet équilibre se traduit par l'égalité entre les potentiels chimiques respectifs de l'espèce A en phase gazeuse et en phase liquide.

$$\mu_A^{lq} = \mu_A^{gaz} \Leftrightarrow \mu_A^{\circ lq}(T) + RT \ln(\gamma C) = \mu_A^{\circ gaz}(T) + RT \ln(P_A) \quad \text{(III-16)}$$

$\mu_A^{\circ lq}$ et $\mu_A^{\circ gaz}$ étant les potentiels chimiques standard dans l'état de référence de l'espèce A en milieu gazeux (1 atm, 298 K) et en milieu dilué, γ est le coefficient d'activité de l'espèce A en solution, C sa concentration et P sa pression partielle dans la phase gazeuse.

En considérant que la solution de A est idéale ($\gamma = 1$), pour une température donnée, la concentration limite de l'espèce A dans le liquide est proportionnelle à sa pression partielle dans la phase gazeuse.

III-3. MISE EN ÉVIDENCE DES PROPRIÉTÉS DU PLASMA D'AIR HUMIDE

Cette partie est consacrée à l'étude de quelques unes des propriétés du plasma d'air humide que nous disposons dans notre laboratoire de chimie analytique et électrochimie, et que nous allons exploiter pour l'étude de la dégradation du colorant azoïque : l'OD 61. Par conséquent, un échantillon d'eau distillée est soumis à l'effluage électrique de l'arc glissant, dans les conditions expérimentales déterminées dans un travail ultérieur [172], et on a suivi l'évolution du pH, de la conductivité et des ions nitrates et nitrites libérés au cours du temps d'exposition.

III-3-1. SUIVI DU pH

Un volume de 0,2 L d'eau distillée est soumis à l'effluage électrique de la décharge d'arc glissant avec un débit d'air $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$ et à une distance de 3,5 cm entre la surface du liquide et le plasma. A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de la solution traitée sont effectués afin de suivre l'évolution du pH. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure III-3.

La figure III-3 montre qu'après seulement 5 min d'exposition au plasma d'air humide, le pH décroît de 5,5 à 3,2 puis continue à diminuer progressivement au cours du

traitement pour atteindre une valeur de l'ordre de 2,48 après 50 min de traitement. La chute du pH au début du traitement, a été expliquée par l'effet tampon du système $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ ($\text{pK}_a = 3,3$) [164]. D'autre part, Benstaali *et al.* [169] ont expliqué la diminution progressive du pH au cours du traitement, par le fait que l'augmentation du temps de traitement favorise la production, davantage, des espèces actives qui diffusent dans la solution aqueuse. Parmi ces espèces, NO^\bullet , NO_2 , N_2O_4 et N_2O_5 sont formées dans la phase gazeuse et à l'interface du plasma/liquide [173]. D'autre part, les espèces NO_2 , N_2O_4 et N_2O_5 sont hydratées dans le milieu aqueux pour générer les acides HNO_2 et HNO_3 responsables de l'effet d'acidification du milieu.

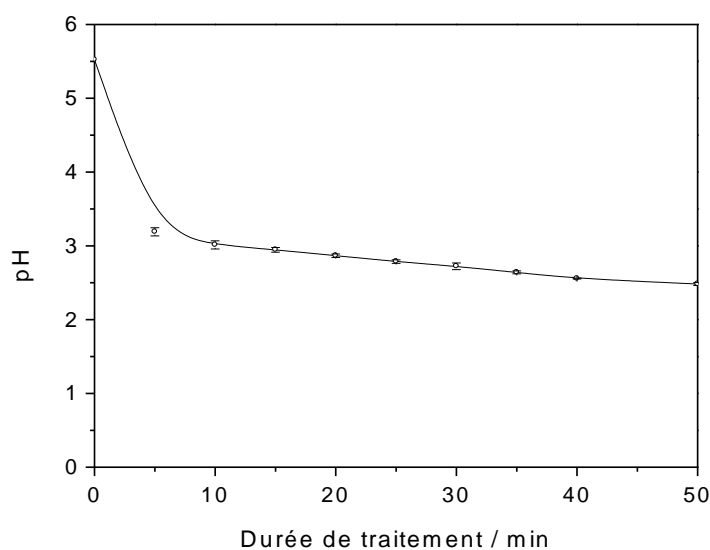


Figure III -3 : Evolution du pH de l'eau distillée au cours du traitement par plasma d'air humide ($V = 0,2 \text{ L}$, $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5 \text{ cm}$).

Par ailleurs, d'autres travaux de recherche ont étudié la variation du pH de la solution traitée par la décharge d'arc glissant en faisant varier la nature du gaz plasmagène : N_2 , O_2 , air [142,146,157] et ont montré que la variation de pH présente la même allure avec un décroissement plus rapide en utilisant comme gaz de l'air humide.

III-3-2. VARIATION DE LA CONDUCTIVITÉ

Un échantillon d'eau distillée ($V = 0,2 \text{ L}$) est soumis à l'effet du plasma d'air humide dans les mêmes conditions opératoires citées au paragraphe précédent ($Q = 650 \text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5 \text{ cm}$). Des prélèvements ont été effectués à des temps réguliers et la conductivité a été mesurée à l'aide d'un conductimètre de type CONSORT C832. Les résultats de

l'évolution de la conductivité au cours du temps de traitement sont résumés sur la figure III-4.

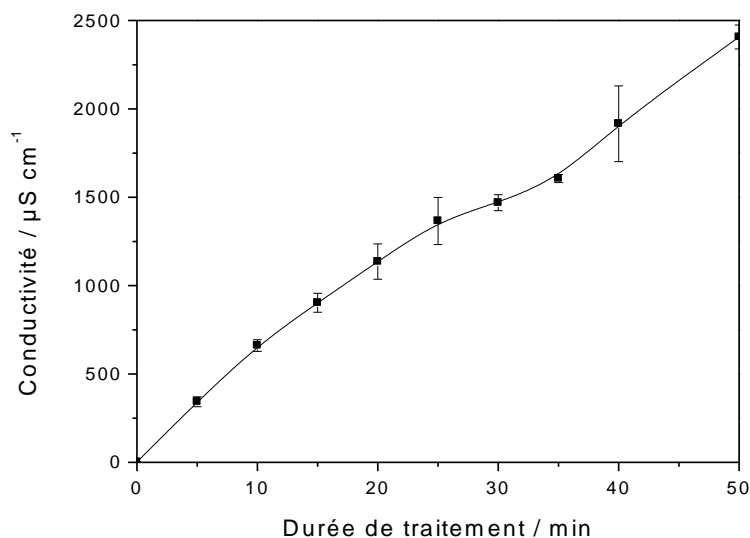


Figure III -4 : Evolution de la conductivité au cours du traitement de l'eau distillée par plasma d'air humide ($V = 0,2 \text{ L}$, $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5 \text{ cm}$).

Cette figure montre que la conductivité de l'eau distillée ne commence à augmenter de manière significative qu'après 5 min d'exposition à l'effluage électrique. Les changements relatifs à la conductivité peuvent être partiellement expliqués par le changement de pH. En effet, la diminution du pH est accompagnée par l'augmentation de la conductivité. Ce phénomène a été expliqué selon Du *et al.* [145] par la formation des ions H_3O^+ dans l'eau due au bombardement électronique et ionique au cours de la décharge glissante. L'étude de l'effet de la radiation ionisante [174] de la phase liquide, l'électrolyse de la décharge aux interfaces liquide - gaz [175] et les collisions électroniques avec de la vapeur d'eau dans les gaz humides [176] suggèrent la réaction d'impact électronique :



Cette réaction peut se produire directement dans la phase gazeuse ou même dans le liquide, elle est très rapide et elle est rapidement suivie par la formation de $\bullet\text{OH}$ et H_3O^+ .

La conductivité est étroitement liée à la concentration des ions H_3O^+ et par conséquent à la diminution de pH. En outre, les protons H_3O^+ sont fortement mobiles dans l'eau, ce qui augmente davantage la conductivité du milieu due à ces cations, comparée à celle due à d'autres cations de taille semblable [177].

III-3-3. ÉVOLUTION DES IONS NITRATES ET NITRITES

L'évolution des ions nitrates et nitrites a été suivie au cours du temps d'exposition au plasma d'air humide. Ainsi, un volume de 0,2 L d'eau distillée est traité par la décharge sous les mêmes conditions opératoires ($Q = 650 \text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5 \text{ cm}$) et les prélèvements effectués à des temps réguliers sont analysés par spectroscopie UV visible, afin de déterminer la concentration des ions nitrates et nitrites libérés au cours du temps de traitement. La concentration des ions nitrates et nitrites est calculée à partir des courbes d'étalonnage, déterminée par la mesure de l'absorbance aux longueurs d'onde respectives : 298 et 351 nm (voir chapitre II). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-5.

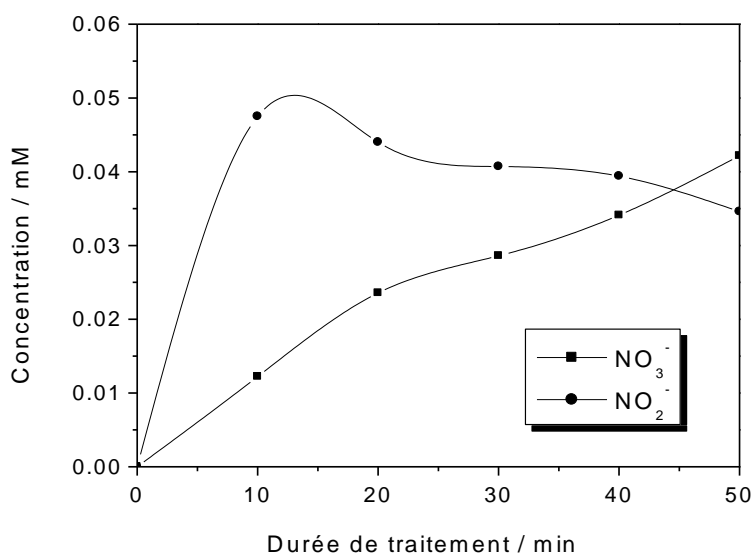


Figure III -5 : Evolution des ions nitrates et nitrites libérés au cours du traitement de l'eau distillée par plasma d'air humide ($V = 0,2 \text{ L}$, $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5 \text{ cm}$).

Cette figure montre que la libération des ions NO_3^- et NO_2^- commence dès les premières minutes d'exposition à l'effluage électrique de l'arc glissant. La concentration des ions nitrites atteint la valeur maximum après seulement 10 min de traitement puis diminue progressivement. Quant aux ions nitrates, leur évolution est progressive tout au long du traitement et devient plus importante que celle des ions nitrites. Ce phénomène a été observé dans d'autres travaux de recherche [164,157] et a été expliqué par l'oxydation des ions nitrites en ions nitrates.

L'étude de ces propriétés du plasma d'air humide montre que ce procédé présente un milieu très chargé en espèces actives à caractère acide et fortement oxydant. Nous

avons, par conséquent, essayé d'exploiter ce procédé pour l'étude de la minéralisation d'un colorant azoïque fréquemment utilisé dans l'industrie de textile, l'Orange Direct 61.

III-4. ÉTUDE DE LA DISPARITION DE L'OD 61

Plusieurs études ont été menées sur la dégradation de différents polluants organiques par les procédés de décharge électrique à haute tension, tels que la décharge couronne et le plasma d'air humide (Glidarc) et ont montré que ces procédés permettent de dégrader différentes molécules organiques [141-145,170,172,178]. D'autres recherches ont tenté d'améliorer l'efficacité de ces procédés et ce en les combinant avec d'autres procédés d'oxydation avancée, tels que le procédé Fenton [146,179], la photocatalyse hétérogène avec TiO₂ [147,180,181] ou même la combinaison des trois [182]. Par conséquent, dans cette partie du travail, nous avons étudié l'oxydation de l'OD 61 par plasma d'air humide combiné avec ces différents procédés.

Dans une première partie, nous avons étudié la combinaison du procédé Glidarc avec le procédé Fenton. Ainsi, une optimisation de la concentration des ions ferriques et ferreux a été étudiée, afin de choisir le meilleur catalyseur avec la concentration adéquate. Dans une seconde étape, la combinaison du procédé Glidarc avec la photocatalyse hétérogène a nécessité de déterminer la concentration optimale du catalyseur (le dioxyde de titane) ajouté.

III-4-1. EFFET DE LA CONCENTRATION DES IONS Fe²⁺

Une solution d'OD 61 ($C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) a été soumise à la décharge électrique glissante sous un débit d'air fixé à 650 L h⁻¹ et à une distance entre la surface de la solution et l'arc glissant de 3,5 cm. Pour assurer le bon fonctionnement du procédé Fenton, le pH de la solution initiale est ajusté à 3 avec de l'acide sulfurique. La concentration des ions ferreux ajoutés varie de 10⁻⁴ à 5 10⁻⁴ mol L⁻¹ et l'évolution de l'OD 61 au cours du temps d'exposition à l'arc glissant est suivie par spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure III-6.

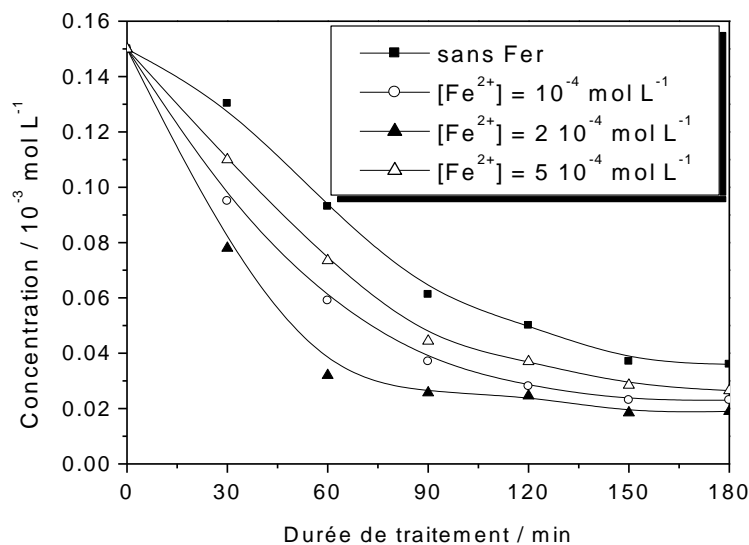
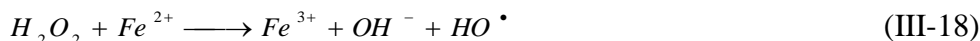


Figure III -6 : Influence de la concentration des ions Fe^{2+} sur la dégradation d'une solution aqueuse d'OD 61 par plasma d'air humide.

$V = 0,2 \text{ L}$, $[OD\ 61] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5 \text{ cm}$.

Il ressort de ces résultats que l'ajout des ions ferreux au cours de la dégradation de l'OD 61 par plasma d'air humide permet d'améliorer l'efficacité du traitement. L'ajout des ions Fe^{2+} avec une concentration de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ permet d'atteindre une décoloration de l'ordre de 37% après 30 min de traitement comparée à 13% sans ajout de catalyseur. En effet, l'ajout des ions ferreux permet d'augmenter la quantité des radicaux hydroxyles formés dans la décharge selon la réaction de Fenton [179] :



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



D'autre part, la figure III-6 montre que la cinétique de disparition de l'OD 61 varie en fonction de la concentration initiale du fer ferreux. En effet, l'augmentation de la concentration des ions Fe^{2+} de 10^{-4} à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ permet d'augmenter la décoloration de 36 à 48% après 30 min de traitement. Toutefois, l'ajout excessif du catalyseur agit négativement sur la dégradation du colorant : l'utilisation d'une concentration de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ des ions Fe^{2+} diminue l'efficacité de la dégradation de 48 à 27% après 30 min de traitement. Ce phénomène a été observé dans d'autres travaux de recherche avec le procédé

Fenton [74,113,125,159] et a été expliqué par la présence de réaction parasite qui consomme les radicaux hydroxyles (réaction III-20):



III-4-2. EFFET DE LA CONCENTRATION DES IONS Fe^{3+}

Dans cette partie, afin de déterminer le meilleur catalyseur à ajouter dans la décharge glissante au cours de la dégradation de l'OD 61, une optimisation de la concentration des ions ferriques a été étudiée. Ainsi, dans les conditions opératoires cités dans le paragraphe III-4-1, nous avons fait varier la concentration des ions Fe^{3+} de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et la concentration de l'OD 61 au cours de traitement par plasma d'air humide a été suivie par UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-7.

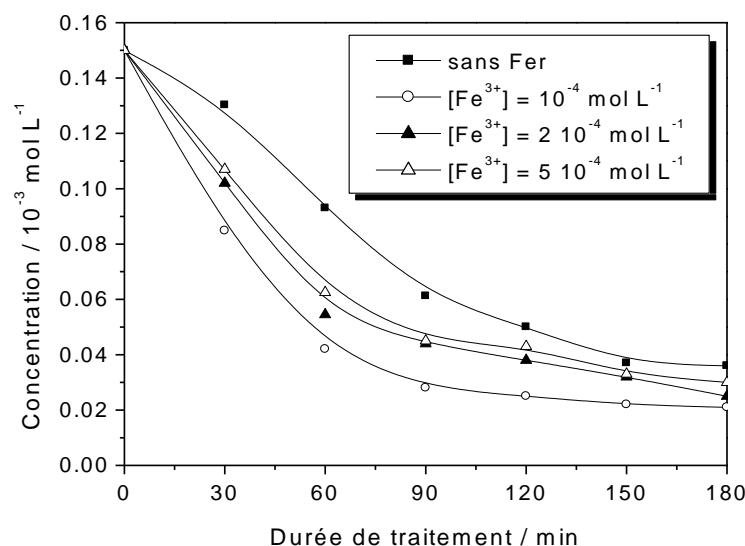
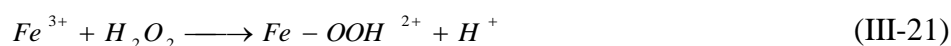


Figure III -7 : Influence de la concentration des ions Fe^{3+} sur la décoloration d'une solution aqueuse d' OD 61 par plasma d'air humide.

$V = 0,2 \text{ L}$, $[OD\ 61] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5 \text{ cm}$.

Cette figure montre que l'ajout du catalyseur (Fe^{3+}) accélère la cinétique de disparition de l'OD 61 par plasma non thermique. Ce résultat est en bon accord avec les résultats précédents et prouve que la combinaison des procédés de décharge électrique avec les procédés Fenton améliore la dégradation des polluants organiques, et entre autres celle de l'OD 61.

Par contre, cette figure montre aussi qu'une forte concentration du catalyseur ne semble pas jouer un rôle positif dans la disparition de l'OD 61. L'excès de catalyseur va réduire le transfert de masse diminuant ainsi la cinétique de dégradation. La figure III-7 montre que l'ordre d'efficacité croissant en fonction de la concentration du fer est : $10^{-4} > 2 \cdot 10^{-4} > 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. La décoloration de l'OD 61 est de l'ordre de 43%, 32% et 29% après 30 min de traitement avec des concentrations en Fe^{3+} de 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivement. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les ions Fe^{3+} peuvent réagir avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 selon les réactions suivantes [160] :



D'autre part, l'augmentation de la concentration des ions Fe^{3+} va augmenter celle des ions Fe^{2+} par réduction des ions ferriques. Ces ions ainsi formés peuvent consommer les radicaux hydroxyles (réaction III-20), ce qui diminue d'autant plus l'efficacité de la dégradation.



Par conséquent, nous avons comparé les résultats obtenus avec l'ajout du fer (II) ou fer (III) à la décharge d'arc glissant, réalisés avec différentes concentrations après 180 min de traitement (Fig. III-8).

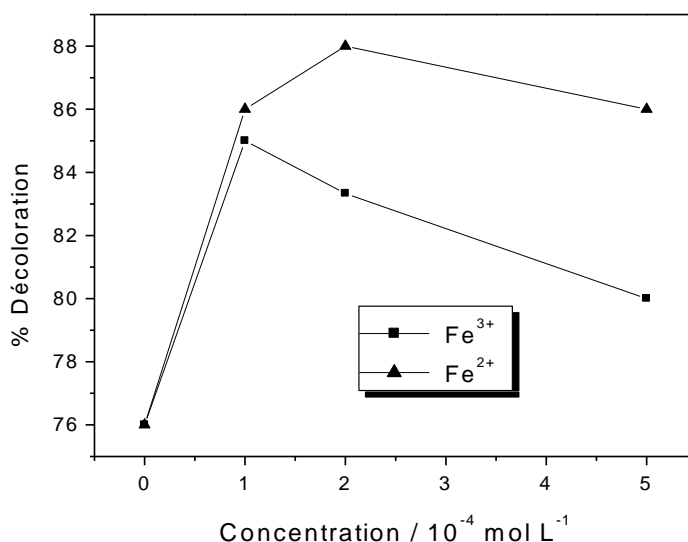


Figure III -8 : Influence de la concentration des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} sur le traitement d'une solution aqueuse d'OD 61 par plasma d'air humide après 180 min.

$V = 0,2 \text{ L}$, $[\text{OD 61}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$, $d = 3,5 \text{ cm}$.

Cette figure montre que l'utilisation du fer (II) accélère la cinétique de décoloration de l'OD 61 quelque soit la concentration utilisée ; comparée à l'ajout du fer (III), où la décoloration diminue avec l'augmentation de la concentration de Fe^{3+} . Le maximum de décoloration est obtenu avec une concentration des ions ferreux de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par Hao *et al.* [182] où ils ont montré que l'ajout des ions Fe^{2+} au procédé Glidarc est plus efficace que celui de Fe^{3+} .

III-4-3. EFFET DE LA TENEUR EN TiO_2

Le procédé de photocatalyse hétérogène avec le dioxyde de titane s'est révélé efficace pour la dégradation de produits organiques nocifs dans l'eau [183-185]. Récemment, on a rapporté que le procédé Glidarc combiné avec le photocatalyseur TiO_2 augmentait l'efficacité de l'élimination du 4-Chlorophénol [147] ou de l'AO 7 [181] dans l'eau. Ceci est dû à la formation d'autres quantités d'espèces chimiquement actives telles que : O_3 , H_2O_2 et essentiellement les radicaux $\cdot\text{OH}$. Par conséquent, nous avons étudié la décoloration de l'OD 61 par plasma d'air humide en présence du TiO_2 . Par ailleurs, une optimisation de la quantité de catalyseur a été étudiée, en faisant varier la teneur massique de TiO_2 de 0,05 à 4 g par litre de solution (ce qui correspond à un ajout de 0,01 à 0,8 g de TiO_2 dans un volume de 0,2 L de solution traitée). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-9.

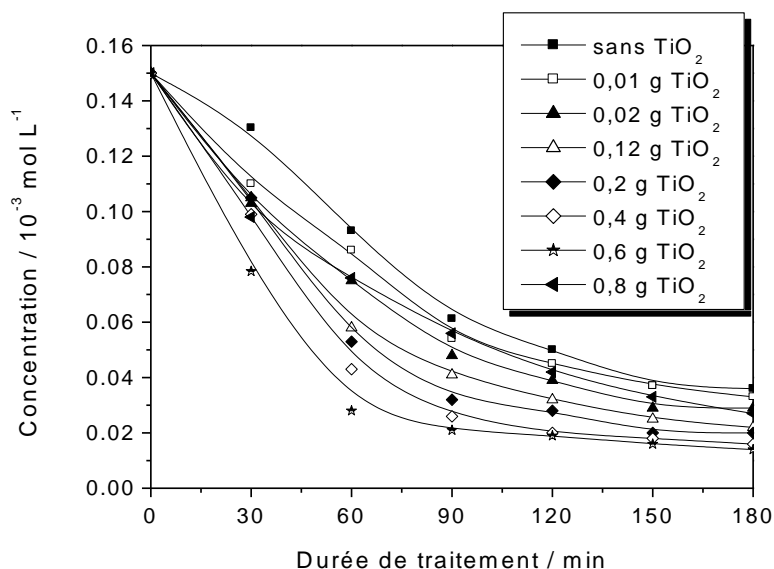


Figure III -9 : Influence de la quantité ajoutée de TiO_2 sur la décoloration d'une solution aqueuse d'OD 61 par plasma d'air humide.

$$V = 0,2 \text{ L}, [\text{OD 61}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}, Q = 650 \text{ L h}^{-1}, d = 3,5 \text{ cm}.$$

Pour mieux illustrer le phénomène observé, nous avons tracé la courbe de variation de l'efficacité de décoloration obtenue après 90 min de traitement en fonction de concentration du TiO_2 (Fig. III-10).

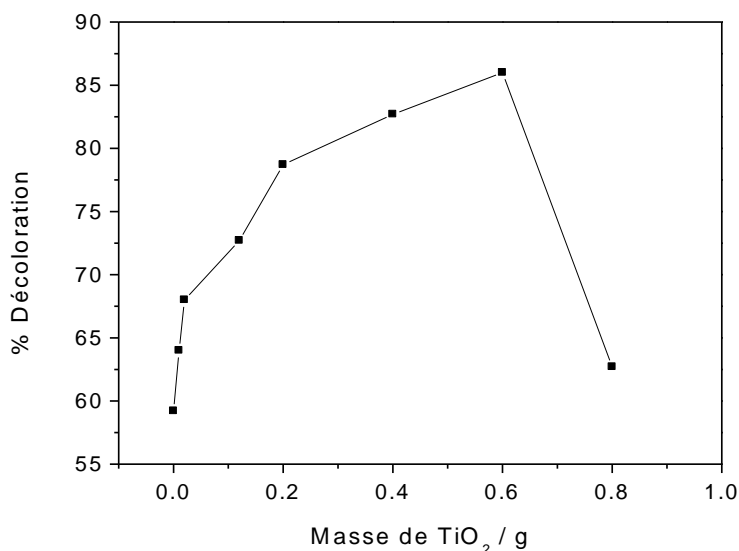


Figure III -10 : Efficacité de la décoloration de l'OD 61 en fonction de la teneur massique de TiO_2 ajouté dans le plasma d'air humide après 90 min de traitement.

$$V = 0,2 \text{ L}, [\text{OD 61}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, Q = 650 \text{ L h}^{-1}, d = 3,5 \text{ cm}.$$

La figure VI-10 montre que l'efficacité de la décoloration de l'OD 61 après 90 min de traitement par plasma d'air humide, augmente de manière graduelle dans l'intervalle 0,01 à 0,6 g de TiO_2 . Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration du photocatalyseur TiO_2 dans la décharge d'arc glissant augmente la quantité du peroxyde d'hydrogène résiduel [147], ce qui augmente la quantité des radicaux hydroxyles formés.

En revanche, au-delà de 0,6 g de TiO_2 , l'efficacité de la disparition de l'OD 61 diminue considérablement. Ceci peut être expliqué, selon Li *et al.* [181] par le fait qu'une concentration élevée de TiO_2 augmente la dispersion de particules qui empêcheront la diffusion de la flamme dans la solution, d'où la diminution de l'efficacité de décoloration de l'OD 61. La teneur massique optimale ainsi obtenue est de 0,6 g de TiO_2 pour un volume de solution traitée de 0,2 L. Cette teneur permet d'atteindre un taux de décoloration de l'OD 61 de l'ordre de 91% après 3 h d'exposition à l'effluage électrique. Par ailleurs, Khelifa *et al.* [181] ont montré que la masse de dioxyde de titane ajoutée dépend de sa forme : soit anatase, soit rutile. En effet, ils ont montré que la forme anatase est beaucoup

plus efficace que la forme rutile: 0,2 g de TiO₂ forme anatase par litre de solution permettent d'obtenir la même efficacité que 3 g de TiO₂ forme rutile.

III-4-4. DÉCOLORATION DE L'OD 61 AVEC GLIDARC EN PRÉSENCE DE Fe²⁺ ET DE TiO₂

La combinaison du procédé Glidarc avec les procédés Fenton et photocatalyse hétérogène (avec TiO₂) a permis d'améliorer l'efficacité du traitement de l'OD 61. Par conséquent, dans cette partie, nous avons essayé d'étudier la combinaison de ces deux procédés (Fenton et photocatalyse hétérogène) avec le système Glidarc. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-11.

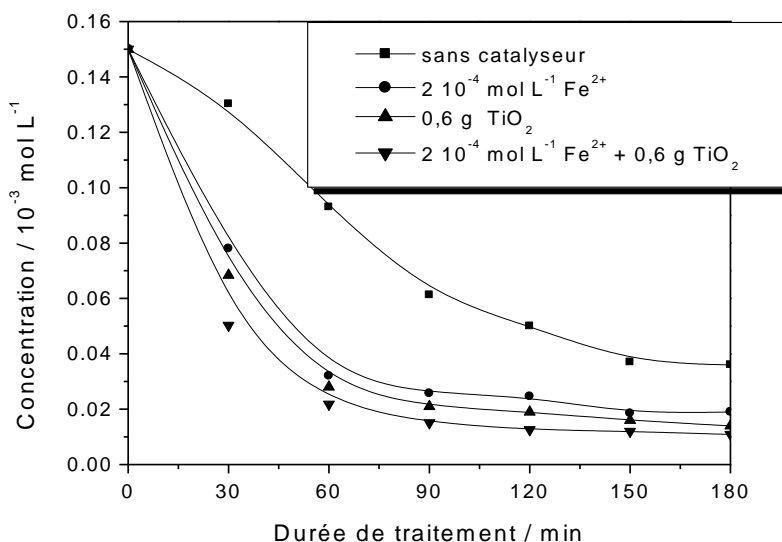


Figure III -11 : Etude de l'efficacité de la disparition de l'OD 61 par Glidarc combiné avec le procédé Fenton et photocatalyse hétérogène avec TiO₂.

V = 0,2 L, [OD 61] = 1,5 10⁻⁴ mol L⁻¹, Q = 650 L_h⁻¹, d = 3,5 cm.

Cette figure montre que la combinaison des deux catalyseurs (Fe²⁺ et TiO₂) dans leurs conditions optimales déterminées dans les paragraphes précédents, améliore légèrement l'efficacité du traitement de l'OD 61 par Glidarc. Toutefois, l'efficacité est nettement supérieure avec Glidarc en présence des deux catalyseurs qu'avec Glidarc sans catalyseur. La disparition de l'OD 61 est de l'ordre de 93% après 180 min de traitement avec Glidarc en présence des ions ferreux et du dioxyde de titane comparée à 76% obtenus avec Glidarc seul. Ce phénomène a été observé par Hao et al. [182] lors du traitement du para-chlorophénol et a été expliqué par le fait que la combinaison de ces deux procédés

avec le plasma non thermique, permet d'augmenter la quantité des espèces chimiquement actives dans le milieu telles que le peroxyde d'hydrogène, qui en présence des ions ferreux, génère d'autant plus des radicaux hydroxyles, ce qui par conséquent améliore l'oxydation et la dégradation du polluant organique mis en jeu.

III-5. ÉTUDE DE LA MINÉRALISATION DE L'OD 61

Dans les conditions optimales déterminées précédemment ($2 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Fe²⁺ et 0,6 g de TiO₂), une solution $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ d'OD 61 a été traitée par plasma d'air humide en présence simultanée des deux catalyseurs. Des échantillons ont été prélevés pendant 10 h afin de suivre l'évolution du carbone organique total au cours du temps. Les résultats d'abattement du carbone organique total sont donnés par la figure III-12.

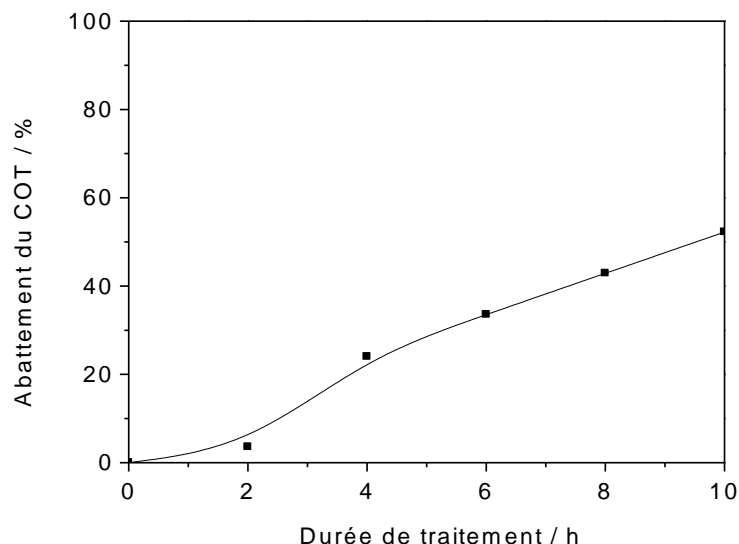


Figure III -12 : Abattement du COT au cours du traitement d'une solution aqueuse d'OD 61 par plasma d'air humide combiné avec le procédé Fenton et photocatalyse hétérogène avec TiO₂.

$$V = 0,2 \text{ L}, [\text{OD 61}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, [\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, m_{\text{TiO}_2} = 0,6 \text{ g},$$

$$Q = 650 \text{ L}_h^{-1}, d = 3,5 \text{ cm}.$$

Il ressort de cette figure que le carbone organique total contenu dans une solution aqueuse d'OD 61 diminue progressivement au cours du temps de traitement par plasma d'air humide pour atteindre un taux d'abattement de l'ordre de 52% après 10 h d'exposition à l'effluage électrique en présence des ions ferreux et du dioxyde de titane.

Le traitement par plasma non thermique a permis ainsi de dégrader l'OD 61 et ses intermédiaires aromatiques toxiques qui sont, par analogie avec le procédé électro-Fenton, transformés en acides carboxyliques et en ions minéraux. Une minéralisation complète de l'OD 61 et de ses intermédiaires par plasma non thermique nécessite par conséquent un temps de traitement beaucoup plus important.

III-6. CONCLUSION

L'étude des propriétés du plasma d'air humide a permis de mettre en évidence le pouvoir acide et oxydant du plasma. Ces propriétés ont été exploitées pour le traitement d'un colorant de textile, l'OD 61.

Afin d'améliorer l'efficacité de dégradation de l'OD 61, le système Glidarc a été combiné avec le procédé Fenton et la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 . Ainsi, une optimisation de la concentration et de la nature du catalyseur (Fe^{2+} , Fe^{3+} et TiO_2) a été effectuée. Les résultats obtenus ont montré que le fer ferreux permet une dégradation plus efficace de l'OD 61 comparée à l'utilisation du fer ferrique. En effet, 79% de décoloration sont obtenus en présence de Fe^{2+} (après 60 min de traitement) alors que seulement 61% de décoloration sont atteints en présence des ions Fe^{3+} .

D'autre part, la concentration du dioxyde de titane ajouté a été optimisée. Une teneur massique de 3 g de TiO_2 par litre de solution traitée, s'est révélée très efficace pour la dégradation de l'OD 61. En effet, un abattement de 91% de dégradation est obtenu après 3 h d'exposition à l'effluage de l'arc électrique. Ainsi, la décoloration de l'OD 61 a été étudiée en présence des deux catalyseurs (Fe^{2+} et TiO_2). La combinaison de ces deux procédés avec le plasma non thermique améliore davantage la dégradation du colorant étudié. Dans les conditions opératoires optimales ainsi définies, l'évolution de l'abattement du carbone organique a été suivie en fonction du temps de traitement. Après 10 h de traitement, 52% du COT initial ont été minéralisés.

Les résultats obtenus montrent que le plasma non thermique permet de décolorer efficacement l'OD 61. Toutefois, une minéralisation totale nécessite un temps de traitement beaucoup plus important. Par conséquent, nous avons essayé d'étudier la dégradation jusqu'à la minéralisation totale de ce colorant, par le procédé électro-Fenton.



CHAPITRE IV

DÉGRADATION DES COLORANTS SYNTHÉTIQUES PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

IV-1. INTRODUCTION

La production électrochimique du réactif de Fenton par réduction simultanée de l'oxygène et des ions ferriques sur une électrode de feutre de carbone, permet la génération in situ du radical hydroxyle (OH^\bullet). Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation de quelques colorants par le biais du procédé d'oxydation avancée électrochimique "électro-Fenton".

Dans une première partie, nous avons essayé de déterminer les paramètres les plus influents sur l'efficacité de décoloration du colorant azoïque OD 61 et les conditions opératoires optimales pour assurer sa minéralisation totale. Cette étude a été réalisée grâce à la méthodologie de recherche expérimentale qui permet une optimisation du choix des essais et de celui de leur enchaînement au cours de l'expérimentation.

Dans les conditions opératoires optimales de minéralisation ainsi obtenues, nous avons étudié l'oxydation de deux autres colorants: l'Acide Orange 7 (AO 7) et l'Indigo Carmine (IC). Par ailleurs, nous avons déterminé les constantes de vitesse apparentes et absolues des trois colorants étudiés (OD 61, AO 7, IC).

Dans une seconde partie, étant donné que la minéralisation de ces composés organiques par le procédé électro-Fenton passe par de nombreux intermédiaires réactionnels, nous avons essayé d'identifier, de suivre et de quantifier les produits intermédiaires aliphatiques ainsi que les ions inorganiques générés en fin de traitement de ces trois colorants. Quant aux produits aromatiques qui se révèlent quelque fois beaucoup plus toxiques que la molécule mère, nous avons pris comme exemple l'AO 7 pour identifier et quantifier ses intermédiaires aromatiques. Cette étude nous a permis de proposer un mécanisme de minéralisation pour l'AO 7 par le réactif de Fenton généré électrochimiquement. Cette partie a été complétée par le suivi de la toxicité des trois colorants au cours de leur électrolyse par le procédé électro-Fenton.

IV-2. ÉTUDE DES PARAMÈTRES INFLUENTS L'OXYDATION DE L'OD 61

IV-2-1. EFFET DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR

Des études récentes [5,78] ont montré que le procédé électro-Fenton est favorisé pour des conditions opératoires bien définies à savoir : milieu acide au voisinage de $\text{pH} =$

3, température du milieu réactionnel, nature et concentration de l'électrolyte support ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Nous avons ainsi étudié dans cette partie l'influence de la concentration du catalyseur Fe^{2+} sur la cinétique de minéralisation de l'OD 61. Des solutions aqueuses de 1 mM d'OD 61 ont été électrolysées à température ambiante, pH 3, intensité de courant de 100 mA et concentration en catalyseur variant de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-1.

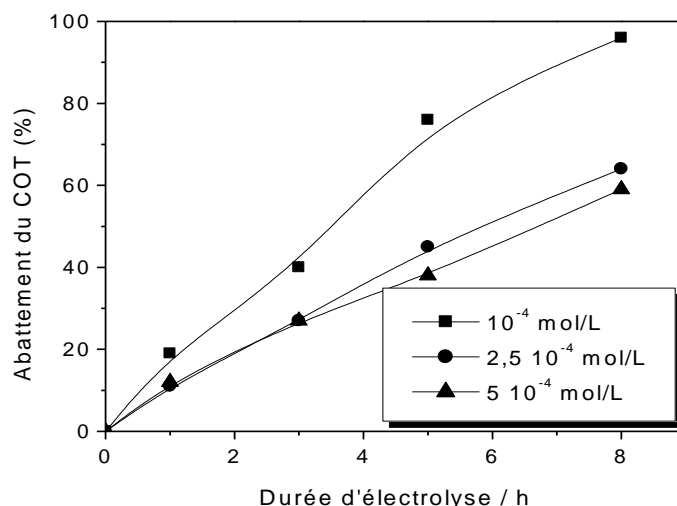
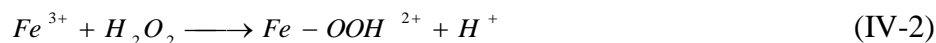


Figure IV -1 : Influence de la concentration de Fe^{2+} en tant que catalyseur lors de la minéralisation de l'OD 61 par le procédé électro-Fenton.
 $V = 0,5 \text{ L}$, $I = 100 \text{ mA}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Cette figure montre que la cinétique de minéralisation de l'OD 61 varie en fonction de la concentration initiale du fer ferreux. Plus la concentration en catalyseur est faible, plus la minéralisation est rapide. La minéralisation de ce colorant est ainsi plus efficace à $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ qu'à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [74,113,125,186]. En effet, la diminution de la vitesse de dégradation l'OD 61 lors de l'augmentation du catalyseur peut s'expliquer par la présence de réaction parasite consommant les radicaux hydroxyles :



D'autres part, les ions Fe^{3+} ainsi formés peuvent réagir avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , ce qui diminue l'efficacité de minéralisation [187] :



Ainsi, la concentration initiale de Fe^{2+} est un paramètre très important dans le procédé électro-Fenton. Dans tout ce qui suit, la concentration du catalyseur Fe^{2+} est fixée à $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

IV-2-2. EFFET DES AUTRES PARAMÈTRES SUR LA CINÉTIQUE DE DISPARITION DE L'OD 61

Nous avons étudié, dans cette partie, l'influence de trois facteurs à savoir : le temps d'électrolyse (U_1), l'intensité du courant (U_2) et la concentration du colorant (U_3) sur la cinétique de disparition de l'OD 61. Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale moyennant les plans factoriels complets [188,189]. En effet, les plans factoriels complets à deux niveaux (minimum (-1) et maximum (+1)) sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Ces plans permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs, leurs interactions 2 à 2, 3 à 3, etc., jusqu'à l'interaction générale entre k facteurs.

Pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées dans un plan factoriel 2^k (pour 3 variables), nous utilisons le modèle mathématique suivant :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (\text{IV-4})$$

Avec: Y : réponse expérimentale;
 X_i : variables codées (-1 ou +1) ;
 b_i : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y;
 b_{ij} : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y.

La réponse étudiée dans notre étude est la constante cinétique apparente (k_{app}) de la réaction d'oxydation de l'OD 61 par les radicaux hydroxyles. Elle est calculée en faisant l'hypothèse que la cinétique de réaction des radicaux hydroxyles est de pseudo premier ordre. En se basant sur les résultats d'un travail ultérieur [5], les coefficients du modèle mathématique sont calculés dans le domaine expérimental représenté dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Domaine expérimental pour l'étude de la disparition de l'OD 61.

Variables codées (X_i)	Facteurs (U_i)	Unité	Domaine expérimental	
			Niveau inférieur	Niveau supérieur
X_1	U_1 : Temps d'électrolyse (T)	min	30	60
X_2	U_2 : Intensité du courant (I)	mA	30	60
X_3	U_3 : Concentration (C)	$10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	0,05	0,20

Le plan d'expérience et les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.

Expérience N°	Matrice d'expérience			Plan d'expérience			Résultats, Y $k_{app} (\text{min}^{-1})$
	X_1	X_2	X_3	U_1	U_2	U_3	
1	-1	-1	-1	30	30	0,05	0,152
2	+1	-1	-1	60	30	0,05	0,188
3	-1	+1	-1	30	60	0,05	0,304
4	+1	+1	-1	60	60	0,05	0,377
5	-1	-1	+1	30	30	0,20	0,084
6	+1	-1	+1	60	30	0,20	0,076
7	-1	+1	+1	30	60	0,20	0,124
8	+1	+1	+1	60	60	0,20	0,102

D'après les résultats obtenus, l'équation du modèle est déterminée à l'aide du logiciel NEMROD [190]:

$$Y = 0,176 + 0,010 X_1 + 0,051 X_2 - 0,079 X_3 + 0,003 X_1 X_2 - 0,017 X_1 X_3 - 0,034 X_2 X_3 - 0,006 X_1 X_2 X_3 \quad (\text{IV-5})$$

La figure IV-2 montre les effets et les interactions des différents facteurs étudiés.

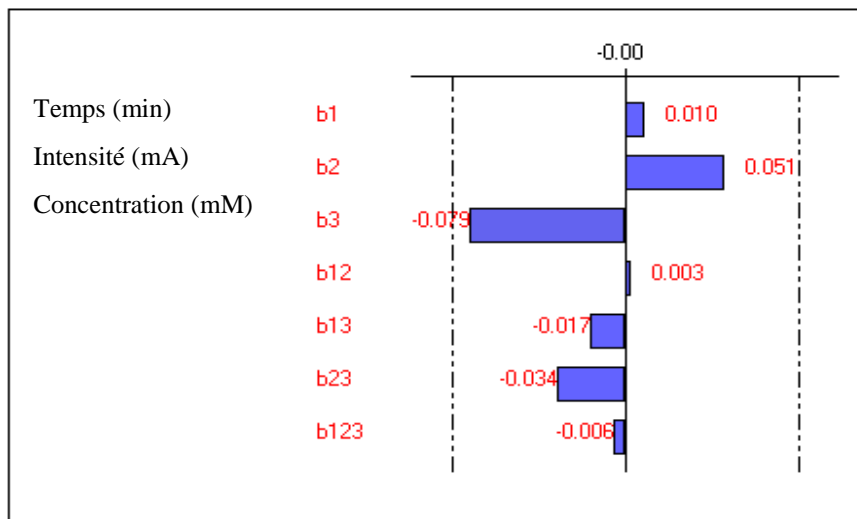


Figure IV-2 : Analyse graphique de l'effet de : temps d'électrolyse, intensité du courant et concentration du substrat.

L'analyse graphique de cette figure montre que :

- la concentration du colorant est très influente sur la durée de traitement de l'OD 61, son effet est négatif. Une augmentation de la concentration se traduit par une augmentation de la durée d'électrolyse;
- l'intensité du courant d'électrolyse est le deuxième facteur le plus important sur la vitesse de disparition du colorant. Son effet est positif. Ainsi, l'augmentation de l'intensité accélère la vitesse de la réaction d'oxydation;
- le temps d'électrolyse présente un effet négligeable sur la vitesse de la réaction;
- il existe une forte interaction X_2X_3 entre la concentration et l'intensité du courant (0,034). Ainsi, l'effet de l'intensité du courant (X_2) dépend de la concentration choisie du colorant (X_3) dans le domaine expérimental et vice versa. Cette interaction a un effet négatif sur la réponse étudiée k_{app} .

Nous constatons que la concentration du colorant et l'intensité du courant imposé sont les facteurs qui ont plus d'influence sur l'oxydation électrochimique de l'OD 61 dans le domaine expérimental choisi.

Pour mieux interpréter ces résultats, nous avons eu recours à l'analyse de Pareto [191] qui permet de calculer le pourcentage d'effet de chaque facteur sur la réponse étudiée, selon la relation suivante :

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \times 100 \quad (i \neq 0) \quad (\text{IV-6})$$

Les résultats obtenus sont représentés par la figure IV-3.

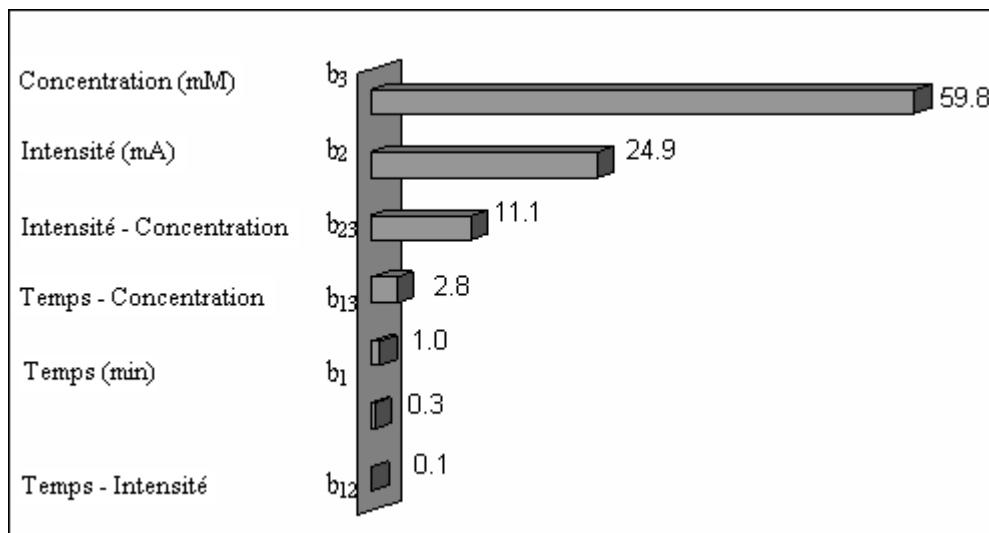


Figure IV-3 : Analyse graphique de Pareto.

L'analyse graphique de cette figure montre que la concentration du colorant et l'intensité d'électrolyse sont les facteurs les plus déterminants sur la vitesse de disparition de l'OD 61, leur effet est de 85 % sur la réponse étudiée. En outre, l'interaction entre ces deux facteurs est la plus importante. Ainsi, ces deux facteurs ainsi que leur interaction apportent plus que 90% sur la réponse. Cependant, le temps d'électrolyse et les autres interactions ont un effet négligeable, ils ne représentent que les 10 % de la réponse étudiée.

A la lumière de ces résultats et ces constatations, nous avons conclu qu'il vaut mieux travailler avec la concentration la plus faible ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) et l'intensité la plus élevée (60 mA) dans le domaine expérimental choisi afin d'augmenter la vitesse de disparition du colorant. Ces résultats sont conformes à d'autres travaux s'intéressant à la dégradation de composés organiques persistants par le procédé électro-Fenton [5,78] où ils déduisent que la dégradation du polluant organique est d'autant plus efficace et rapide que la concentration est faible et l'intensité du courant est élevée.

IV-3. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DISPARITION

IV-3-1. CINÉTIQUE DE DISPARITION DE L'OD 61

Sous nos conditions expérimentales ainsi déterminées ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, intensité de courant = 60 mA), l'évolution d'une solution aqueuse d'OD 61 au cours de l'électrolyse a été suivie qualitativement et quantitativement par spectroscopie UV-visible.

La figure suivante présente l'évolution chimique de la solution d'OD 61 lors du traitement par le procédé électro-Fenton.

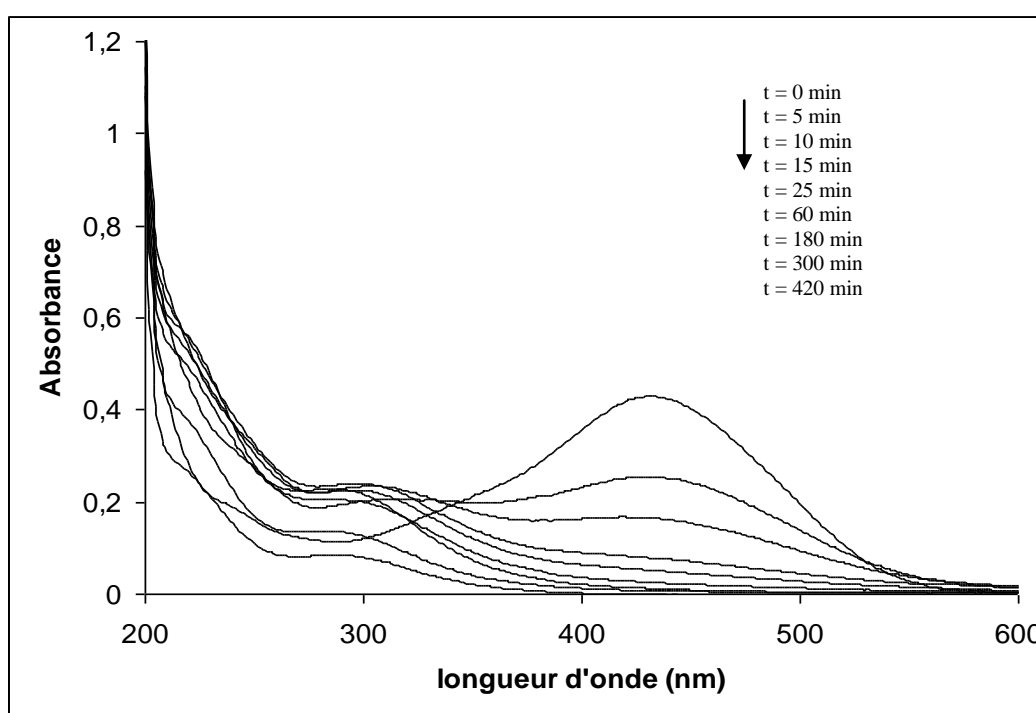


Figure IV-4 : Spectre UV-Visible de l'OD 61 lors du traitement par procédé électro-Fenton.

$$[\text{OD 61}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}, I = 60 \text{ mA}, [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, V = 0,5 \text{ L}.$$

Cette figure montre que la disparition de ce colorant par le procédé électro-Fenton est rapide. Le pic d'absorbance à $\lambda = 420 \text{ nm}$ diminue progressivement puis disparaît complètement au bout de 25 min. La diminution significative de ce pic peut être assimilée à la coupure de la liaison $-\text{N} = \text{N}-$, site le plus actif pour l'attaque oxydante des radicaux hydroxyles.

Par ailleurs, le spectre UV montre que la disparition du colorant de départ suite à l'action oxydante des radicaux hydroxyles est accompagnée par la formation de composés intermédiaires aromatiques qui absorbent vers 220 et 280 nm (Fig.IV-4). Ces derniers subissent à leur tour l'action dégradante des radicaux hydroxyles.

Après avoir pu déterminer les conditions chromatographiques de CLHP, la disparition de l'OD 61 et sa décoloration ont été suivies par CLHP et UV-Visible, respectivement. L'évolution en fonction du temps d'électrolyse de l'OD 61 au cours du traitement par le procédé électro-Fenton, est présentée sur la figure IV-5. Cette figure montre que la disparition de l'OD 61 est beaucoup plus rapide que sa décoloration, ce qui suggère la présence d'autres molécules intermédiaires colorées [192]. En effet, l'OD 61 a totalement disparu après 8 min d'électrolyse (courbe CLHP-UV).

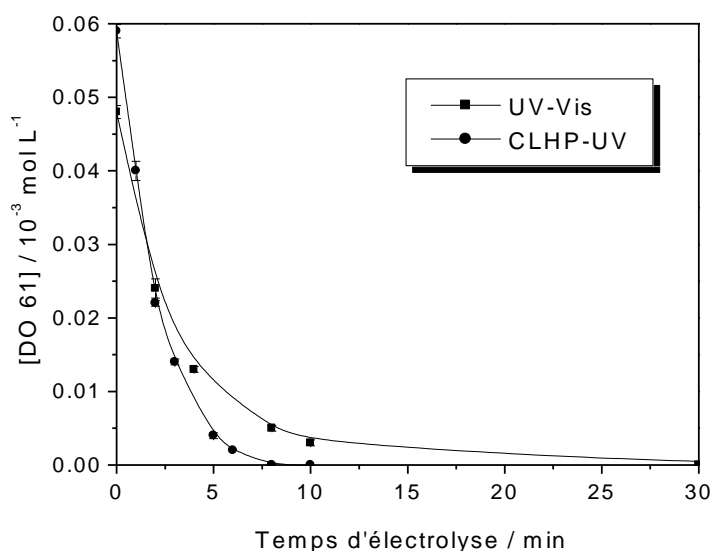


Figure IV-5 : Cinétique de disparition de l'OD 61 lors du traitement par procédé électro-Fenton. Analyse par UV-Visible et CLHP-UV.

$$[\text{OD 61}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}, I = 60 \text{ mA}, [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, \\ V = 0,5 \text{ L}.$$

IV-3-2. CINÉTIQUE DE DISPARITION DE L'AO 7 ET DE L'IC

Dans les mêmes conditions opératoires définies précédemment ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 60 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), nous avons étudié l'action oxydante des radicaux hydroxyles sur deux autres colorants appartenant à deux familles différentes : l'AO 7 et l'IC. L'analyse CLHP (dans les conditions chromatographiques exposées dans le chapitre

II) des solutions traitées a permis de suivre la cinétique de disparition de ces colorants. Un exemple de suivi chromatographique de l'AO 7 est représenté sur la figure IV-6. Comme le montre cette figure, le pic de l'AO 7 ($t_r = 6,8$ min) diminue progressivement au cours de l'électrolyse, puis disparaît totalement après 10 min de traitement. Cette dégradation est accompagnée par l'apparition d'autres produits intermédiaires que nous avons identifiés qualitativement et quantitativement dans la section IV-3-6.

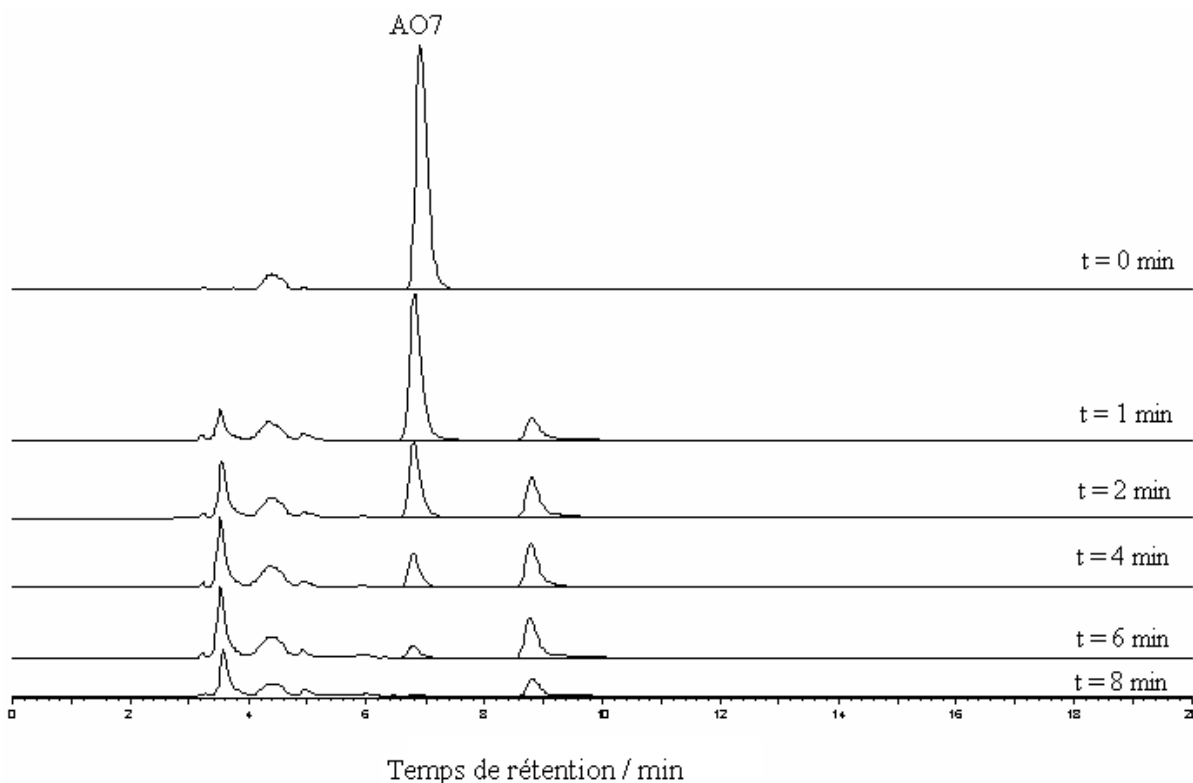


Figure IV-6 : Suivi par CLHP des échantillons d'oxydation d'une solution aqueuse d'AO 7 par procédé électro-Fenton.

$[AO\ 7] = 5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, $I = 60$ mA, $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$ mol L⁻¹, $[Na_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, $V = 0,5$ L.

Les courbes de cinétique de disparition lors de traitement électro-Fenton de l'AO 7 et l'IC (Fig. IV-7) montrent que la concentration initiale des colorants diminue de manière exponentielle au cours de l'électrolyse impliquant une cinétique de pseudo-premier ordre. Par ailleurs, les trois colorants ainsi étudiés (OD 61, AO 7 et IC) présentent des comportements cinétiques similaires (Fig. IV-5 et Fig. IV-7). Dans les mêmes conditions opératoires, la disparition de l'OD 61, l'AO 7 et de l'IC est complète après 8 min, 9 min et 15 min de traitement, respectivement.

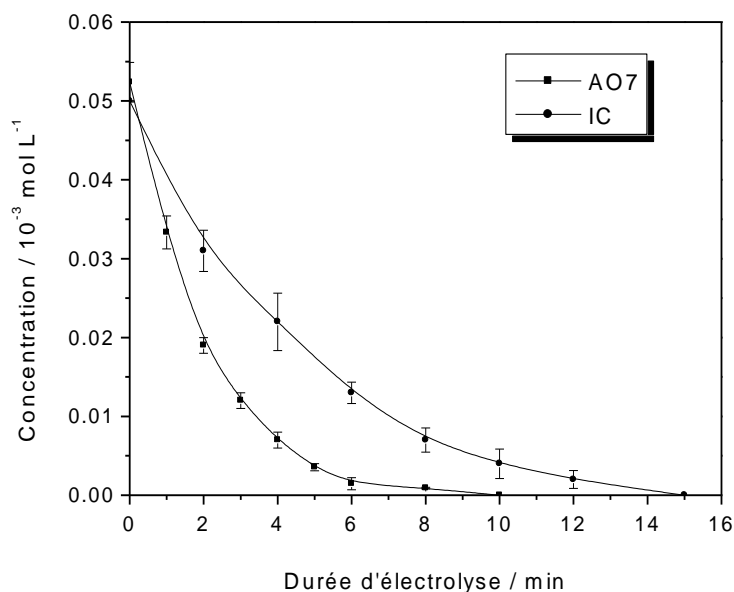
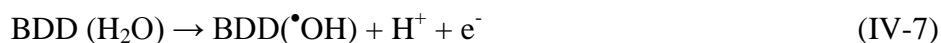


Figure IV-7 : Cinétique de disparition de l'AO 7 et l'IC lors du traitement par procédé électro-Fenton.

[Colorant] = $5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, $I = 60$ mA, $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$ mol L⁻¹, $[Na_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, $V = 0,500$ L.

IV-3-3. CINÉTIQUE DE DISPARITION DE L'AO7 SUR UNE ÉLECTRODE DE Pt ET BDD

Dans cette partie, nous avons essayé d'étudier la cinétique de disparition de l'AO 7 sur une électrode de BDD. La figure IV-8 représente la cinétique de disparition de l'AO 7 avec une électrode de Pt et BDD comme anode. Cette figure montre que la disparition du colorant lors du procédé électro-Fenton est beaucoup plus rapide avec une anode de BDD qu'avec une anode Pt. La disparition de l'AO7 est totale après seulement 6 min dans le cas de l'anode de BDD. Ce phénomène est dû au fort pouvoir oxydant de ce type d'électrode qui favorise la génération des radicaux hydroxyles adsorbés à sa surface par oxydation de l'eau [193-196]:



Ainsi, l'utilisation de cette électrode dans le procédé électro-Fenton permet la production d'une quantité supplémentaire des radicaux hydroxyles qui s'ajoutent à ceux produits par la réaction de Fenton en milieu homogène.

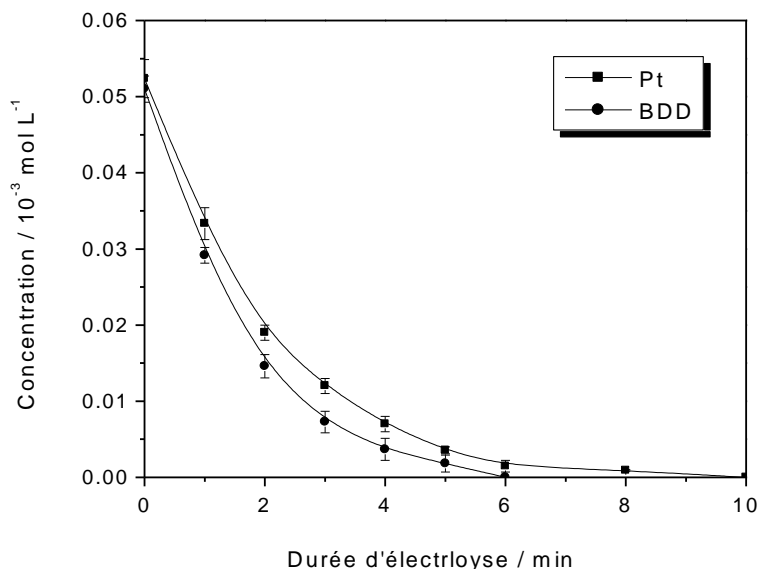


Figure IV-8 : Cinétique de disparition de l'AO 7 lors du traitement par procédé électro-Fenton avec une électrode de Pt et BDD.

[AO 7] = 5 10⁻⁵ mol L⁻¹, I = 60 mA, [Fe²⁺] = 10⁻⁴ mol L⁻¹, [Na₂SO₄] = 5 10⁻² mol L⁻¹,
V = 0,5 L.

IV-3-4. DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE ABSOLUES ET APPARENTES

Les radicaux hydroxyles sont des réactifs non sélectifs et extrêmement réactifs sur les composés organiques et sont, par conséquent non accumulatifs dans le milieu, puisqu'ils sont de très courte durée de vie (de l'ordre de quelques nanosecondes [197]). Ainsi, l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la concentration des radicaux hydroxyles et la réaction d'hydroxylation des colorants peut être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.



$$V = - \frac{d[\text{colorant}]}{dt} = k_{\text{abs}(\text{colorant})} [\text{colorant}] [\text{HO} \bullet] = k_{\text{app}(\text{colorant})} [\text{colorant}] \quad (\text{IV-8})$$

Avec $k_{\text{app}(\text{colorant})} = k_{\text{abs}(\text{colorant})} [\text{HO} \bullet]$

L'intégration de l'équation IV-8 donne :

$$\text{Ln} \frac{[\text{colorant}]_0}{[\text{colorant}]_t} = k_{\text{app}(\text{colorant})} t \quad (\text{IV-9})$$

Ainsi, le graphe $\text{Ln} \frac{[\text{colorant}]_0}{[\text{colorant}]_t} = f(t)$ permet de déterminer les constantes de vitesse apparentes de la réaction d'oxydation du colorant par les radicaux hydroxyles (Fig. IV-9).

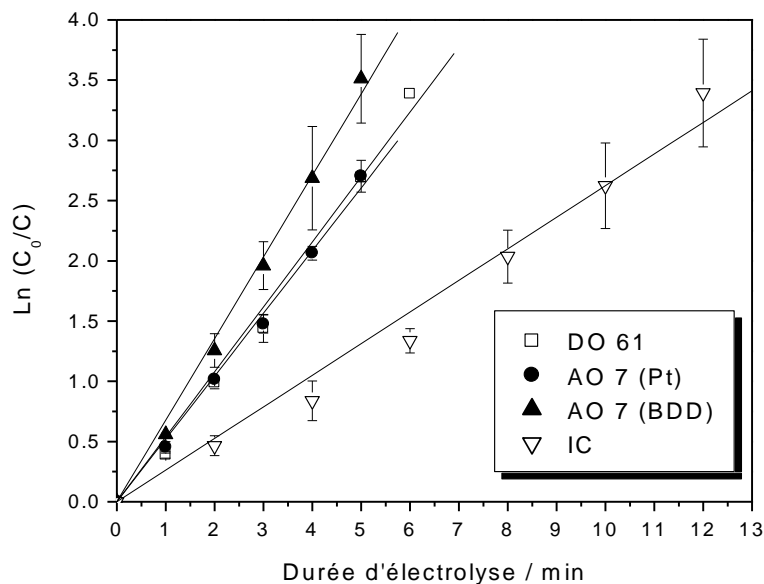


Figure IV-9 : Détermination des constantes de vitesse apparentes de la réaction des colorants étudiés (OD 61, AO 7 et IC) avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé électro-Fenton.

$$[\text{Colorant}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}, I = 60 \text{ mA}, [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, V = 0,5 \text{ L}.$$

Quant aux constantes absolues, elles sont déterminées par la méthode de cinétique compétitive entre le colorant étudié et un composé de référence (compétiteur) de constante cinétique absolue connue. Dans ce travail, les constantes cinétiques absolues des trois colorants étudiés ont été déterminées par compétition avec la benzophénone (BPh) pris comme composé de référence et dont la constante cinétique absolue avec les radicaux hydroxyles est de : $k_{BPh} = 8,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ [34]. On suppose que les radicaux hydroxyles ne réagissent qu'avec le composé organique et le compétiteur dans la solution. La constante cinétique absolue est ainsi déduite à partir de la relation :

$$\frac{\text{Ln} \frac{[\text{colorant}]_0}{[\text{colorant}]_t}}{\text{Ln} \frac{[\text{BPh}]_0}{[\text{BPh}]_t}} = \frac{k_{\text{abs colorant}}}{k_{\text{BPh}}} \quad (\text{IV-10})$$

En effet, le graphe $\text{Ln} \frac{[\text{colorant}]_0}{[\text{colorant}]_t} = f\left(\frac{[\text{BPh}]_0}{[\text{BPh}]_t}\right)$ est une droite de pente $\frac{k_{\text{abs colorant}}}{k_{\text{BPh}}}$, où k_{BPh}

est connue et par conséquent, on détermine $k_{\text{abs colorant}}$. La figure IV-10 présente l'exemple de l'OD 61.

Ainsi, pour chaque colorant étudié, un mélange équimolaire ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) d'une solution de benzophénone et du colorant en question dans un volume de 0,5 L est électrolysé et leurs concentrations relatives sont mesurées par CLHP au début d'électrolyse, pour pouvoir négliger la concentration des métabolites formés en cours de traitement par rapport à la molécule initiale, et par conséquent, pour pouvoir considérer que les radicaux hydroxyles ne réagissent qu'avec le colorant en question.

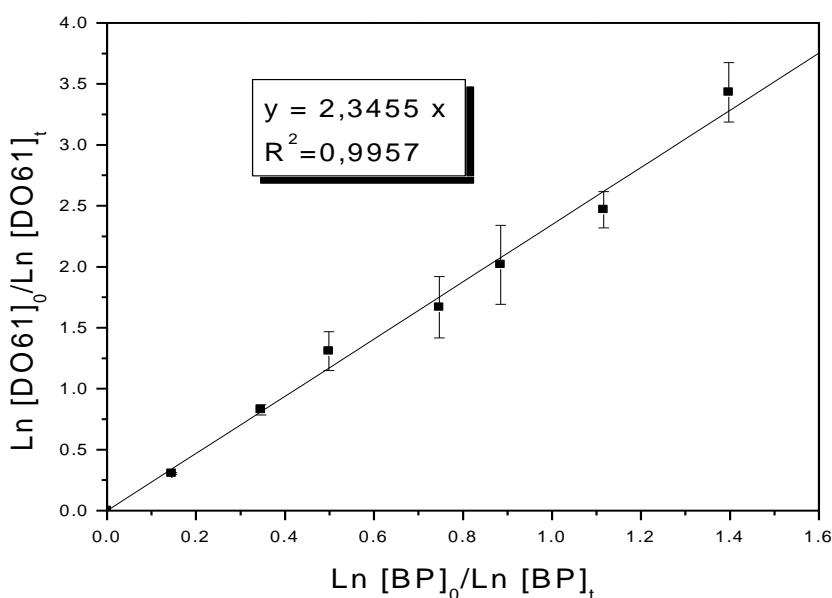


Figure IV-10 : Détermination de la constante de vitesse absolue de l'OD 61 avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé électro-Fenton.

$[\text{OD 61}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{BP}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 60 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 0,5 \text{ L}$.

Le même calcul a été fait pour l'AO 7 et l'IC dans les conditions opératoires identiques. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-3. Pour l'AO 7, les calculs des constantes cinétiques apparentes et absolues ont été faits par rapport à une électrode de Pt et BDD.

Tableau IV-3 : Constantes de vitesse apparentes (k_{app}) et absolues (k_{abs}) pour la dégradation des colorants OD 61, AO 7 et IC par les radicaux hydroxyles produits par le procédé électro-Fenton en utilisant la méthode de cinétique de compétition avec la benzophénone ($k_{BPh} = 8,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$).

Composé	anode	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	$k_{abs} (\text{mol}^{-1} \text{ L}^{-1})$
OD 61		0,539	$(2,060 \pm 0,140) \times 10^{10}$
	Pt	0,514	
AO 7		0,674	$(1,095 \pm 0,042) \times 10^{10}$
	BDD		
IC		0,262	$(4,350 \pm 0,650) \times 10^9$

A partir de ce tableau, on peut déduire que :

- les constantes cinétiques apparentes dépendent des conditions opératoires appliquées (électrode utilisée, courant appliqué, concentration de colorant, etc.);
- les constantes de vitesse absolues des colorants sont de même ordre de grandeur des constantes de vitesse de l'hydroxylation des composés aromatiques avec radicaux hydroxyles reportées dans la littérature [34];
- les constantes de vitesse absolues de l'OD 61 et l'AO 7 sont très proches. Ceci peut être expliqué par le fait que ces deux colorants présentent des structures moléculaires similaires. La disparition de l'OD 61 par les radicaux hydroxyles s'avère la plus rapide vu que ce colorant présente la structure la plus simple parmi eux;
- la constante cinétique absolue de l'AO 7 est obtenue à partir de la moyenne des valeurs obtenues avec le système Pt/feutre de carbone ($1,07 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) et de BDD/feutre de carbone ($1,12 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Cette valeur moyenne est proche de celle déterminée dans un travail ultérieur [198]. Pour l'OD 61 et l'IC, nous n'avons pas trouvé dans la littérature des valeurs de constantes de vitesse absolues pour comparaison.

IV-3-5. IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES AROMATIQUES

La dégradation des composés organiques toxiques par des procédés d'oxydation peut engendrer des intermédiaires aromatiques qui peuvent être plus toxiques que la

molécule mère et par conséquent contribuent de nouveau à la pollution des eaux, des sols et posent de réels problèmes environnementaux. Ainsi, l'identification et le suivi de ces sous-produits de dégradation s'avèrent nécessaire. En outre, le suivi de la cinétique de formation et de disparition des intermédiaires réactionnels nous permet de mieux comprendre les voies de dégradation de la molécule mère et ainsi de pouvoir proposer un mécanisme réactionnel de minéralisation par les radicaux hydroxyles.

Dans cette partie, nous avons tenté d'identifier qualitativement et quantitativement les produits aromatiques générés lors de l'électrolyse de l'AO 7. Ainsi, une solution de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'AO 7 est électrolysée par le procédé électro-Fenton à courant constant de 60 mA. Les composés aromatiques sont séparés sur une colonne chromatographique en phase inverse C-18 en utilisant un gradient d'élution dont les compositions sont données au chapitre II. L'identification se fait par comparaison des temps de rétention et des spectres UV-visible avec ceux de composés standard et a été vérifiée par l'ajout interne des standard dans les solutions traitées. Les concentrations sont calculées à partir des courbes d'étalonnage préparées à partir des standard.

Les structures moléculaires des produits organiques détectés sont résumées dans le tableau IV-4 et leur évolution (apparition et disparition) au cours de l'électrolyse par procédé électro-Fenton, est représentée sur la figure IV-11.

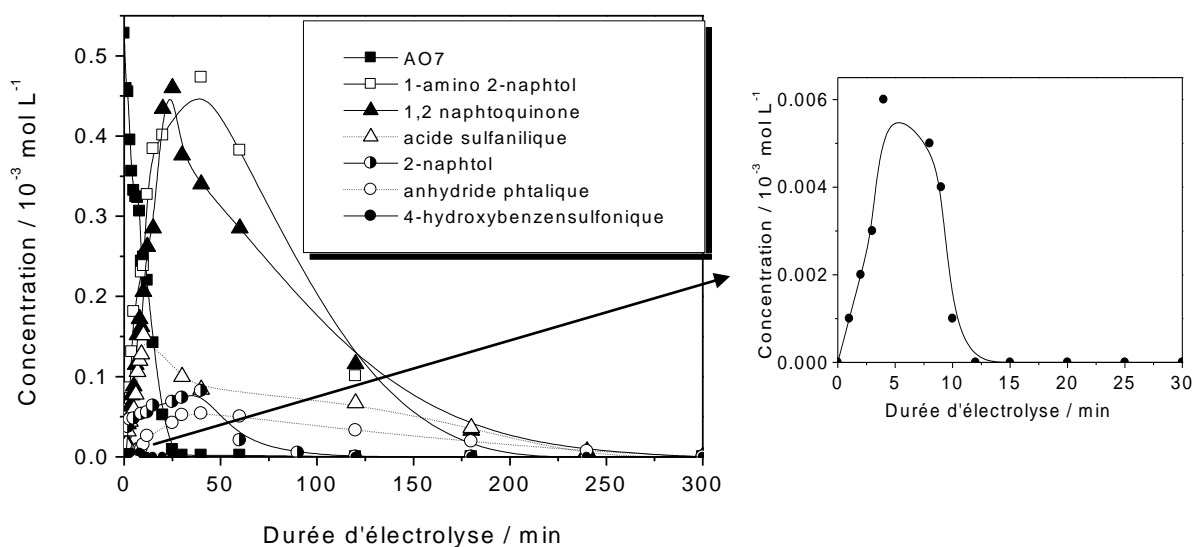
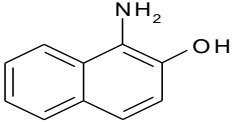
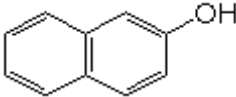
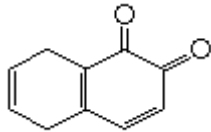
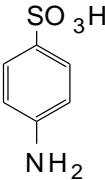
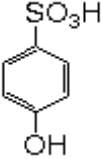
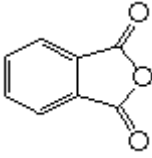


Figure IV-11 : Evolution de l'AO 7 et de ses intermédiaires aromatiques lors de l'électrolyse par procédé électro-Fenton.

$[\text{Colorant}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 60 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$,

$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 0,5 \text{ L}$.

Tableau IV-4 : Structures moléculaires des produits aromatiques générés lors de l'électrolyse par procédé électro-Fenton de l'AO 7.

Intermédiaires	Structure chimique
1-amino 2-naphtol	
2-naphtol	
1,2-naphtoquinone	
Acide sulfanilique	
Acide 4-hydroxybenzensulfonique	
Anhydride phthalique	

La figure IV-11 montre que la disparition de l'AO 7 est suivie simultanément par l'apparition d'autres produits, dès les premières minutes de traitement. L'AO 7 disparaît complètement après 60 min d'électrolyse dans les conditions opératoires considérées, alors que la dégradation totale des intermédiaires nécessite 300 min. Les produits majoritaires qui se forment au début de l'électrolyse avec une concentration importante sont le 1-amino 2-naphtol (provenant de la rupture de la liaison C-N), le 2-naphtol et le 1,2-naphtoquinone. Ces deux produits ont été aussi identifiés par Stylidi et *al.* [199,200] lors de la photodégradation de l'AO 7 en présence de TiO₂. L'apparition simultanée du 2-naphtol et du 1,2 naphtoquinone laisse présager ainsi la rupture de la liaison azoïque (-N=N-). Ces

deux suggestions ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche pour savoir si le clivage de la liaison azo implique la rupture de la liaison C-N ou N=N. Galindo et *al.* [201] et Bandara et *al.* [94] ont montré que l'attaque du carbone portant la liaison azo par les radicaux hydroxyles provoque la rupture de la liaison C-N et la génération de benzène. Par ailleurs, Özen et *al.* [202] ont montré que la rupture de la liaison C-N n'est favorisée que lorsque la molécule porte un groupement –OH en position ortho ou para, donnant lieu à des formes tautomères du colorant, tel est le cas de notre colorant AO 7. Cependant, Joseph et *al.* [203] ont plutôt privilégié la rupture de la liaison azo conduisant à la formation de nitrobenzène.

D'autre part, l'apparition de l'acide sulfanilique en début d'électrolyse en quantité importante, de l'acide 4-hydroxybenzenesulfonique et de l'anhydride phtalique avec une concentration plus faible, met en évidence plutôt la rupture de la liaison azoïque. L'hydroxylation successive de ces composés aromatiques aboutit à la rupture et à l'ouverture du cycle benzénique pour donner des composés aliphatiques (acides carboxyliques) que nous identifions dans ce qui suit.

IV-4. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION

L'analyse par spectroscopie UV-vis ne permet pas d'identifier les composés aliphatiques formés suite à la rupture du cycle aromatique. Il s'avère donc nécessaire d'effectuer la mesure du carbone organique total (COT) au cours du traitement par le procédé électro-Fenton pour pouvoir dire s'il y a minéralisation ou non de la molécule de départ. Ainsi, nous avons commencé dans cette partie par la détermination des conditions opératoires optimales de minéralisation sur l'exemple de l'OD 61, puis l'étude de la cinétique de minéralisation des trois colorants faisant l'objet de ce travail (OD 61, AO 7 et IC).

IV-4-1. OPTIMISATION DE LA MINÉRALISATION DE L'OD 61

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de trois paramètres à savoir : l'intensité du courant (U_1), la concentration du colorant (U_2) et le temps d'électrolyse (U_3) sur le taux d'abattement du COT au cours de l'électrolyse de l'OD 61 par le procédé électro-Fenton. Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale, selon l'approche de Doehlert [204] (ANNEXE 1). En effet, ces matrices sont les mailles d'un réseau de points distribués uniformément dans l'espace des variables codées (X_i).

Ces matrices d'expériences permettent d'estimer les coefficients d'un modèle mathématique polynômial du second degré, dont l'intérêt essentiel est de pouvoir prédire, en tout point du domaine expérimental (bornes et intérieur), les valeurs de la réponse Y. Les prévisions ainsi calculées doivent être aussi proches que possible des valeurs qui seraient obtenues par expérimentation. En d'autres termes, c'est la qualité globale du modèle qui importe ici et non l'influence individuelle des facteurs.

Les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés sont présentés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Domaine expérimental de minéralisation de l'OD 61.

Variables	Facteurs (U _j)	Unité	Domaine de variation	
			Limite inférieure	Limite supérieure
X ₁	U ₁ : Intensité	mA	100	300
X ₂	U ₂ : Concentration	10 ⁻³ mol L ⁻¹	0,05	1
X ₃	U ₃ : Temps	h	2	8

Pour traduire la variation de la réponse expérimentale étudiée, dans le domaine expérimental choisi, nous utilisons le modèle mathématique suivant :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad \text{IV-11)}$$

Avec :

Y : réponse expérimentale ;

b_i : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y ;

b_{ii} : estimation de l'effet du second ordre du facteur i pour la réponse Y ;

b_{ij} : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y.

Le calcul des coefficients du modèle se fait par la méthode des moindres carrées selon la formule :

$$B = (X^T X)^{-1} X^T R \quad \text{(IV-12)}$$

où: B : vecteur d'estimation des coefficients ;
 X : matrice du modèle ;
 X^T : matrice transposée de la matrice du modèle A ;
 R : vecteur des résultats expérimentaux.

Le passage des variables codées (X_i) aux variables naturelles (U_i) se fait selon la relation suivante [205] :

$$X_i = \left[\frac{U_i - U_{i,0}}{\Delta U_i} \right] \alpha \quad (\text{IV-13})$$

avec : $U_{i,0} = \frac{U_{i,\max} + U_{i,\min}}{2}$: valeur au centre du domaine expérimental,

$\Delta U_i = \frac{U_{i,\max} - U_{i,\min}}{2}$: pas de variation avec $U_{i,\max}$ et $U_{i,\min}$ les variables

naturelles maximales et minimales, respectivement,

α : variable codée maximale pour chaque facteur X_i .

Le nombre d'expériences pour une matrice de Doehlert pour un nombre de facteurs k est donné par : $N = k^2 + k + 1$, ainsi la matrice de Doehlert pour 3 facteurs est formée de 13 expériences reportées dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.

Expérience N°	Matrice d'expérience			Plan d'expérimentation			Résultats $\tau(\%)$
	X_1	X_2	X_3	U_1	U_2	U_3	
1	1,000	0,000	0,000	300	0,530	5	92
2	-1,000	0,000	0,000	100	0,530	5	84
3	0,500	0,866	0,000	250	1,000	5	83
4	-0,500	-0,866	0,000	150	0,050	5	74
5	0,500	-0,866	0,000	250	0,050	5	80
6	-0,500	0,866	0,000	150	1,000	5	80
7	0,500	0,287	0,816	250	0,690	8	95
8	-0,500	-0,287	-0,816	150	0,370	2	50
9	0,500	-0,287	-0,816	250	0,370	2	64
10	0,000	0,577	-0,816	200	0,850	2	51
11	-0,500	0,287	0,816	150	0,690	8	90
12	0,000	-0,577	0,816	200	0,210	8	91
13	0,000	0,000	0,000	200	0,530	5	93

Avec $\tau(\%)$ représentant le taux d'abattement du COT, qui est défini par la relation :

$$\tau(\%) = \frac{COT_{initial} - COT_{après\ traitement}}{COT_{initial}} \times 100 \quad (IV-14)$$

D'après les résultats trouvés, l'équation du modèle pour le taux d'abattement du COT est calculée en utilisant le logiciel NEMROD :

$$\begin{aligned} \tau(\%) = & \mathbf{91,3} + \mathbf{5,5} X_1 + \mathbf{1,3} X_2 + \mathbf{22,6} X_3 - \mathbf{3,3} X_1^2 - \mathbf{14,8} X_2^2 \\ & - \mathbf{22,1} X_3^2 - \mathbf{1,7} X_1X_2 - \mathbf{4,9} X_1X_3 - \mathbf{1,2} X_2X_3 \end{aligned} \quad (IV-15)$$

Les effets des différents facteurs ainsi que leurs interactions sont représentés dans la figure IV-12.

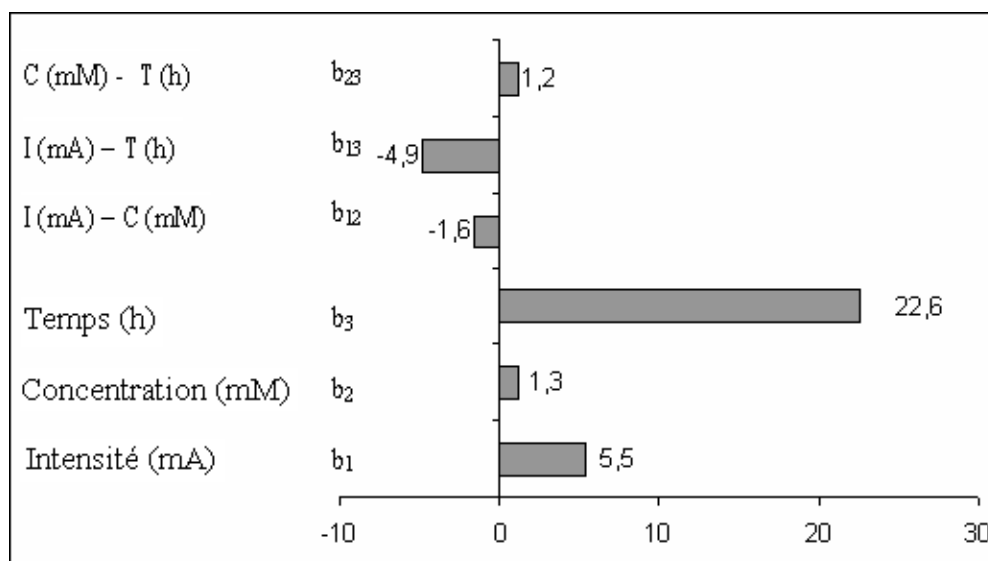


Figure IV-12 : Analyse graphique des effets: temps d'électrolyse, intensité du courant et concentration du colorant sur la minéralisation de l'OD 61.

L'analyse graphique de cette figure montre que :

- le temps d'électrolyse par le procédé électro-Fenton est très important pour la minéralisation du colorant. En outre, son effet est positif : toute augmentation du temps du traitement augmente le taux d'abattement du COT et par conséquent améliore la minéralisation.
- l'intensité du courant imposé a aussi un effet positif sur la minéralisation du colorant mais de degré plus faible. Une augmentation de l'intensité favorise généralement la minéralisation du colorant.
- la concentration du colorant est d'effet plus ou moins faible sur la minéralisation du colorant dans le domaine expérimental étudié.

Nous constatons que le temps d'électrolyse est le facteur qui a plus d'influence sur l'oxydation de l'OD 61 par le procédé électro-Fenton dans le domaine expérimental choisi. Par ailleurs, nous avons tracé dans les figures IV-13, IV-14 et IV-15 les courbes de surfaces de réponse et les courbes d'isoreponses qui donnent la variation de chaque réponse

en fonction de la concentration du colorant, l'intensité du courant et du temps d'électrolyse.

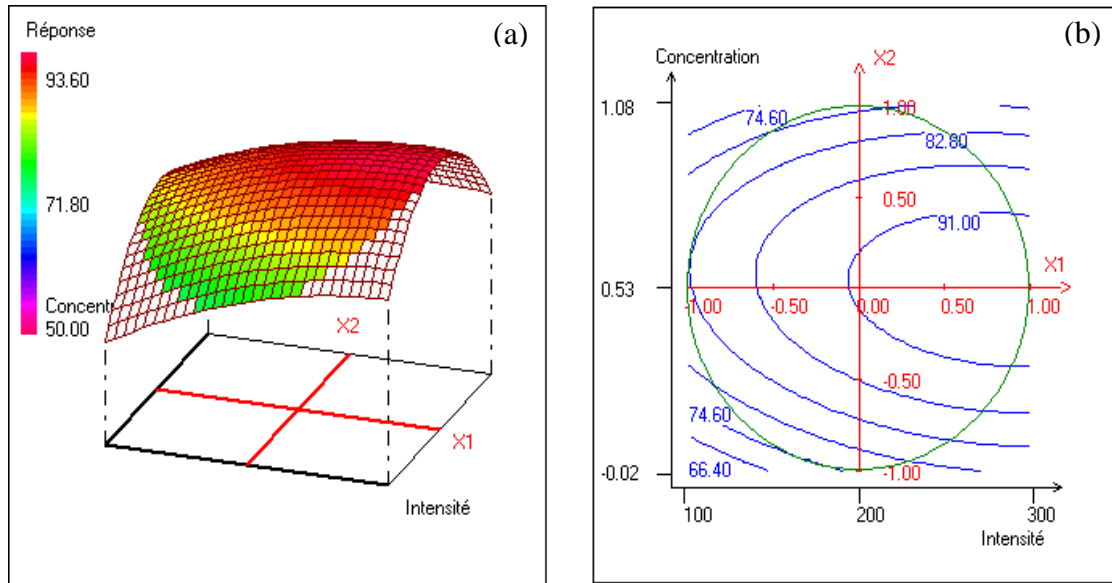


Figure IV-13: (a) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration de l'OD 61 et de l'intensité du courant; (b) Courbes isoréponses du taux d'abattement du COT dans le plan (C, I).

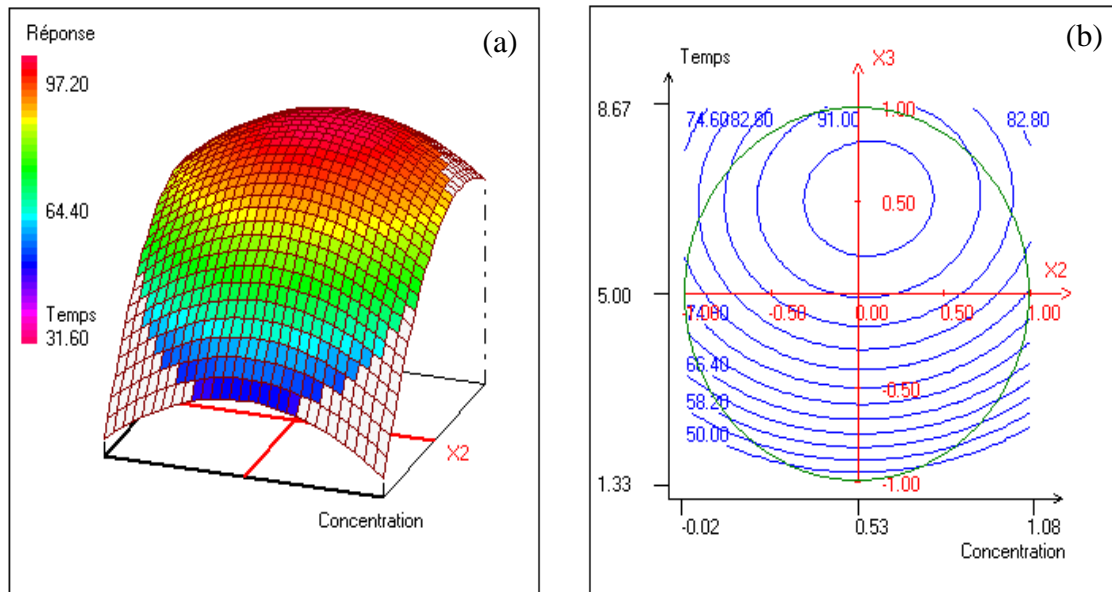


Figure IV-14: (a) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration de l'OD 61 et du temps d'électrolyse ; (b) Courbes isoréponses du taux d'abattement du COT dans le plan (C, T).

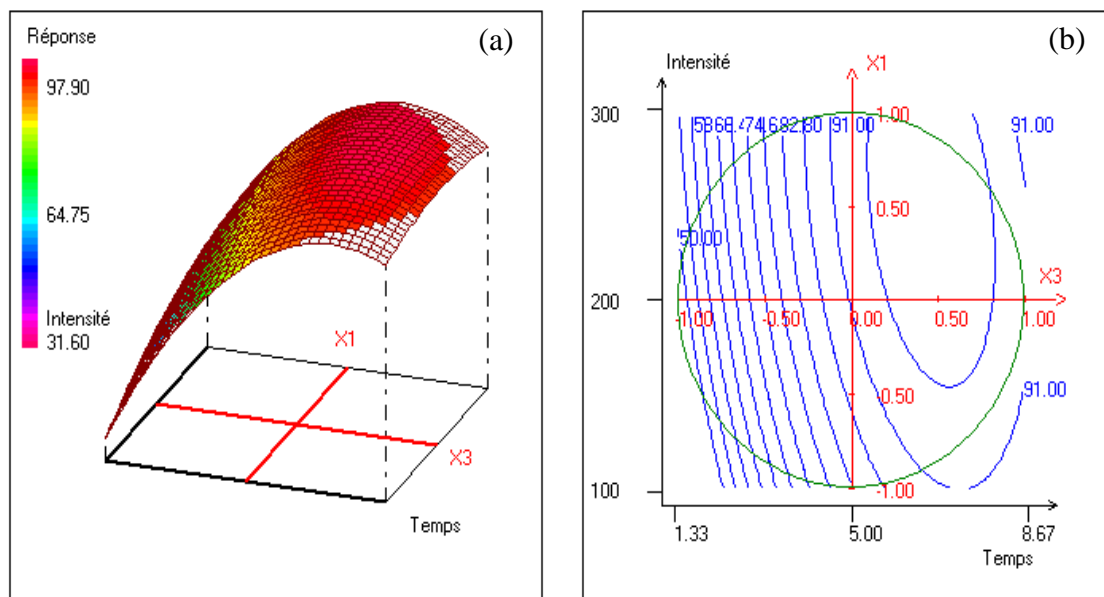


Figure IV-15: (a) Variation du taux d'abattement du COT en fonction du temps d'électrolyse et de l'intensité; (b) Courbes isoréponses du taux d'abattement du COT dans le plan (I, T).

L'analyse graphique de ces figures confirme le résultat précédent. En effet, on constate que :

- l'augmentation du temps d'électrolyse favorise l'augmentation du taux d'abattement du COT. Toutefois, les meilleurs abattements de la minéralisation sont obtenus pour une électrolyse autour du centre du domaine expérimental choisi. Ainsi, nous avons choisi de fixer le temps aux alentours du centre du domaine ;
- l'augmentation de la concentration du colorant diminue le taux d'abattement du COT et par suite l'efficacité de la minéralisation de l'OD 61. La réponse maximale est obtenue pour une concentration comprise entre $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La concentration est alors fixée au centre du domaine, à savoir $0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;
- le taux d'abattement de la minéralisation s'améliore en augmentant l'intensité, il est maximal dans le domaine variant de 200 à 300 mA, mais il s'atténue au-delà de 300 mA. Ceci peut être expliqué par la réduction cathodique du peroxyde d'hydrogène à des intensités élevées, selon l'équation IV-16 :



Guivarch [5] a aussi mis en évidence l'avantage d'un courant faible sur le taux de minéralisation d'une solution de Vert Malachite traitée par le procédé électro-Fenton par réduction de surconsommation énergétique inutile.

Compte tenu des résultats obtenus et afin de déterminer les conditions opératoires optimales, une solution d'OD 61 à une concentration de $0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a été électrolysée par le procédé électro-Fenton avec une intensité de courant imposé de 250 mA pendant 6 h a permis d'obtenir une minéralisation presque totale, l'abattement du carbone organique total étant de 98%.

IV-4-2. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DES COLORANTS : OD 61, AO 7 ET IC

Sous nos conditions opératoires ainsi déterminées ($C = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 250 \text{ mA}$) [140], le suivi du COT au cours de l'électrolyse des trois colorants (DO 61, AO 7 et IC) et de leur mélange a été effectué. En effet, la mesure du COT est un bon indicateur de l'efficacité d'un AOP puisqu'elle informe sur le degré de minéralisation de la solution traitée. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV-16 et IV-17.

Ces deux figures montrent que la variation du COT, aussi bien pour les trois colorants électrolysés séparément que pour leur mélange, suit une décroissance exponentielle au cours du temps, ce qui laisse présager une cinétique de premier ordre. Par ailleurs, la minéralisation suit une cinétique en deux étapes, la seconde étant plus lente que la première. Le taux de minéralisation est de l'ordre de 92% pour l'OD 61, 89% pour l'AO 7 et de 61% pour l'IC pour une durée d'électrolyse de 5 h. L'IC s'avère ainsi le colorant le plus difficile à minéraliser parmi les 3 étudiés ; même après 9 h d'électrolyse, le taux d'abattement du COT ne présente que 88% du COT initial. Par ailleurs, la courbe de cinétique de minéralisation d'une solution formée par un mélange des trois colorants présente la même allure que celle de l'IC. Le taux de minéralisation est de 45% après 5 h de traitement mais il atteint 94% après de 9 h d'électrolyse.

Compte tenu de ces résultats, on peut dire que le procédé électro-Fenton est efficace pour la dégradation des colorants de textile. En effet, même s'il reste encore de la matière organique à la fin du traitement, cette dernière existe sous forme d'acides carboxyliques qui sont biodégradables et non toxiques, comme on va le confirmer dans les paragraphes suivants (IV-4-3 et IV-4-5).

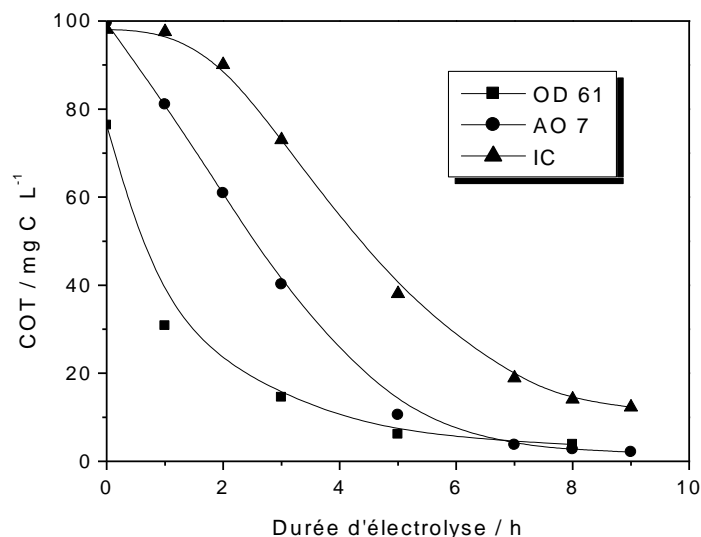


Figure IV-16 : Evolution du COT en fonction du temps lors du traitement par procédé électro-Fenton des trois colorants.

[Colorant] = $0,53 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, I = 250 mA, [Fe²⁺] = 10^{-4} mol L⁻¹, [Na₂SO₄] = $5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, V = 0,5 L.

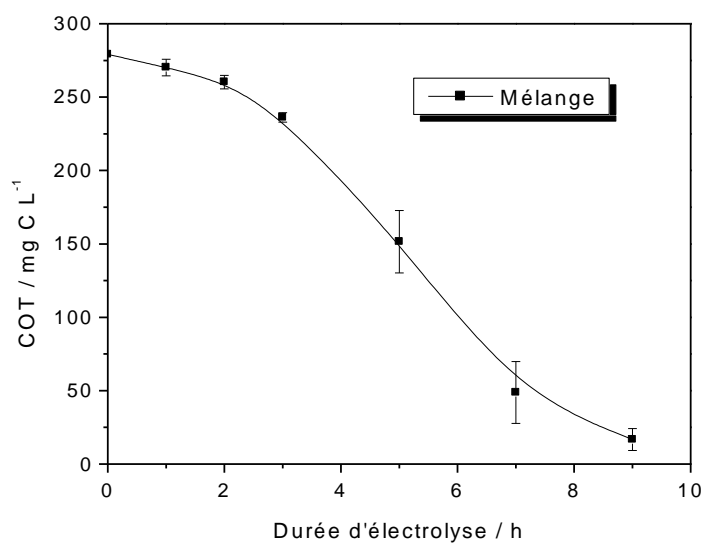


Figure IV-17 : Abattement du COT en fonction du temps lors du traitement par procédé électro-Fenton d'un mélange des colorants OD 61, AO 7 et IC.

[Colorant] = $0,53 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, I = 250 mA, [Fe²⁺] = 10^{-4} mol L⁻¹, [Na₂SO₄] = $5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, V = 0,5 L.

On constate que la vitesse de minéralisation est rapide au début du traitement, puis elle s'atténue. En effet, au début du traitement, le colorant et ses dérivés aromatiques sont

facilement oxydés par les radicaux hydroxyles pour donner des composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent bien à l'oxydation vis-à-vis des radicaux hydroxyles. D'autre part, ce ralentissement peut être dû à la formation de complexes ferro- et/ou ferri- avec ces acides qui sont stables. Ces hypothèses ont été également reportées par Brillas et *al.* [115,130,206,207,] et Oturan et *al.* [78,126,208,209] en étudiant la dégradation de différents polluants organiques par procédé électro-Fenton.

IV-4-3. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DE L'AO 7 SUR UNE ÉLECTRODE DE Pt ET BDD

L'étude de la cinétique de minéralisation de l'AO 7 a été aussi étudiée sur une électrode de BDD dans les mêmes conditions opératoires ($[AO\ 7] = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $I = 250 \text{ mA}$). La figure IV-18 présente l'allure de la courbe obtenue comparée avec celle obtenue dans le cas d'une anode en Pt.

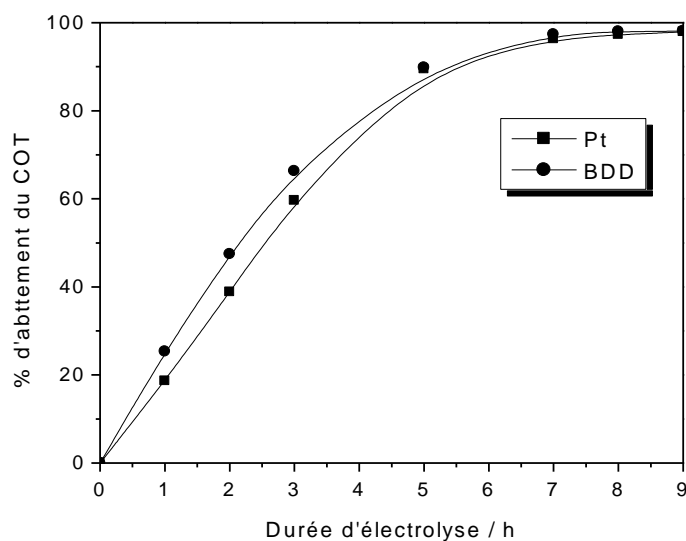


Figure IV-18 : Abatement du COT en fonction du temps lors du traitement par le procédé électro-Fenton d'une solution d'AO 7 avec une anode de Pt et de BDD. $[AO\ 7] = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 250 \text{ mA}$, $[Fe^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[Na_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 0,5 \text{ L}$.

Cette figure montre que l'utilisation d'une anode de BDD au lieu d'une anode de platine lors du traitement d'une solution d'AO 7 par le procédé électro-Fenton accélère légèrement la vitesse de minéralisation au début du traitement. En effet, dans ce cas les

radicaux hydroxyles, sont formés aussi bien dans le milieu par la réaction de Fenton (I-23) qu'à la surface de l'anode ayant une haute surtension d'oxygène (réaction IV-7). Ce résultat est confirmé par une étude de la dégradation de deux herbicides par procédé électro-Fenton avec une anode BDD [132] et par d'autres travaux de recherche où il a été prouvé que l'utilisation de ces électrodes conduit à une minéralisation complète de différents composés aromatiques et des acides carboxyliques en milieux aqueux par l'oxydation anodique avec une anode de BDD [210-212].

IV-4-4. IDENTIFICATION ET SUIVI DES ACIDES CARBOXYLIQUES

Des travaux ultérieurs s'intéressant à la dégradation de différentes molécules organiques par le procédé électro-Fenton [78,115,130,206,208,213] ont démontré que l'oxydation par les radicaux hydroxyles génère la formation des acides carboxyliques. Par conséquent, nous avons essayé dans cette étude d'identifier qualitativement et quantitativement les acides carboxyliques qui se forment en fin de minéralisation des colorants étudiés (OD 61, AO 7 et IC). Ainsi, les solutions traitées dans les conditions optimales de minéralisation ($C = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 250 \text{ mA}$) ont été analysées par CLHP en utilisant une colonne échangeuse d'ions dans les conditions d'éluion données au chapitre II et détectées à une longueur d'onde de 210 nm. Les concentrations ont été déterminées grâce à des courbes d'étalonnage préparées à partir de produits standard. L'identification a été vérifiée par l'ajout interne des standard (composés authentiques) dans les solutions traitées.

L'évolution des acides carboxyliques identifiés lors de la minéralisation de chaque colorant étudié est représentée sur la figure IV-19. L'analyse de ces courbes montre que :

- les acides formique et oxalique commencent à se former dès le début de l'électrolyse pour les trois colorants, ils atteignent leur maximum de concentration puis sont détruits progressivement. Dans le cas de l'OD 61, ces deux acides disparaissent complètement en fin de traitement, alors que dans le cas de l'AO 7 et l'IC, l'acide oxalique existe encore dans le milieu mais en quantité faible. En effet, il a été démontré que cet acide forme avec le Fe^{3+} des complexes qui présentent une grande résistance face à l'oxydation par les radicaux hydroxyles [65]. Par ailleurs, Brillas *et al.* [77] ont précisé que ces complexes présentent une plus grande stabilité vis-à-vis des radicaux hydroxyles avec une électrode de Pt qu'avec une électrode de BDD. Mais dans notre cas, presque la totalité de cet acide est transformé en CO_2 , à cause de la

faible concentration de Fe^{3+} . Ceci suggère la formation d'une petite proportion de complexes Fe^{2+} -oxalate, et par conséquent, l'oxydation en CO_2 de l'acide oxalique libre par les radicaux $\cdot\text{OH}$ [208].

- l'acide acétique ne commence à se former qu'après 2 h d'électrolyse dans le cas de l'OD 61 et l'IC et qu'après 3 h dans le cas de l'AO 7. Sa concentration augmente au cours de l'électrolyse pour atteindre son maximum au bout de 5 h, 6 h et 7 h respectivement pour l'OD 61, l'IC et l'AO 7. A la fin de 10 h d'électrolyse, l'acide acétique est toujours présent dans les trois cas avec une concentration plus ou moins importante. Vautier et al. [214] ont déjà montré que la dégradation de l'acide acétique nécessite un temps de minéralisation assez important.

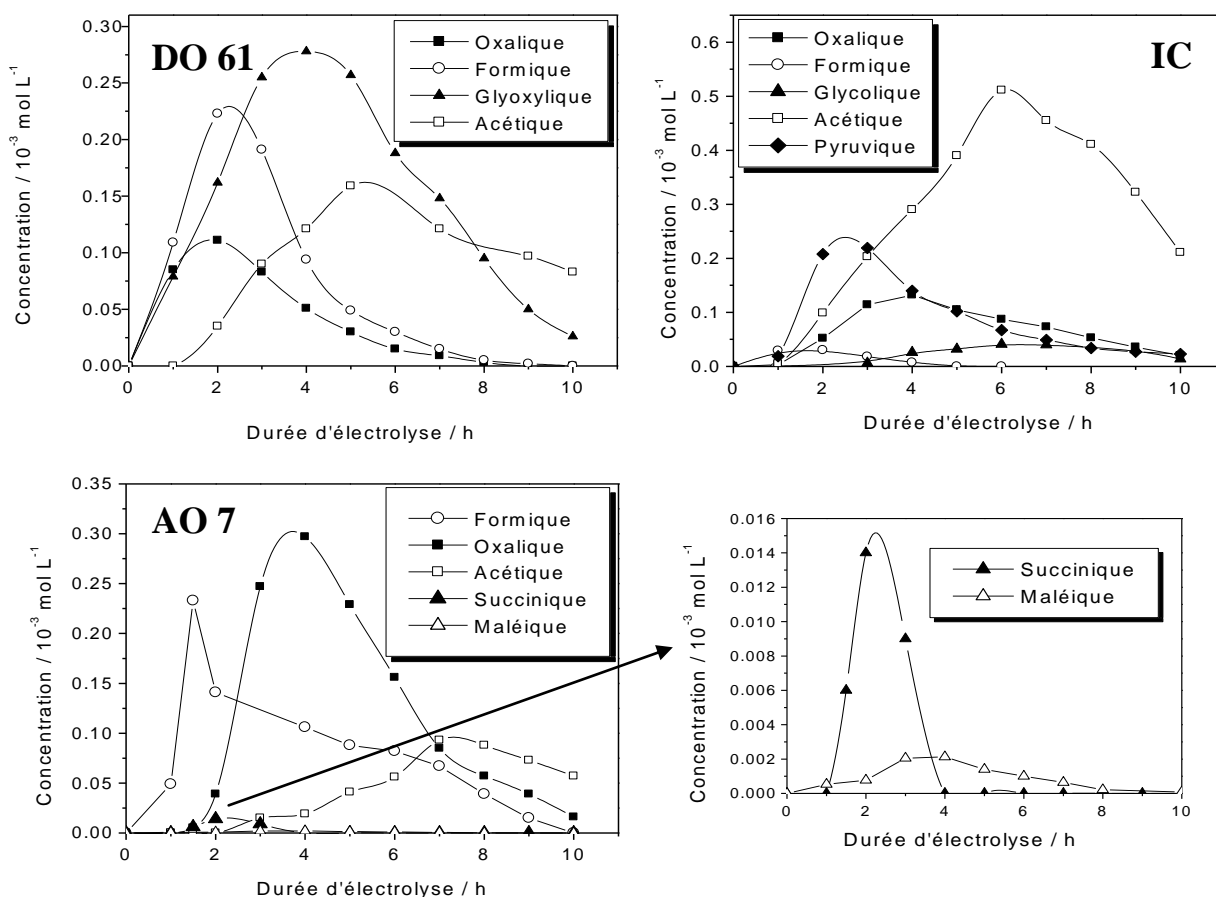


Figure IV-19 : Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation des trois colorants par procédé électro-Fenton.

[Colorant] = $0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 250 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$,
 $V = 0,5 \text{ L}$.

L'acide maléique a été identifié dans le cas de l'OD 61 et l'IC mais sa concentration est tellement faible qu'on n'a pas pu la quantifier. Les faibles teneurs en acide carboxylique qui existent encore dans la solution en fin de traitement peuvent expliquer les valeurs du COT restant.

Dans le cas de la photocatalyse hétérogène avec du dioxyde titane de l'AO 7, M. Styliadi et *al.* [199,200] ont mis en évidence la formation de cinq acides qu'on a pu identifier quantitativement et qualitativement au cours de traitement par le procédé électro-Fenton. En plus de ces acides, ils ont identifié aussi l'acide fumarique et malonique.

Par ailleurs, les acides identifiés lors de la minéralisation de l'IC par procédé électro-Fenton ont été aussi détectés par photocatalyse hétérogène en présence de TiO₂ [214].

IV-4-5. IDENTIFICATION ET SUIVI DES IONS INORGANIKES

IV-4-5-1. Cas de l'OD 61, l'AO7 et l'IC

Le processus de minéralisation des colorants azoïques sulfonés implique leurs conversions en dioxyde de carbone et ions minéraux provenant de leurs atomes de soufre et d'azote. Par ailleurs, des travaux antérieurs [199,200,203,215] ont montré que les molécules organiques contenant de l'azote et du soufre sont minéralisées respectivement en NH₄⁺, NO₃⁻ et SO₄²⁻. Ce comportement a été vérifié dans ce travail pour la dégradation des colorants étudiés (OD 61, AO 7). Ainsi, la libération des ions nitrate, ammonium et sulfate pendant le traitement électro-Fenton est déterminée par chromatographie ionique. L'évolution (cinétique d'apparition et de disparition) de ces ions lors de l'électrolyse d'une solution de colorant dans les conditions optimales de minéralisation, est représentée sur la figure IV-20.

Dans le cas de l'OD 61, les trois ions commencent à se former dès le début de l'électrolyse. La concentration des ions ammonium formés au début du traitement est plus importante que celle des ions nitrate. Cependant, la libération des ions nitrate devient beaucoup plus importante au cours du traitement, elle atteint une concentration de $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ après 8 h d'électrolyse, alors que celle des ammoniums est de $0,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La diminution de la concentration des ions NH₄⁺ peut être expliquée par leur oxydation en ions NO₃⁻ ou NO₂⁻ [216]. Le bilan total de l'azote en fin de minéralisation représente \approx

94% de l'azote total théorique; ce qui est en bon accord avec le taux de minéralisation obtenu (98% de COT).

Quant aux colorants AO 7 et IC, la libération des ions NH_4^+ s'avère beaucoup plus importante que celle des ions NO_3^- du début d'électrolyse jusqu'à la fin. En outre, la concentration des ions NO_3^- en fin de minéralisation de l'IC ne représente que 6% de la valeur stoechiométrique comparée à celle des ions NH_4^+ qui représente 57%. Ce phénomène a été observé par d'autres auteurs [214-217] où ils ont montré que l'action des radicaux hydroxyles sur la molécule d'indigo carmine suggère la libération des ions ammonium qui ne s'oxydent presque pas en nitrate.

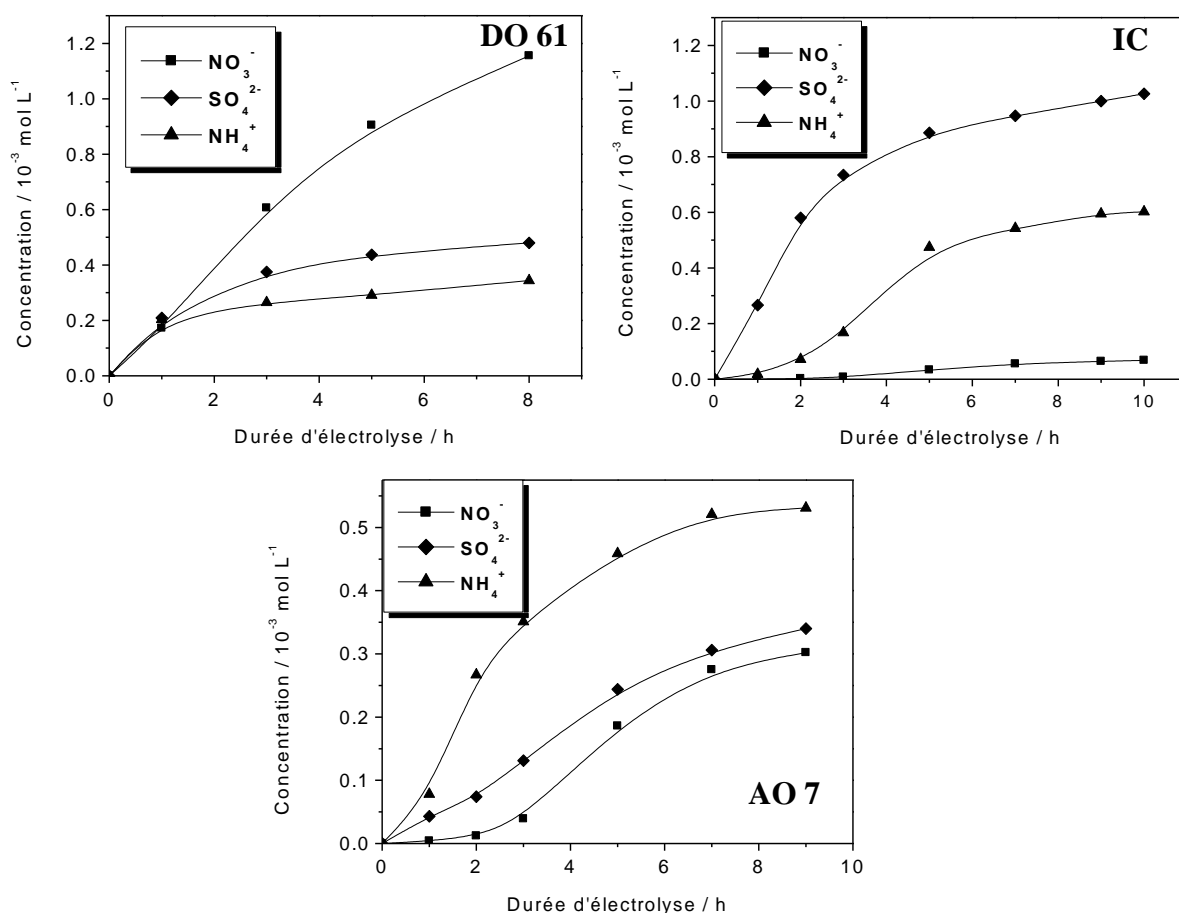


Figure IV-20 : Evolution des ions inorganiques lors de la minéralisation des trois colorants par procédé électro-Fenton.

[Colorant] = $0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 250 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$,

$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 0,5 \text{ L}$.

Par ailleurs, le rapport $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$ relativement élevé au début de l'électrolyse de l'AO 7 a été mentionné ultérieurement [218]. A la fin de l'électrolyse la concentration de

l'azote total formé par les ions NH_4^+ et NO_3^- représente 87% de la concentration théorique (1,06 mM). Cette non conservation de masse peut être attribuée à la libération d'autres molécules azotées telles que NO_2^- ou N_2 et/ou NH_3 qui ont été détectés dans d'autres études [200,219].

D'autre part, la figure IV-20 montre que la libération des ions sulfate est importante dès le début de l'électrolyse pour les trois colorants étudiés. Ceci laisse suggérer l'attaque rapide des molécules sulfonées par les radicaux hydroxyles. Ce résultat est prouvé dans d'autres travaux s'intéressant à la dégradation par les radicaux hydroxyles de diverses molécules organiques [78,140]. En fin de traitement, les pourcentages de SO_4^{2-} obtenus par rapport à la concentration théorique de soufre dans la solution initiale sont de $\approx 91\%$, 100% et 96% pour l'OD 61, l'AO 7 et l'IC, respectivement.

IV-4-5-2. Cas de l'AO 7 par procédé électro-Fenton avec anode de Pt et BDD

Afin de compléter l'étude de la minéralisation de l'AO 7 par procédé électro-Fenton avec une électrode de BDD, nous avons suivi l'évolution des ions minéraux libérés au cours de l'électrolyse. La figure IV-21 résume les résultats obtenus avec une électrode de Pt et de BDD à titre comparatif.

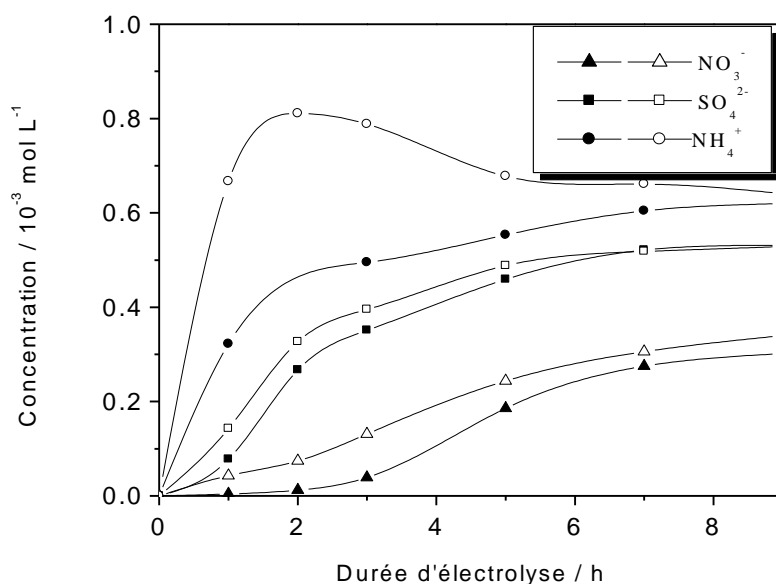


Figure IV-21 : Evolution des ions inorganiques lors de la minéralisation de l'AO 7 par procédé électro-Fenton avec une anode de Pt (▲, ■, ●) et de BDD (△, □, ○).

$[\text{AO 7}] = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 250 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$,
 $V = 0,5 \text{ L}$.

L'analyse de cette figure montre que la libération des ions minéraux est plus importante avec une électrode de BDD qu'avec Pt. En effet, l'apparition des ions NO_3^- est perceptible dès les premières minutes d'électrolyse avec BDD. Par ailleurs, la libération des ions SO_4^{2-} et NH_4^+ s'avère plus importante avec l'emploi de cette électrode, ce qui est en bon accord avec les résultats de l'abattement du carbone organique total (Fig.IV-18). La concentration des ions NH_4^+ augmentent considérablement au bout de 2 h, puis diminuent légèrement. L'azote total en fin de minéralisation formé par les ions NH_4^+ et NO_3^- représente 92,5% de l'azote théorique comparé à 87% obtenu avec le système Pt/feutre de carbone.

Il est à noter que les ions NH_4^+ ne s'oxydent pas en NO_3^- avec le système BDD/feutre de carbone. Ce résultat est déjà obtenu par Flox et *al.* [217] et confirmé dans notre étude par la concentration qui reste constante lors de l'électrolyse de 0,5 L d'une solution $0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en NH_4^+ ($(\text{NH}_4)_2\text{CH}_3\text{COO}$) dans les conditions optimales de minéralisation ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ [de Fe^{2+}] = $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3.0 et I = 250 mA) avec le système BDD/feutre de carbone.

IV-4-5-3. Cas du mélange des colorants: OD 61 + AO 7 + IC

Une solution formée par le mélange des trois colorants à une concentration de $0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ chacun est électrolysée dans les mêmes conditions opératoires de minéralisation. Les prélèvements au cours du temps ont été analysés par chromatographie ionique. La figure IV-22 représente l'évolution des ions minéraux libérés au cours du traitement par le procédé électro-Fenton.

Cette figure montre que la libération des ions inorganiques suit pratiquement l'évolution de la cinétique de minéralisation. En effet, après 5 h d'électrolyse 65% du soufre total sont libérés sous forme de SO_4^{2-} et 36% d'azote total formé par les ions NO_3^- et NH_4^+ . La libération des ions nitrates s'avère trop faible au début puis une augmentation importante s'observe au-delà de 5 h. Ce phénomène est déjà observé lors de l'électrolyse individuelle de chaque colorant où la concentration des ions nitrates était plus faible, sauf dans le cas de l'OD 61 où elle augmentait sensiblement après 5 h de traitement. En fin de traitement, 91% de soufre (SO_4^{2-}) et d'azote total (NO_3^- et NH_4^+) sont libérés, ce qui est en bon accord avec le taux d'abattement du COT (94%).

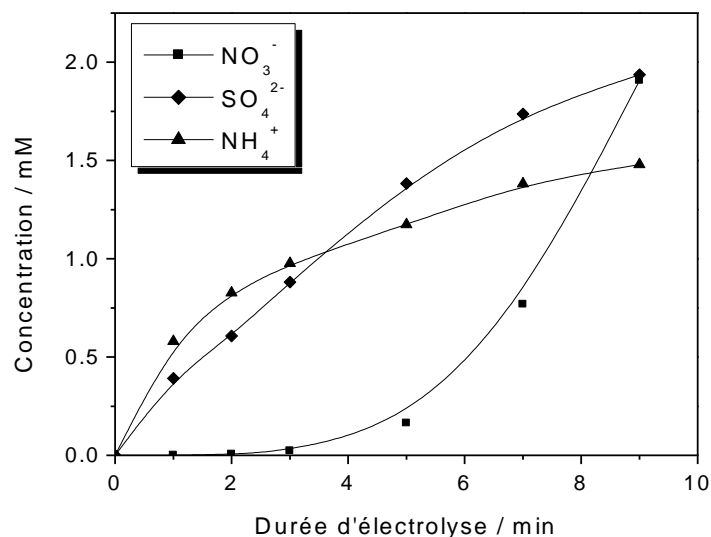


Figure IV-22 : Evolution des ions inorganiques lors de la minéralisation d'un mélange des colorants (OD 61 + AO 7 + IC).

$$[\text{Colorant}] = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, I = 250 \text{ mA}, [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, V = 0,5 \text{ L}.$$

Le procédé électro-Fenton s'est avéré ainsi efficace pour la dégradation presque totale des colorants de textile traités individuellement ou en mélange, ce qui laisse suggérer son efficacité dans le cas d'un rejet réel provenant de l'industrie de textile que nous allons confirmer dans le chapitre V.

IV-5. SUIVI DE LA TOXICITÉ

La dégradation des composés organiques toxiques par des procédés d'oxydation peut engendrer des intermédiaires réactionnels pouvant être plus toxiques que la molécule initiale. Par conséquent, nous avons essayé dans cette partie de déterminer et de suivre la toxicité potentielle des colorants étudiés et de leurs intermédiaires générés au cours de l'électrolyse par le procédé électro-Fenton. Des solutions de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de colorant (OD 61, AO 7 et IC) ont été électrolysées par procédé électro-Fenton avec une intensité de courant imposée de 60 mA et les échantillons prélevés au cours du temps sont exposés à des bactéries marines *Vibrio fischeri* non pathogènes pour l'homme, afin de mesurer leur bioluminescence. Les résultats de l'inhibition de la luminescence des bactéries obtenus à partir des relations citées au chapitre II, sont représentés sur la figure IV-23.

Comme le montre cette figure, les trois colorants étudiés dans ce travail ne sont pas trop toxiques vis-à-vis des bactéries *Vibrio fischeri*. Toutefois, après seulement 5 min

d'électrolyse, le taux d'inhibition de la luminescence des bactéries augmente dans le cas de l'OD 61 et l'AO 7 et atteint des valeurs maximales de l'ordre de 88 et 100%, respectivement. Dans le cas de l'IC, le taux est maximum après 20 min d'électrolyse par le procédé électro-Fenton. Ces taux élevés illustrent le phénomène d'apparition de sous-produits qui sont plus toxiques que la molécule initiale. En outre, nous avons mis en évidence l'apparition des intermédiaires aromatiques lors de l'électrolyse de l'AO 7 (paragraphe IV-3-5) où les produits majoritaires formés au début de l'électrolyse sont le 1-amino 2-naphtol, le 2-naphtol et le 1,2-naphtoquinone. Ces résultats obtenus nous laissent suggérer la forte toxicité de ces produits. Par ailleurs, Lopez *et al.* [30] ont montré dans un travail ultérieur que le 2-naphtol et le 1,2-naphtoquinone sont toxiques pour les bactéries *P. phosphoreum*.

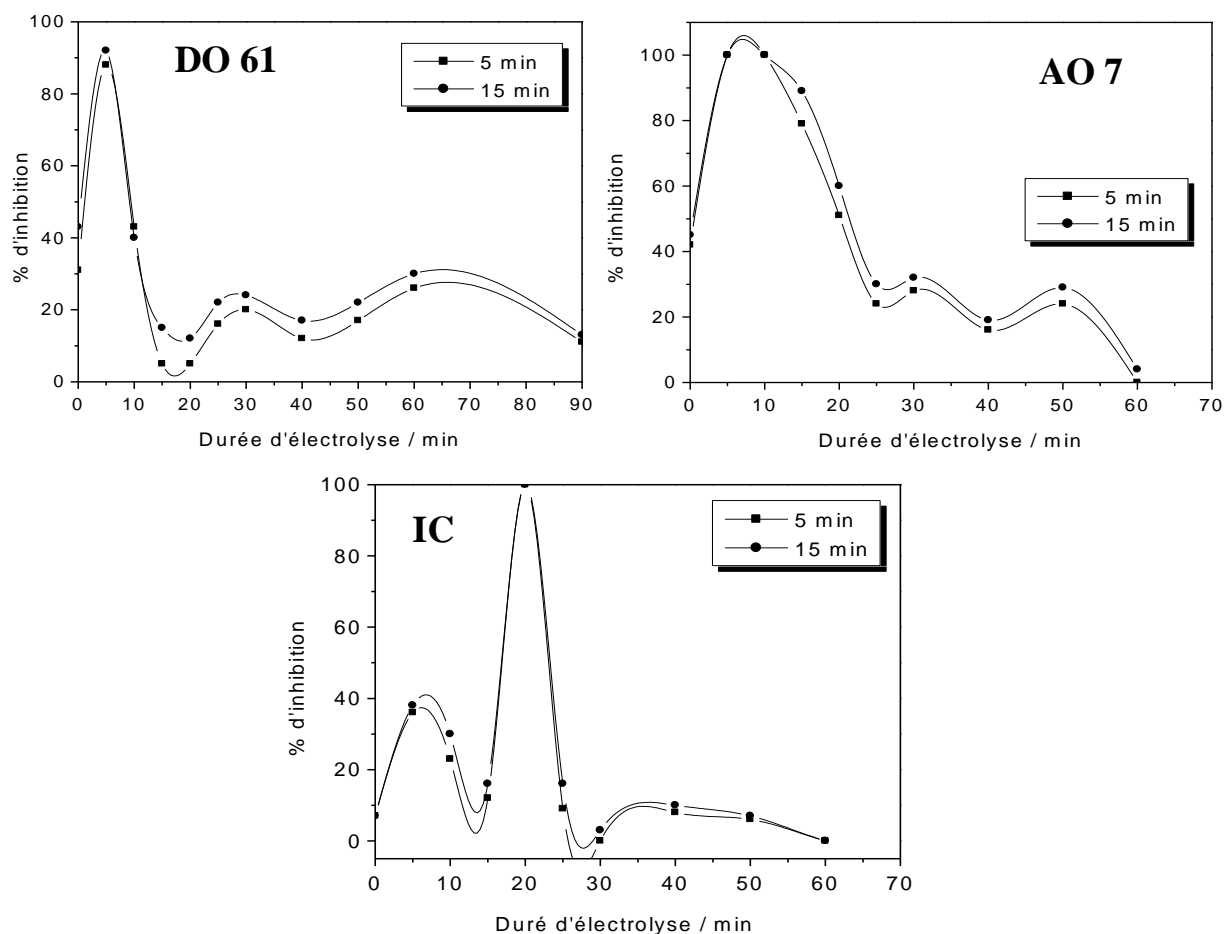


Figure IV-23 : Evolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries lors de la minéralisation des colorants étudiés : D 61, AO 7 et IC.

[Colorant] = $5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, I = 60 mA, [Fe²⁺] = 10^{-4} mol L⁻¹, [Na₂SO₄] = $5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹,

V = 0,5 L.

D'autre part, la figure IV-23 montre que le pourcentage d'inhibition augmente de nouveau à 30 et 50 min pour l'OD 61, à 30 et 50 min pour l'AO 7 et à 40 min pour l'IC mais il était dans les trois cas inférieur à 30%. En fin de traitement, le taux d'inhibition ne dépasse pas les 15% pour les trois colorants étudiés, ce qui met en évidence l'efficacité du procédé électro-Fenton quant à la dégradation des produits organiques toxiques jusqu'à leur stade final de minéralisation en CO₂, H₂O et ions minéraux.

IV-6. MÉCANISME DE MINÉRALISATION DE L'AO 7

L'identification des intermédiaires aromatiques, des acides carboxyliques et des composés minéraux en fin de réaction de minéralisation ainsi que leur évolution au cours du temps lors du traitement des solutions aqueuses, nous permet de proposer un mécanisme de minéralisation pour l'AO 7. Un mécanisme plausible pour la minéralisation de l'AO 7 en milieu aqueux par procédé électro-Fenton a été proposé (Fig. IV-24).

Par attaque des radicaux hydroxyles en présence d'O₂, l'AO 7 subit soit la rupture de la liaison C-N du carbone porteur de la liaison azo (N=N) pour donner le 2-naphtol (**1**) et le 4-hydrazinebenzenesulfonique (**2**) (chemin A), soit la rupture de la bande azoïque pour donner l'acide sulfanilique (**3**) et le 1-amino 2-naphtol (**4**). L'hydroxylation des produits (**1**) et (**4**) mènent à la formation de 1,2-dihydroxynaphtalène (**5**). L'oxydation de ce dernier par les radicaux hydroxyles aboutit à la formation de 1,2-naphtoquinone (**6**) et 1,2,4-trihydroxynaphtalène (**7**) qui peuvent donner les dérivés phtaliques. Dans cette étude, nous avons pu identifier que l'anhydride phtalique (**11**) qui apparaît avec des concentrations très faibles pendant les premières heures de traitement par le électro-Fenton. D'autre part, les intermédiaires (**2**) et (**3**) sont oxydés pour former l'acide hydroxybenzenesulfonique (**8**) qui à son tour s'oxyde en 4-hydroxybenzenesulfonique (**10**). Les formes de quinone obtenues (**6**, **11** et **12**) sont instables dans ce milieu fortement oxydant et subissent des réactions d'ouverture du cycle aromatique menant ainsi à la formation des composés aliphatiques à chaîne courte (acides carboxyliques) tels que les acides succinique, formique, maléique, acétique et oxalique. Ces produits sont les derniers sous-produits avant d'être minéralisés en eau et en CO₂.

Il est à noter que les intermédiaires aromatiques et les produits finaux identifiés au cours de cette étude sont semblables à ceux détectés dans d'autres travaux de recherche [30,94,198,199,219,220].

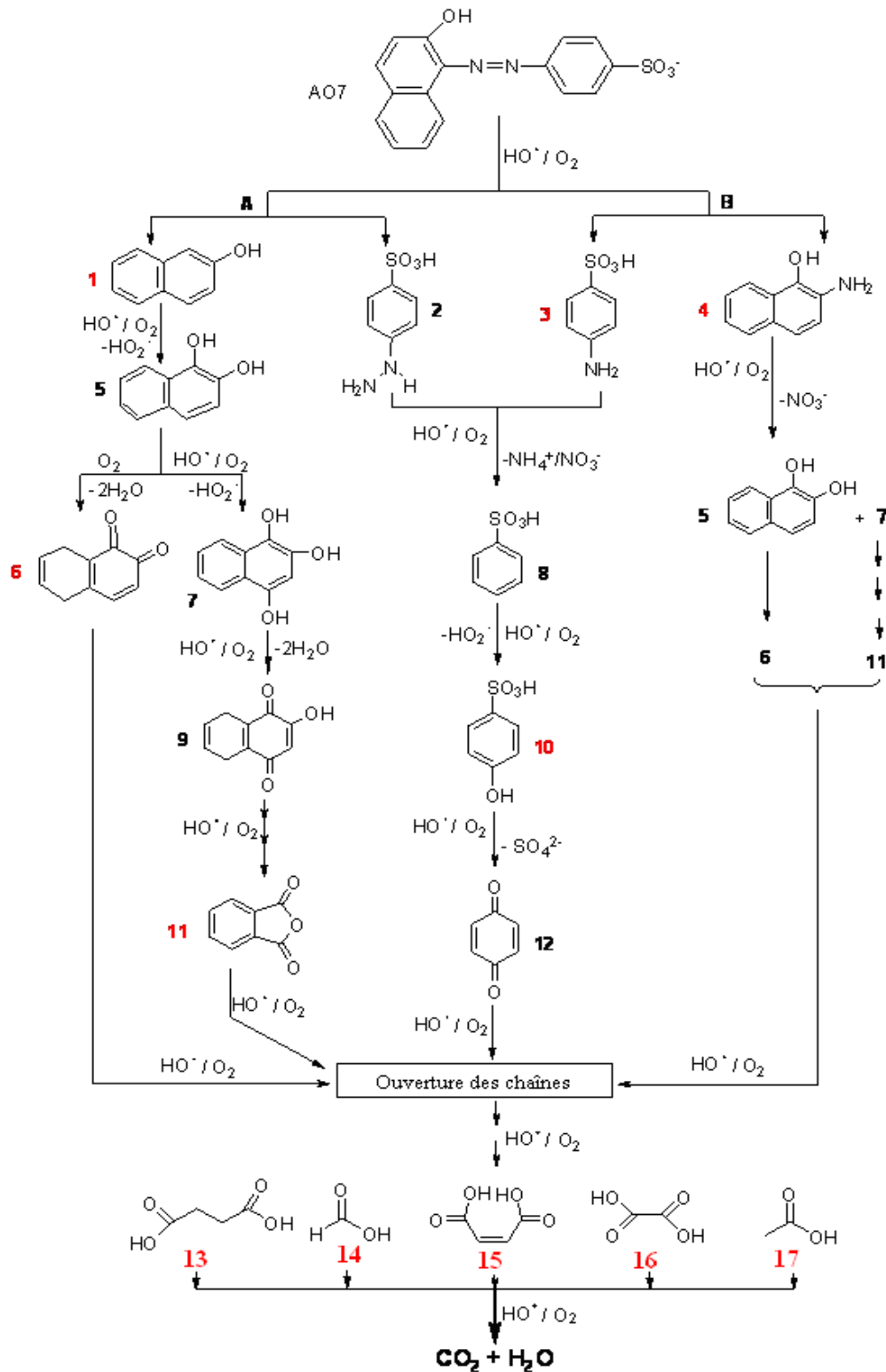


Figure IV-24 : Mécanisme séquentiel de minéralisation de l'AO 7 proposé à partir de l'évolution des intermédiaires réactionnels identifiés lors du traitement par électro-Fenton.

IV-7. CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que le procédé d'oxydation avancée électrochimique (électro-Fenton) est capable de dégrader efficacement les colorants OD 61, AO 7 et IC appartenant à des familles différentes. La dégradation totale de ces colorants ne dépasse pas les 15 min d'électrolyse. Par ailleurs, le procédé électro-Fenton a permis la détermination par cinétique compétitive avec une référence (la benzophénone dans notre cas) les constantes de vitesse absolues qui sont respectivement de $(2,060 \pm 0,140) \times 10^{10}$, $(1,095 \pm 0,042) \times 10^{10}$ et $(4,350 \pm 0,650) \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ pour respectivement l'OD 61, l'AO 7 et l'IC. L'IC s'est avéré ainsi le colorant le plus difficile à oxyder par les radicaux hydroxyles parmi ces colorants.

Par ailleurs, la détermination des intermédiaires réactionnels dans le cas de l'AO 7 (sous-produits aromatiques, acides carboxyliques et ioniques) a permis l'élaboration d'un schéma du mécanisme de sa minéralisation avec les radicaux hydroxyles. Après cette étude, nous pouvons affirmer que la décoloration de la solution est due à la disparition des groupes chromophores des molécules de colorants.

Les résultats de l'étude de la minéralisation des trois colorants pris individuellement ou en mélange ont montré que le TOC diminue exponentiellement au cours du traitement; la minéralisation étant beaucoup plus rapide au début du traitement qu'à la fin. En effet, l'action des radicaux hydroxyles sur les cycles aromatiques est plus facile que sur les produits aliphatiques qui présentent une bonne résistivité vis-à-vis de ces derniers. Ainsi, l'analyse en fin de traitement par chromatographie d'exclusion d'ions a montré que les solutions contiennent des acides carboxyliques.

Les taux de minéralisation obtenus à la fin du traitement de 9 H des trois colorants étaient de 98% après 6 h et 9 h d'électrolyse, respectivement pour l'OD 61 et l'AO 7 et de l'ordre de 88 % pour l'IC après 9 h de traitement alors que dans le cas de leur mélange, il était de l'ordre de 94% après 9 h.

Pour améliorer l'efficacité de minéralisation, nous avons essayé de traiter une solution D'AO 7 par le procédé électro-Fenton mais en utilisant comme anode, l'électrode de BDD. L'utilisation de cette électrode a montré que la cinétique de minéralisation est plus rapide et plus efficace que l'anode en Pt.

La totalité des résultats contenus montrent que le procédé électro-Fenton est capable de minéraliser les colorants de textile appartenant à des familles différentes en CO₂, H₂O et ions minéraux. Les produits résiduels, tels que les acides carboxyliques ne

présentent pas de danger pour l'environnement et leur dégradation peut être achevée par biodégradation.



CHAPITRE V

MINÉRALISATION DE L'INDIGO PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD ET PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON

V-1. INTRODUCTION

L'Indigo est un colorant qui est intensivement utilisé dans l'industrie de textile pour la teinture des vêtements et plus précisément pour les jeans. Cependant, il est pratiquement insoluble dans l'eau (2 ppm) et ne présente ainsi aucune affinité pour les fibres de cellulose.

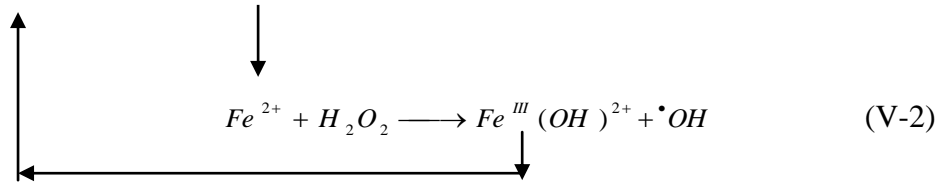
Par conséquent, pour augmenter son affinité pour les fibres, il est réduit par des agents réducteurs puissants, tels que l'hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) et ainsi transformé en sa forme hydrosoluble. Dans ce travail, une solution d'Indigo solubilisé avec l'hydrosulfite de sodium a été dégradée par le procédé électro-Fenton dans les conditions opératoires optimales signalées dans le chapitre IV. Toutefois, ce procédé s'est avéré inefficace pour la dégradation de ce colorant, suite à un phénomène de forte adsorption sur le feutre de carbone. Ainsi dans ce chapitre, nous avons tenté d'étudier la cinétique de minéralisation de l'Indigo avec deux autres procédés d'oxydation avancée : un procédé photochimique (photo-Fenton) et un procédé électrochimique (oxydation anodique avec une électrode de BDD).

V-2. MINÉRALISATION DE L'INDIGO PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON

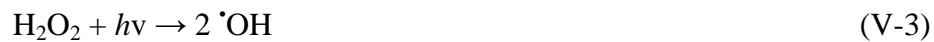
V-2-1. PRINCIPE DU PROCÉDÉ PHOTO-FENTON

Ce procédé fait partie des procédés d'oxydation avancée en phase homogène. Cette technique est en effet basée sur la catalyse photochimique de la réaction de Fenton. Le procédé photo-Fenton consiste à produire des radicaux hydroxyles par irradiation UV/Vis d'une solution contenant des polluants organiques en présence du réactif de Fenton (H_2O_2 (agent oxydant) et d'ions Fe^{2+} (catalyseur)). L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du fer (II) à partir du fer (III). Le plus souvent, le fer (II) initial est remplacé par du fer (III) en quantités catalytiques. En outre, dans les conditions optimales de pH ($\text{pH} \approx 3$) [59, 90], l'ion fer (III) se trouve en grande partie sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400$ nm nettement mieux que l'ion Fe^{3+} . Ainsi, l'irradiation UV du système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ permet de générer *in situ* le fer (II), qui réagit ensuite avec le peroxyde d'hydrogène via la réaction de Fenton pour

produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer (III) dans le milieu (réactions V-1 et V-2) :



Par ailleurs, la photolyse du peroxyde d'hydrogène aboutit à la génération des radicaux hydroxyles :



En résumé, on peut considérer que les principales voies de production de $\cdot OH$ sont :

- photolyse (photoréduction) du Fe(III) (réaction V-1),
- réaction de Fenton : réaction entre H_2O_2 avec les ions Fe(II) formés par photolyse du Fe(III) (réaction V-2);
- photolyse de H_2O_2 (réaction V-3). Cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de très faible absorption de H_2O_2 et d'autre part de l'absorption de la majorité des photons par le fer ferrique.

Cette technique produit alors plus de radicaux hydroxyles en comparaison avec les systèmes Fe^{2+}/H_2O_2 seul ou UV/H_2O_2 . De ce fait, elle favorise une minéralisation plus rapide d'une grande variété de polluants organiques.

Par ailleurs, l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 ou plus précisément du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$, du pH du milieu, de la température, etc [221] et évidemment de l'intensité lumineuse.

Le pH du milieu a été fixé à 3 comme étant la valeur optimale donnant le meilleur rendement de minéralisation.

Nous avons essayé, dans ce chapitre, d'étudier l'influence du rapport R sur la cinétique de destruction et de minéralisation de l'Indigo au cours du traitement par procédé photo-Fenton et d'optimiser par suite les quantités de réactifs à ajouter en solution pour un meilleur abattement du COT. En outre, la détermination de ce rapport dépend aussi de la nature de la molécule organique à minéraliser.

V-2-2. INFLUENCE DU RAPPORT $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$

L'influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène sur le taux de minéralisation d'une solution d'indigo (10^{-4} mol L⁻¹) a été étudiée en fonction du temps d'irradiation en fixant la concentration de Fe³⁺ à $5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Le choix de cette concentration est basée sur des études ultérieures [79,222] qui ont été effectuées dans notre laboratoire et ont montré que la concentration adéquate du fer (III) pour une meilleure minéralisation par procédé photo-Fenton est de $5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. L'évolution de l'abattement du COT en fonction du temps d'irradiation, pour deux rapports $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ (20 et 80) est représentée par la figure V-1.

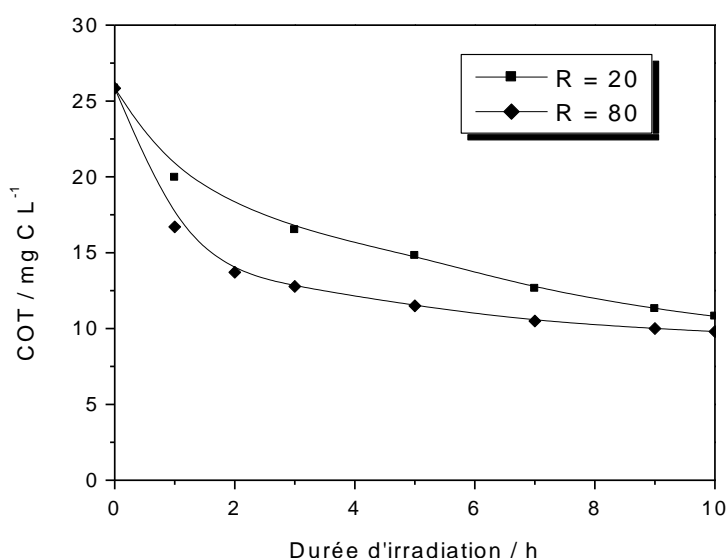


Figure V-1 : Evolution de l'élimination du COT pour différents rapports $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution d'Indigo ($C_0 = 10^{-4}$ mol L⁻¹) solubilisée dans $3 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ Na₂S₂O₄, pH = 3.0, V = 1,4 L, $[Fe^{3+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Cette figure montre que la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène et du rapport R sont des variables critiques dans le procédé photo-Fenton. En effet, l'augmentation de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène de 10 (R = 20) à 40 mM (R = 40) à une concentration constante de Fe³⁺ ($5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹) engendre un accroissement de l'efficacité du procédé photo-Fenton. Après 3 h d'irradiation, le taux d'abattement du COT augmente de 36 à 50%. En fin de traitement, le taux d'abattement du COT est de l'ordre de 63%. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [90,223, 224] où il a été démontré que l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène

améliore l'efficacité du procédé photo-Fenton. En effet, la génération des radicaux hydroxyles au cours du procédé photo-Fenton est établie selon les réactions V-1 et V-2.

Toutefois, l'augmentation excessive de la concentration du peroxyde d'hydrogène peut être un facteur limitant du procédé photo-Fenton en consommant davantage les radicaux hydroxyles selon les équations V-4 et V-5 [225-227] :



V-3. MINÉRALISATION DE L'INDIGO PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD

V-3-1. PRINCIPE DE L'OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD

L'oxydation anodique est la méthode électrochimique la plus classique pour la destruction des polluants organiques toxiques et réfractaires dans l'eau et atteindre leur minéralisation totale (conversion en CO_2 , H_2O et ions inorganiques). Elle est basée sur la génération des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) adsorbés à la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par oxydation de l'eau dans un milieu acide ou neutre :



ou de l'ion hydroxyde en milieu basique :



L'efficacité de ce procédé est basée essentiellement sur l'anode utilisée. De nombreuses recherches s'intéressant à l'étude du traitement des eaux polluées par des composés organiques, ont trouvé que les matériaux les plus efficaces sont ceux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène. En effet, il a été démontré que la plupart des solutions aromatiques sont lentement dépolluées en utilisant des anodes comme le Pt [121] et modérément dépolluées sur des anodes telles que PbO_2 [117], PbO_2 dopé [120], SnO_2 dopé [131], à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables. En revanche, un nouveau matériau est apparu récemment [77,193], le diamant dopé au bore (BDD) possédant une fenêtre électrochimique beaucoup plus importante que les autres anodes citées précédemment. A titre d'exemple, le tableau V-1 résume la surtension de dégagement d'oxygène pour quelques matériaux d'électrode.

Tableau V-1 : Surtension de dégagement d'oxygène de quelques matériaux d'anode.

Surtension au dégagement d'oxygène de différents matériaux d'électrode à 1 A m ⁻² en milieu acide				
Matériau d'anode	Pt [228]	PbO ₂ [228]	SnO ₂ [228]	BDD [229]
Surtension (V)	0,27	0,5	0,67	1,27

La comparaison des surtensions de dégagement d'oxygène montre que les oxydes de métaux et le BDD possèdent des fenêtres électrochimiques bien plus importantes que celles du Pt. Ceci entraîne, sous polarisation positive dans la région de l'oxydation de l'eau, la possibilité de production d'espèces très oxydantes très peu adsorbées, et donc particulièrement actives pour l'oxydation. Il en résulte globalement une activité électrocatalytique remarquable vis-à-vis des composés organiques.

Par conséquent, ces électrodes permettent de générer de plus grandes quantités des radicaux hydroxyles permettant par conséquent une oxydation plus rapide et plus efficace de la plupart des composés organiques. Ceci a été confirmé par des études récentes illustrant la minéralisation quasi totale de plusieurs composés aromatiques et des acides carboxyliques résistant à l'oxydation [77,122,123,193,210,230,231]. Par ailleurs, les propriétés électrocatalytiques des anodes BDD sont stables après traitement anodique [232], ce qui permet de les envisager dans les opérations de dépollution des eaux résiduaires [231, 233, 234].

Dans cette partie de ce travail, nous avons étudié la cinétique de dégradation et de minéralisation de l'Indigo par oxydation anodique avec BDD.

V-3-2. INFLUENCE DU pH DU MILIEU

Nous avons étudié la dégradation d'une solution d'Indigo solubilisé avec de l'hydrosulfite de sodium par oxydation anodique avec une anode de BDD. On se propose ainsi d'étudier l'effet du pH du milieu sur l'efficacité de la minéralisation. Pour cela, une solution d'Indigo (10^{-4} mol L⁻¹) solubilisé dans $3 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ d'hydrosulfite de sodium est électrolysée à courant constant de 500 mA pour des valeurs de pH fixé à 3; 6,5 et 12 par ajout, soit d'acide sulfurique, soit de l'hydroxyde de sodium. Le pH de la solution à traiter est contrôlé tout au long de l'électrolyse à l'aide d'un pH-mètre. Les résultats de

l'abattement du COT au cours de l'électrolyse par oxydation anodique avec BDD sont résumés sur la figure V-2.

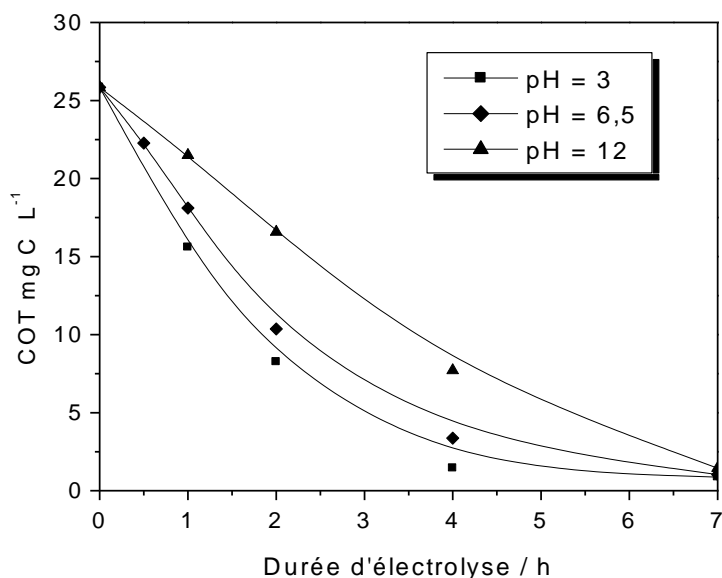


Figure V-2 : Abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement d'une solution d'indigo ($C_0 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) solubilisé dans $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ par oxydation anodique avec BDD, $V = 0,5 \text{ L}$, $I = 500 \text{ mA}$.

Il ressort de cette figure que l'abattement du carbone organique total suit une décroissance exponentielle dans les trois valeurs de pH. Toutefois, le milieu acide s'avère le plus favorable quant à la minéralisation de l'indigo. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la formation des radicaux hydroxyles par oxydation anodique de l'eau sur l'anode BDD est plus efficace en milieu acide ou neutre (réaction V-6) qu'en milieu basique (réaction V-7).

La figure V-2 montre aussi que le taux d'abattement du COT est de l'ordre de 94% après 7 h d'électrolyse pour les trois pH. Ce résultat prouve que la dégradation de l'indigo et de ses dérivés aromatiques et aliphatiques est efficace à n'importe quel pH par oxydation anodique avec BDD.

D'autre part, la figure V-2 montre que la cinétique de minéralisation présente deux étapes : la première correspond à la dégradation du colorant et de ses dérivés aromatiques facilement oxydables par les radicaux hydroxyles et la seconde est attribuée aux dérivés aliphatiques qui résistent bien à l'oxydation par les radicaux hydroxyles [78,115,126,130,206-209]. Ce phénomène a été aussi déjà observé lors de l'étude de la dégradation de différents colorants par le procédé électro-Fenton (chapitre IV).

V-4. CINÉTIQUE DE DISPARITION DE L'INDIGO PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON ET PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC BDD

La cinétique de disparition d'une solution 0,1 mM d'Indigo solubilisé avec l'hydrosulfite de sodium est étudiée avec le procédé photo-Fenton et l'oxydation anodique dans les conditions opératoires déterminées dans les paragraphes précédents : pH acide au voisinage de 3 pour les deux procédés et un rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 80$ où $[Fe^{3+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ dans le cas du procédé photo-Fenton.

L'évolution de la concentration de l'Indigo au cours du traitement par les deux procédés a été suivie par CLHP. L'allure de la courbe de cinétique de disparition (Fig. V-3) montre que la vitesse de la réaction d'oxydation de l'indigo obéit à une cinétique de pseudo premier ordre dans les deux cas. La disparition de l'indigo nécessite 5 min de traitement par procédé photo-Fenton contre 5 h d'électrolyse par oxydation anodique. Par ailleurs, les constantes de vitesse apparentes de disparition de l'indigo sont de 0,01 min⁻¹ et 1,65 min⁻¹ respectivement par oxydation anodique avec BDD et par photo-Fenton (insert de la figure V-3).

La disparition très rapide de l'Indigo par procédé photo-Fenton peut être attribuée à la quantité importante des radicaux hydroxyles générée au début du traitement selon les équations V-1 et V-2.

Toutefois, le suivi du carbone organique total au cours du traitement de l'indigo était de l'ordre de 97% après 7 h d'électrolyse par oxydation anodique avec BDD à pH = 3.0 contre 63% par procédé photo-Fenton après 10 h d'irradiation (Fig.V-1 et V-2). Ceci peut être expliqué par la génération en continu des radicaux hydroxyles sur l'anode BDD(\bullet OH) et par la réaction de Fenton dans le milieu. Cependant, le procédé photo-Fenton aboutit en première étape à la formation des intermédiaires aromatiques de l'Indigo qui seront par suite transformés en acides carboxyliques. Ces derniers sont difficilement minéralisés par les radicaux hydroxyles formés dans la solution par réaction de Fenton chimique ou photochimique (Fe^{3+} ou photolyse de H_2O_2) [78,114,132,208,235,236].

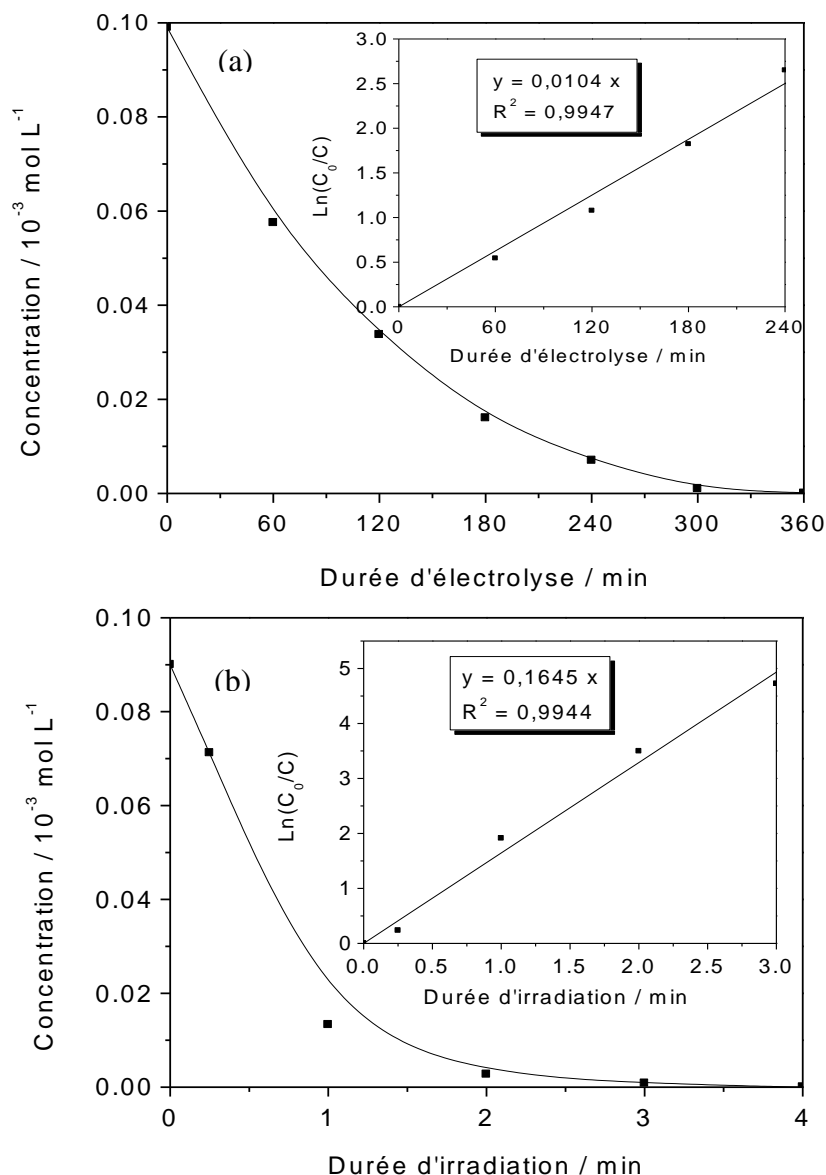


Figure V -3 : Cinétique de disparition d'une solution $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'indigo par (a) oxydation anodique avec BDD à pH = 3.0 et à $I = 250 \text{ mA}$ et (b) procédé photo-Fenton avec $[\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}] = 80$.

V-5. IDENTIFICATION ET SUIVI DES ACIDES CARBOXYLIQUES

Plusieurs études entreprises par Oturan et al. [125-128,132,237] et Brillas et al. [113,122,130,136] ont montré que les acides carboxyliques sont les derniers sous-produits organiques obtenus avant la minéralisation complète de la matière organique en composés minéraux lors des POA électrochimiques.

Dans notre étude, nous avons essayé de déterminer les acides carboxyliques observés lors de l'oxydation de l'Indigo. Ainsi, une solution 10^{-4} mol L⁻¹ d'Indigo solubilisé dans $3 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ de dithionite de sodium a été électrolysée par oxydation anodique avec BDD à courant constant de 500 mA. Les solutions traitées ont été analysées par CLHP équipée d'une colonne échangeuse d'ions Supelco Supelcogel H (9 μ m, 250 mm x 4.6 mm) avec détection à $\lambda = 210$ nm. Les concentrations des acides détectés ont été déterminées à l'aide de courbes d'étalonnage externes préparées à partir de produits authentiques.

La figure V-4 donne l'évolution des acides carboxyliques identifiés lors de la dégradation de l'indigo. Seuls les composés aromatiques observés dans le temps et en concentrations mesurables sont donnés dans cette figure.

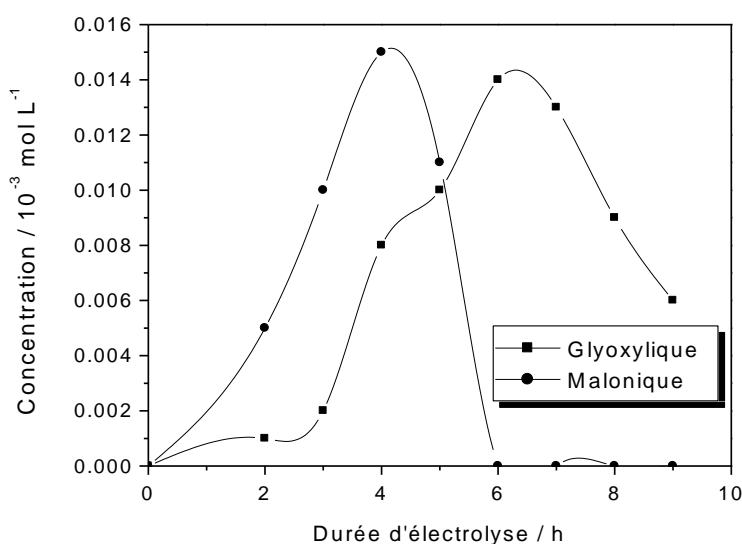


Figure V -4 : Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation de l'Indigo par oxydation anodique avec l'anode BDD.

[Indigo] = 10^{-4} mol L⁻¹, $I = 500$ mA, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 3 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, $V = 0,5$ L.

Cette figure montre que les acides glyoxylique et malonique commencent à se former dès les premières heures d'électrolyse. Leurs concentrations augmentent progressivement jusqu'à atteindre leur maximum de concentration, respectivement après 4 et 6 h de traitement puis commencent à diminuer. Les acides maléiques, formiques et oxaliques ont été aussi détectés au cours de l'électrolyse mais en concentrations très faibles. En plus de ces acides, l'acide acétique, anthranilique et glycolique ont été détectés lors de la photodégradation de l'indigo [214]. Le COT résultant en fin de minéralisation peut être attribué à ces acides carboxyliques qui persistent dans le milieu.

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Brillas et *al.* [77,122,123,193] dans lequel l'utilisation de l'anode de BDD permet de minéraliser même les acides carboxyliques les plus difficiles à oxyder.

V-6. IDENTIFICATION ET SUIVI DES IONS NITRATE

La minéralisation des colorants étudiés dans ce travail implique leurs conversions en dioxyde de carbone et ions minéraux (NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-}) provenant respectivement de leurs atomes d'azote et de soufre. La libération des ions NO_3^- par la dénitrification de l'Indigo pendant le traitement par oxydation anodique a été mise en évidence par la chromatographie ionique. Toutefois, le suivi des ions NH_4^+ et SO_4^{2-} s'est avéré impossible dans cette étude par chromatographie ionique à cause de la forte concentration de l'hydrosulfite de sodium ($3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) qui présente des pics chromatographiques très larges à des temps de rétention proches de ceux des ions NH_4^+ et SO_4^{2-} .

Dans la figure V-5 sont représentés les résultats d'analyse des ions nitrate produits lors de la dégradation de l'indigo par oxydation anodique avec BDD.

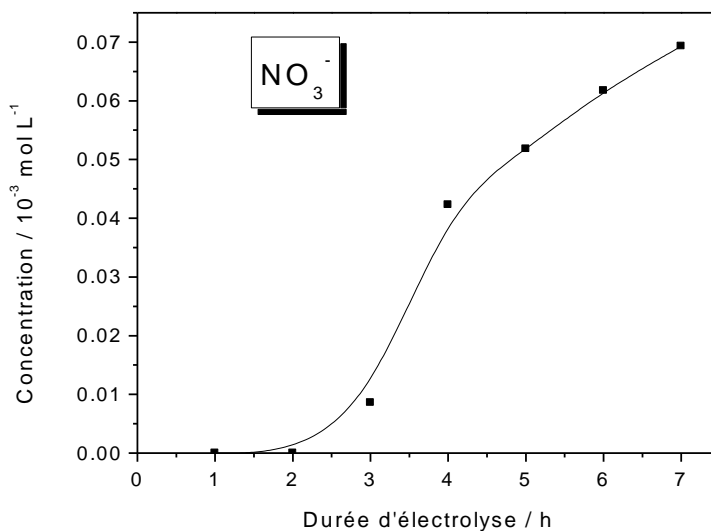


Figure V -5 : Evolution des ions nitrate lors de la minéralisation de l'indigo par oxydation anodique avec BDD.

[Indigo] = $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 500 \text{ mA}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 0,5 \text{ L}$.

Il ressort de cette figure que les ions nitrate commencent à se former après 3 h d'électrolyse en très faible quantité. Puis leurs concentrations augmentent considérablement

pour atteindre 34% de l'azote total de la solution initiale. Ces résultats suggèrent que la majeure partie de l'azote s'est transformée sous forme d'ions ammonium. En outre, Flox et al. [217] ont montré dans un travail ultérieur que la dégradation électrochimique de l'Indigo Carmine par procédé électro-Fenton avec BDD génère la formation de l'indigo comme intermédiaire aromatique. La minéralisation totale de ce dernier aboutit à la production des ions inorganiques dont la majeure proportion est formée par les ions ammonium.

V-7. CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que le taux de minéralisation d'une solution 0,1 mM d'indigo solubilisé dans $3 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ de l'hydrosulfite de sodium par procédé photo-Fenton (Fe³⁺/H₂O₂/UV) augmente de 36 à 50% après 3 h d'irradiation avec l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène de 10 à 40 mM pour une concentration fixe de Fe³⁺ égale à $5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. En fin de minéralisation, le taux d'abattement du carbone organique total n'atteint que 63% après 10 h d'irradiation pour une concentration de $4 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ de H₂O₂.

Par ailleurs, la dégradation de l'indigo a été étudiée comparativement par oxydation anodique avec une électrode de BDD. L'effet du pH a été étudié pour trois milieux : acide, neutre et basique. D'après cette étude, pH = 3.0 s'est avéré le milieu le plus favorable pour une minéralisation rapide et efficace de l'Indigo solubilisé l'hydrosulfite de sodium. Le suivi du COT au cours de l'électrolyse suit une cinétique de pseudo premier ordre; le taux d'abattement après 7 h d'électrolyse était de l'ordre de 97%.

L'étude de la cinétique de disparition a montré que l'oxydation de l'Indigo par les radicaux hydroxyles est beaucoup plus rapide avec procédé photo-Fenton qu'avec oxydation anodique; la disparition de l'Indigo étant complète après seulement 5 min d'irradiation comparée à 5 h d'électrolyse. Ce phénomène est expliqué par le fait que la production des radicaux hydroxyles est maximale (réactions V-1 et V-2) au début du traitement par procédé photo-Fenton. Il faut noter que dans le cas de l'oxydation anodique la disparition de l'indigo est synonyme de sa minéralisation, ce qui n'est pas le cas de photo-Fenton.

L'analyse par CLHP des échantillons montre que le procédé d'oxydation anodique avec BDD est efficace pour la dégradation aussi bien des composés aromatiques qu'aliphatiques.

En revanche, l'étude de la minéralisation de l'indigo par procédé photo-Fenton nécessite une amélioration des conditions opératoires. Vu la difficulté de solubiliser l'indigo et pour éviter l'ajout de réactifs (hydrosulfite de sodium), nous avons choisi l'AO 7, comme modèle, pour l'étude de l'optimisation des concentrations de réactifs à ajouter, à savoir la concentration des ions ferriques et du peroxyde d'hydrogène dans le procédé photo-Fenton. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.



CHAPITRE VI

ÉTUDE COMPARATIVE DES PROCÉDÉS

D'OXYDATION AVANCÉE

VI-1. INTRODUCTION

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié en premier lieu la dégradation du colorant azoïque l'AO 7, par le procédé de photocatalyse homogène photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Comme est indiqué précédemment, dans cette technique, l'efficacité du traitement dépend fortement du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ qui constitue le facteur clé dans la dégradation de la matière organique. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de la concentration du catalyseur (Fe^{3+}) et celle du H_2O_2 ainsi que du rapport R.

En deuxième lieu, nous avons essayé d'optimiser les conditions opératoires de minéralisation de ce colorant par oxydation anodique utilisant une électrode de BDD.

Par la suite, nous avons mené une étude comparative pour l'oxydation de l'AO 7 par trois procédés d'oxydation avancée : photo-Fenton, oxydation anodique et électro-Fenton avec Pt et BDD. Cette étude a permis de montrer l'efficacité de chaque procédé dans le cas de traitement de l'AO 7 et de calculer le coût de chaque procédé considéré dans ses conditions optimales de dégradation.

A la fin de ce chapitre, après avoir déterminé le procédé de traitement le plus efficace et le moins coûteux, nous avons essayé de l'appliquer pour traiter un effluent réel issu de l'industrie du textile en Tunisie.

VI-2. ÉTUDE DE L'OXYDATION DE L'AO 7 PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON

L'oxydation de l'AO 7 par le procédé photo-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$) a été étudiée pour examiner la performance de cette technique sur la dégradation de la matière organique en solution aqueuse sous différentes conditions expérimentales en terme du rapport R. Le pH du milieu a été fixé à 3 comme étant la valeur optimale donnant le meilleur rendement de minéralisation. En plus de l'oxydation par des radicaux hydroxyles générés par le système, les composés organiques présents dans le milieu peuvent absorber la lumière et atteindre des états excités capables de provoquer des réactions chimiques qui entraînent la rupture des liaisons chimiques.

Dans une étude ultérieure, Pignatello [77] a montré que la photochimie permet d'améliorer la cinétique d'oxydation des polluants organiques, suite à la catalyse du fer

ferrique en présence de la lumière. Par conséquent, nous avons utilisé du Fe^{3+} comme catalyseur.

L'objectif de cette étude est de déterminer le coût du traitement pour un bon abattement du COT avec un minimum de réactifs ajoutés. Ainsi, nous avons essayé d'optimiser le rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{3+}]_0$ sur la cinétique de minéralisation de l'AO 7. Notre étude a porté essentiellement sur l'influence de la concentration des ions ferriques pour différents rapports R, l'influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène et l'influence du rapport R.

VI-2-1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES IONS FERRIQUES

Nous avons fait varier la concentration des ions ferriques de $2 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pour une concentration constante du peroxyde d'hydrogène égale à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure VI-1. On constate qu'une augmentation de la concentration des ions ferriques de $2 \cdot 10^{-4}$ à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ augmente le taux d'abattement du COT. Toutefois, au-delà de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($[\text{Fe}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), la concentration de Fe^{3+} devient limitante. Le pourcentage du COT est de l'ordre de 88% après 120 min d'irradiation avec $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} contre 85% avec $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. En effet, la diminution de l'abattement du COT lors de l'augmentation de la concentration du catalyseur peut s'expliquer par la présence de la réaction parasite (IV-1) entre les ions ferriques et les radicaux hydroxyles formés au détriment de la réaction classique de Fenton dans le milieu.

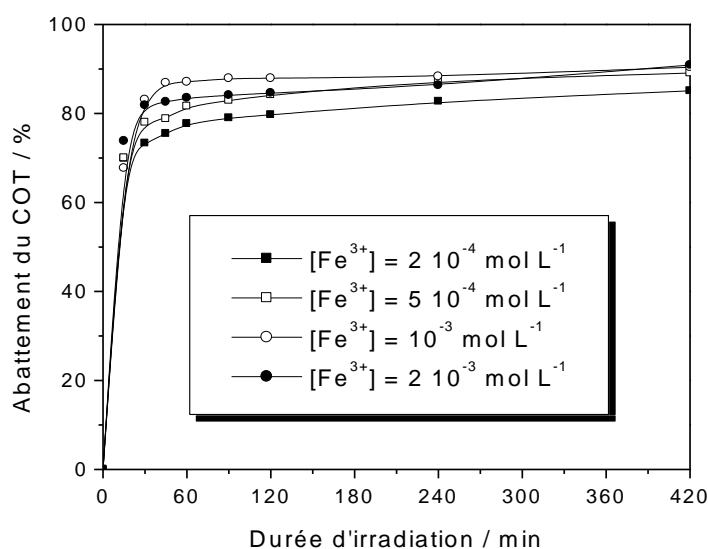


Figure VI-1 : Abattement du COT pour différentes concentrations du fer (III) en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution d'AO 7.

$C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{COT}_0 = 28,8 \text{ mg C L}^{-1}$), $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $V = 1,4 \text{ L}$.

Par ailleurs, Ghaly et al. [238] lors de l'étude de la dégradation du p-chlorophénol par procédé photo-Fenton, ont montré qu'une addition plus élevée de sel de fer a pour conséquence une coloration brune de la solution qui gêne l'absorption de la lumière UV nécessaire pour la photo-décomposition. De plus, l'utilisation de quantités importantes de fer est déconseillée, puisqu'elle exige une étape additionnelle de traitement pour éliminer le fer qui reste en solution. En outre, les directives européennes [239] autorisent à 2 mg L^{-1} la quantité de fer dans les eaux traitées avant rejet dans l'environnement et à 20 mg L^{-1} son déchargement dans les installations de traitement biologiques municipales. Ainsi, il est souhaitable que le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ soit le plus faible possible.

VI-2-2. INFLUENCE DU RAPPORT $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$

Nous avons réalisé une série d'expérience pour différents rapports R à des concentrations variables des ions ferriques : $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} et $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pour montrer l'influence du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ sur le taux de minéralisation de l'AO 7 par procédé photo-Fenton. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure VI-2.

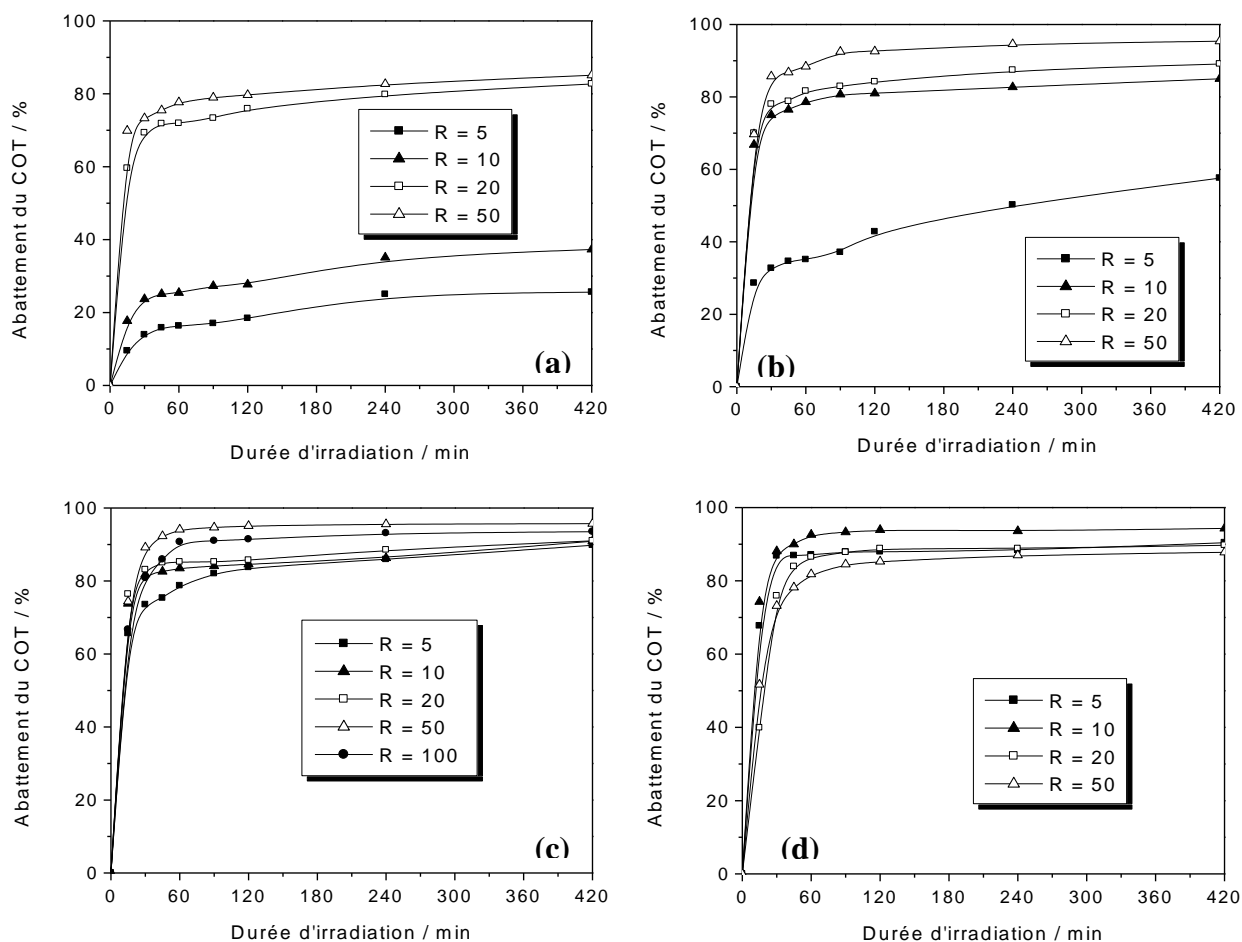


Figure VI-2 : Evolution du COT pour différents rapports $R = H_2O_2/[Fe^{3+}]$ en fonction du temps d'irradiation au cours du traitement d'une solution d'AO 7.

$C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($COT_0 = 28,8 \text{ mg C L}^{-1}$), $pH = 3$, $V = 1,4L$,
 $[Fe^{3+}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (a), $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (b), $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (c) $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (d).

De cette figure, on constate que pour une concentration plus ou moins faible des ions ferriques ($2 \cdot 10^{-4}$ ou $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), toute augmentation du rapport R (augmentation de la concentration de H_2O_2) engendre une augmentation de l'efficacité du procédé. Toutefois, à des concentrations plus élevées en ions Fe^{3+} , l'augmentation de la concentration en H_2O_2 présente une limite. En effet, à une concentration de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en ions Fe^{3+} , l'augmentation du rapport R de 50 à 100 fait diminuer le taux d'abattement du COT de 95 à 91% après 120 min de traitement. Par ailleurs, le rapport R est optimal à la valeur vde 10 pour une concentration des ions ferriques de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Au-delà de 10, l'augmentation de R diminue l'efficacité du procédé : l'abattement du COT diminue de 89 à 85% au bout de 120 min d'irradiation suite à une augmentation du rapport de 20 à 50. Ce phénomène

montre qu'un excès de réactifs (H_2O_2 ou Fe^{3+}) peut devenir un facteur limitant suite à des réactions parasites de consommation des radicaux hydroxyles [240-244] (réactions I-25, I-38 et I-41).

En outre, les courbes d'abattement du COT avec un rapport constant de 50 semblent être très voisines pour les concentrations $5 \cdot 10^{-4}$ et $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en ions ferriques. Le taux d'abattement du COT est de l'ordre de 95%, après 120 min d'irradiation avec $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} contre 92,5% avec $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . En conséquence, on peut conclure qu'un rapport R de 50 à une concentration constante de Fe^{3+} de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, optimise de façon très efficace la minéralisation de l'AO 7 par procédé photo-Fenton sous nos conditions expérimentales : le taux de minéralisation obtenu est de l'ordre de 95,1% et 95,7%, après 120 et 420 min d'irradiation, respectivement. Le ralentissement observé sur les temps d'irradiation longue peut être attribué à la présence des composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent bien à l'oxydation par les radicaux hydroxyles. Ces composés aliphatiques résistent plus aux radicaux hydroxyles que les composés aromatiques à cause d'un nombre de sites actifs beaucoup plus faible dû à leur structure chimique et à cause du mode d'action des $\cdot\text{OH}$ sur ces composés.

VI-3. ÉTUDE DE L'OXYDATION DE L'AO 7 PAR PROCÉDÉ D'OXYDATION ANODIQUE

L'oxydation anodique est l'une des techniques électrochimiques les plus prometteuses pour le traitement des eaux usées chargées de polluants organiques.

L'efficacité de ce procédé est principalement due au choix de l'électrode appropriée (anode) qui permet de minéraliser efficacement la matière organique. L'électrode de BDD a été prouvée efficace pour la minéralisation de différentes variétés de polluants organiques, tels que les phénols [245-247], les chlorophénols [212,247], les pesticides [77,122,248, 249], et les eaux usées chargée de polluants organiques [250].

Par ailleurs, Sirés et al [123] ont étudié la dégradation de l'acide clofibrique par oxydation anodique et ont rapporté que ce produit ainsi que ses intermédiaires sont minéralisés avec des taux semblables dans la gamme de pH de 2 à 12. Ainsi, dans cette partie du travail, nous avons essayé d'étudier la minéralisation de l'AO 7 par oxydation anodique avec BDD dans différents milieux : acide, neutre et basique.

VI-3-1. INFLUENCE DU pH DU MILIEU

Nous avons travaillé avec une anode de BDD de 35 cm² de surface et d'une cathode en feutre de carbone de 135 cm² de surface afin d'étudier l'influence du pH du milieu sur l'oxydation anodique de l'AO 7. Ainsi, une solution de 1,5 10⁻⁴ mol L⁻¹ d'AO 7 a été électrolysée avec une intensité de 300 mA pour valeurs de pH (3; 6,5 et 12) par ajout, soit d'acide sulfurique, soit de l'hydroxyde de sodium. Le pH de la solution à traiter est contrôlé tout au long de l'électrolyse à l'aide d'un pH-mètre.

Les résultats de l'abattement du COT au cours de l'électrolyse par oxydation anodique avec BDD sont résumés sur la figure VI-3.

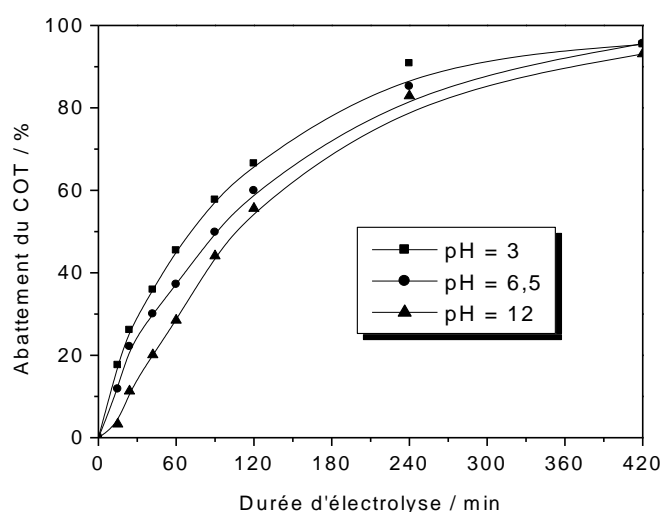


Figure VI-3 : Abattement du COT pour différents pH en fonction du temps au cours du traitement d'une solution d'AO 7 par oxydation anodique avec BDD.

[AO 7] = 1,5 10⁻⁴ mol L⁻¹ (COT₀ = 28,8 mg C L⁻¹), [Na₂SO₄] = 5 10⁻² mol L⁻¹,

I = 300 mA, V = 0,3 L.

Sur cette figure, on peut observer un abattement continu et rapide du COT pour toutes les solutions d'AO 7 traitées avec l'anode de BDD dans les trois milieux : acide, neutre et basique. Le taux de minéralisation obtenu en 7 h d'électrolyse est de l'ordre de 95% dans les milieux acide et neutre et de l'ordre de 93% dans le milieu basique. Ce résultat ainsi obtenu montre que l'AO 7 et ses sous-produits sont presque totalement minéralisés par oxydation anodique avec BDD indépendamment du pH du milieu. Ce résultat est en bon accord avec ceux de Sirès et *al.* [123]. En revanche, il est à noter que la cinétique de minéralisation est légèrement plus rapide en milieu acide. En effet, le taux

d'abattement du COT obtenu après 60 min de traitement est de l'ordre de 45%, 37% et 28% avec des pH acide, neutre et basique, respectivement.

Ce résultat est semblable à celui observé dans le cas du traitement d'une solution d'indigo avec oxydation anodique avec une anode de BDD et une cathode en platine (chapitre 5).

VI-3-2. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DISPARITION

La cinétique de dégradation d'une solution $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'AO 7 a été étudiée en fonction du pH du milieu dans les conditions opératoires signalées dans le paragraphe précédent. L'évolution de la concentration de l'AO 7 au cours de l'électrolyse par oxydation anodique a été suivie par CLHP et les résultats obtenus sont présentés dans la figure VI-4.

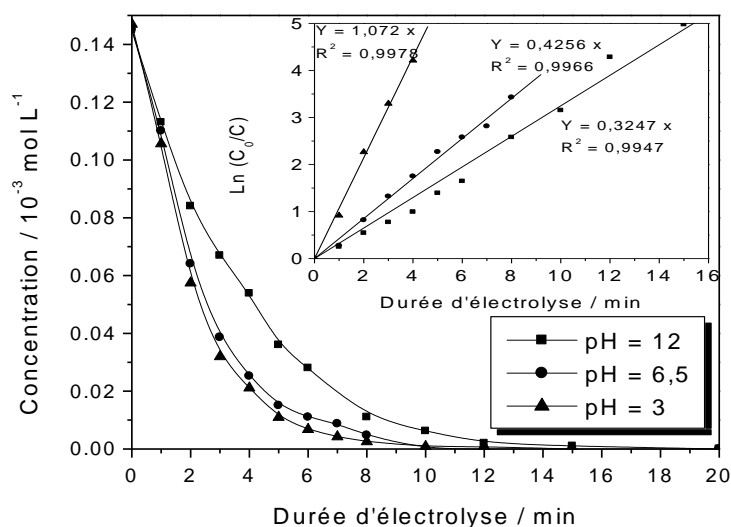


Figure VI-4 : Cinétique de disparition de l'AO 7 en fonction du temps au cours du traitement par oxydation anodique avec BDD.

$$[\text{AO 7}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, I = 300 \text{ mA}, V = 0,3 \text{ L}.$$

L'analyse de cette figure montre que la cinétique de disparition de l'AO 7 par oxydation anodique avec BDD suit une loi de pseudo-premier ordre. L'AO 7 disparaît totalement après 10, 12 et 15 min d'électrolyse dans un milieu acide, neutre et basique, respectivement. Par ailleurs, les constantes cinétiques apparentes sont de l'ordre de 1,07; 0,423 et 0,32 min^{-1} respectivement à pH = 3; 6,5 et 12. Ces résultats montrent que la disparition de l'AO 7 se fait nettement plus rapide en milieu acide. La vitesse de la réaction d'oxydation est beaucoup plus lente en milieu basique.

VI-4. ÉTUDE DE L'OXYDATION DE L'AO 7 PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON AVEC Pt ET BDD

VI-4-1. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION

Sous les conditions opératoires utilisées dans les paragraphes précédents (photo-Fenton et oxydation anodique) : concentration du colorant = $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (COT = 28,8 mg C L⁻¹), cathode en feutre de carbone de 135 cm² de surface, intensité du courant de 300 mA et une concentration en ions ferriques de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

La Figure VI-5 présente les résultats des expériences concernant l'oxydation de l'AO 7 par le procédé électro-Fenton utilisant les anodes de BDD et Pt, respectivement.

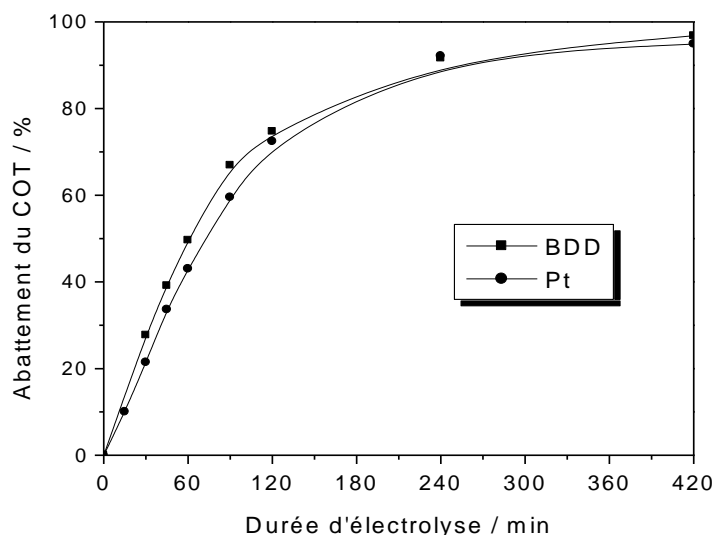


Figure VI-5 : Abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement d'une solution d'AO 7 par oxydation anodique avec BDD.

$$[\text{AO 7}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ (COT}_0 = 28,8 \text{ mg C L}^{-1}\text{), } [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, I = 300 \text{ mA}, V = 0,3 \text{ L.}$$

On constate que l'utilisation d'une anode de BDD à la place de Pt conduit à une légère amélioration de l'efficacité de minéralisation des solutions aqueuses d'AO7 en début de traitement. Le taux de minéralisation en terme d'abattement de COT des solutions aqueuses d'AO 7 atteint 43%, après 60 min d'électrolyse avec Pt; contre 50% avec l'anode de BDD. L'anode de platine a un pouvoir d'oxydation plus faible que celui de l'anode de BDD (tableau V-1). Toutefois, en fin de minéralisation l'utilisation de l'une ou l'autre

électrode aboutit au même taux d'abattement suggérant ainsi l'efficacité de ce procédé avec les deux types d'électrode.

VI-4-2. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DISPARITION

La figure VI-6 représente la cinétique de disparition de l'AO 7 lors du traitement électro-Fenton avec une anode de Pt et BDD. Cette figure montre que la disparition du colorant sur une électrode de BDD est beaucoup plus rapide que sur une électrode de Pt. La disparition est totale après seulement 6 min avec une électrode de BDD contre 10 min avec une électrode de Pt. Ce phénomène est dû en fait au pouvoir oxydant fort (haute surtension d'O₂) de ce type d'électrode qui favorise la génération des radicaux hydroxyles par oxydation de l'eau (réaction V-6) [123,195,231,250] :

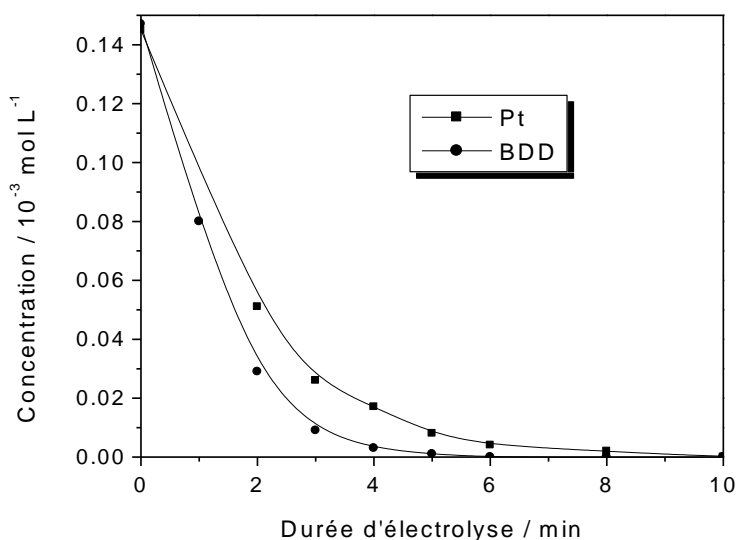


Figure VI-6 : Cinétique de disparition de l'AO 7 lors du traitement par procédé électro-Fenton avec une électrode de platine et de diamant dopé au bore.

$[AO\ 7] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[Na_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$,

$I = 300 \text{ mA}$, $V = 0,3 \text{ L}$.

VI-5. COMPARAISON DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE MIS EN JEU DANS CE TRAVAIL

Nous avons souhaité de conclure ce travail par une comparaison des POA utilisés : photo-Fenton, oxydation anodique sur BDD et électro-Fenton avec une anode de Pt et de BDD dans le cas de la minéralisation d'une solution d'AO 7. Ainsi, une solution de $1,5 \cdot 10^{-4}$

mol L⁻¹ d'AO 7 a été traitée dans les conditions optimales de chaque procédé. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure VI-7.

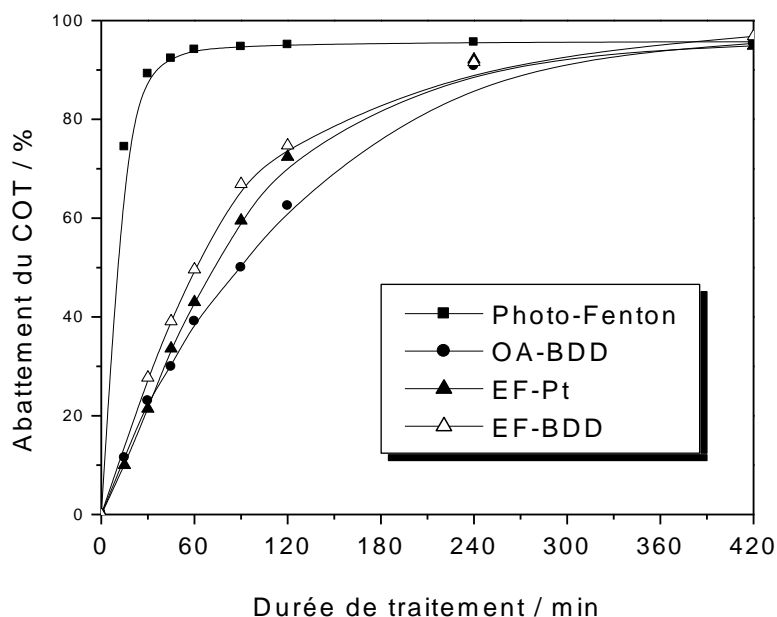


Figure VI-7 : Abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement d'une solution aqueuse de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ ($COT_0 = 28,8$ mg C L⁻¹) d'AO 7 par les procédés d'oxydation avancées:

- (■) photo-Fenton, $R = 50$ ($[H_2O_2] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, $[Fe^{3+}] = 10^{-3}$ mol L⁻¹), pH = 3, V = 1,4 L
- (●) OA-BDD, I = 250 mA, $[Na_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, pH = 3, V = 0,3 L
- (▲) EF-Pt, I = 250 mA, $[Fe^{3+}] = 10^{-4}$ mol L⁻¹, $[Na_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, pH = 3, V = 0,3 L
- (Δ) EF-BDD, I = 250 mA, $[Fe^{3+}] = 10^{-4}$ mol L⁻¹, $[Na_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, pH = 3, V = 0,3 L.

Il ressort de cette figure que la minéralisation de la solution aqueuse d'AO 7 est presque totale avec les différents POA appliquées dans cette étude : photo-Fenton, oxydation anodique avec BDD (OA-BDD), électro-Fenton avec anode Pt (EF-Pt) et électro-Fenton avec anode BDD (EF-BDD). Le taux d'abattement du COT obtenu en fin de minéralisation est respectivement de l'ordre de 95,7; 95,4; 94,9 et 96,8%. En revanche, le procédé photo-Fenton s'est avéré le plus rapide au début du traitement. En effet, le taux de minéralisation de l'AO 7 en terme d'abattement du COT atteint presque son maximum (94%), après seulement 60 min d'irradiation. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la production des radicaux hydroxyles est maximale au début du traitement. L'allure de cette courbe est semblable à celle obtenue dans l'étude menée par Meijuan et *al.* [251].

Toutefois, la comparaison des autres procédés montre que le procédé EF-BDD est légèrement plus rapide au début du traitement que les procédés EF-Pt et OA-BDD. En effet, si on compare les procédés EF-BDD et OA-BDD, on constate que la mise en place de la réaction de Fenton, améliore l'efficacité du traitement par production des radicaux hydroxyles dans le milieu homogène, comparé au procédé de OA-BDD où les radicaux hydroxyles ne sont formés qu'à la surface de l'anode. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux obtenus par Oturan *et al.* [132] et Sires *et al.* [208].

VI-6. IDENTIFICATION ET SUIVI DES IONS INORGANIKES

Après avoir pu identifier les conditions opératoires optimales de minéralisation de l'AO 7 avec les différents procédés nous avons essayé d'identifier et de suivre qualitativement et quantitativement les ions inorganiques libérés au cours du traitement. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure VI-8. L'analyse de cette figure montre que:

- la libération des ions SO_4^{2-} par les différents procédés suit presque celle de l'abattement du COT au cours du traitement. En effet, après 90 min de traitement, la quantité la plus importante est obtenue par procédé photo-Fenton. En fin de minéralisation, de l'ordre de 80, 93 et 98% de sulfate théorique sont obtenus respectivement avec photo-Fenton, oxydation anodique avec BDD et électro-Fenton avec Pt et BDD;
- la libération des ions NO_3^- avec les trois procédés est relativement faible par rapport à celle des ions NH_4^+ . Toutefois, elle est beaucoup plus importante avec EF-BDD qu'avec EF-Pt. En effet, l'apparition des ions NO_3^- est perceptible dès les premières minutes d'électrolyse en quantité importante lors du traitement EF-BDD. Les nitrates obtenus en fin de minéralisation représentent 5,6; 32; 15,6 et 40% de l'azote total, respectivement pour photo-Fenton, OA-BDD, EF-Pt et EF-BDD;

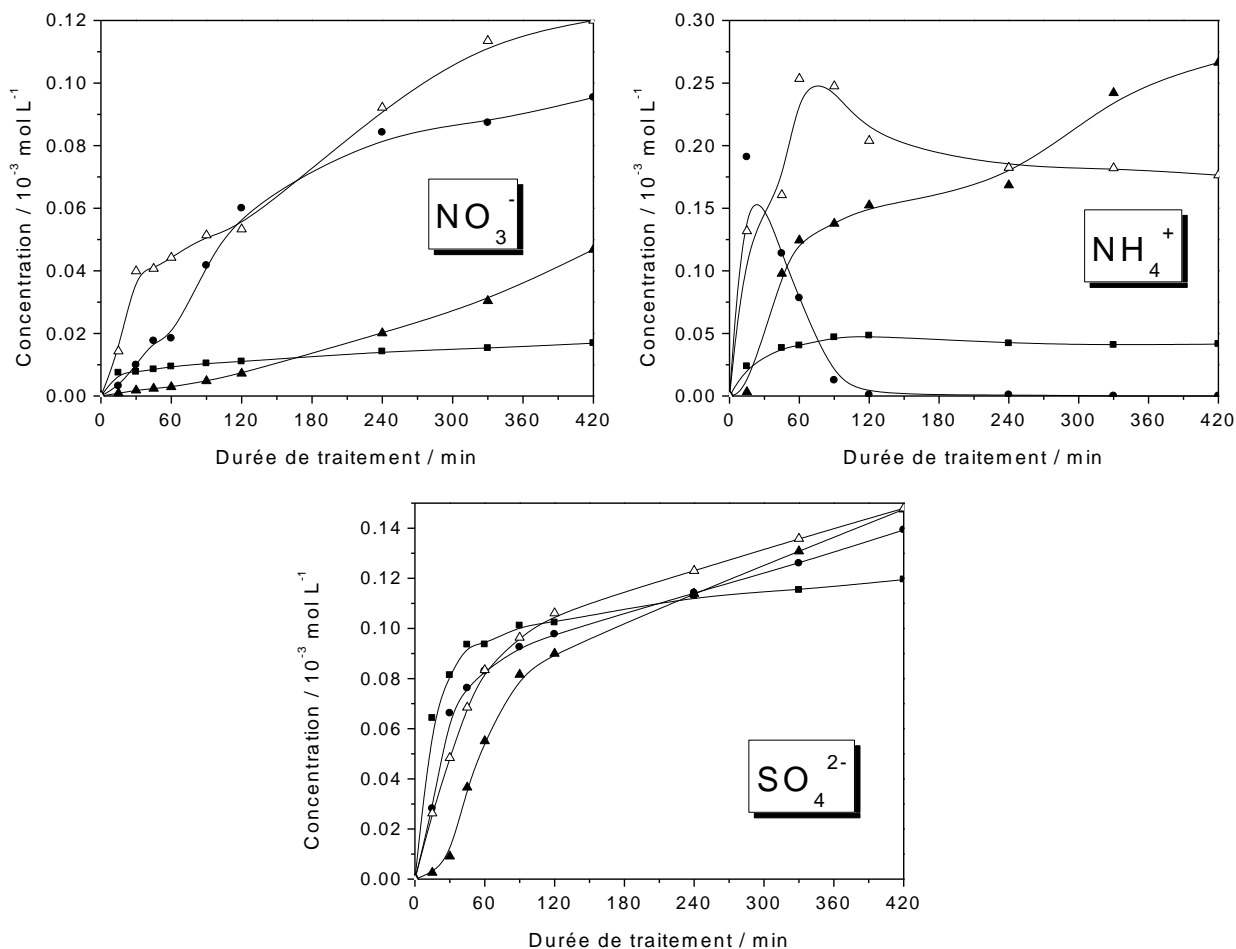


Figure VI-8 : Evolution des ions inorganiques lors de la minéralisation de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'AO 7 par :

(■) photo-Fenton, $R = 50$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $\text{pH} = 3$, $V = 1,4 \text{ L}$

(●) OA-BDD, $I = 250 \text{ mA}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $V = 0,3 \text{ L}$

(▲) EF-Pt, $I = 250 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $V = 0,3 \text{ L}$

(Δ) EF-BDD, $I = 250 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$,
 $V = 0,3 \text{ L}$.

- la libération des ions ammonium est importante dès les premières minutes de traitement, surtout avec OA-BDD et EF-BDD où la concentration atteint à la valeur maximale après seulement 30 et 60 min, respectivement. En revanche, avec ces deux procédés, la concentration de ces ions diminue après ce maximum. Il est à noter que les ions NH_4^+ ne s'oxydent pas en NO_3^- avec le système BDD/futre de carbone. Ce résultat est déjà obtenu par Flox et *al.* [217] et confirmé dans notre étude lors de l'électrolyse de 0,5 L d'une solution synthétique de NH_4^+ ($(\text{NH}_4)_2\text{CH}_3\text{COO}$) avec le système BDD/futre de carbone. En fin de minéralisation, l'azote total (formé par les ions NO_3^- et NH_4^+)

représente ≈20, 32, 98 et 97% par procédé photo-Fenton, OA-BDD et EF-Pt et EF-BDD. L'ordre de libération de ces ions suit celui de l'abattement du COT. Dans le cas du procédé EF-Pt et EF-BDD, l'azote et le soufre totaux libérés sont en bon accord avec les taux du COT obtenus.

VI-7. CALCUL DES COÛTS DE FONCTIONNEMENT DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE EMPLOYÉS

Un grand effort scientifique a été mené par plusieurs groupes de recherche pour étudier une grande variété de techniques de traitement. En revanche, un manque d'information est remarquable sur l'évaluation de coût et le choix approprié du meilleur procédé pour le traitement des eaux usées issues des industries. Par conséquent, dans cette partie de notre étude, un effort a été consacré pour calculer le coût énergétique et celui des produits utilisés par des procédés appliqués. Cette étude nous permet ainsi de comparer les différents procédés et de les valoriser. Ainsi, dans les conditions opératoires optimales définies dans les paragraphes précédents, nous avons essayé d'évaluer le coût de chaque procédé. Le calcul de l'énergie consommée, exprimée en kW.h, est déterminé à partir des relations suivantes :

$$\text{Energie électrique (J)} : W = U \times I \times \Delta t \quad (\text{VI-1})$$

où U : représente la tension entre les deux électrodes (V), I : l'intensité du courant (A) et Δt : la durée du traitement (s).

$$\text{Or, Puissance électrique (W)} : P = U \times I \quad (\text{VI-2})$$

L'énergie électrique consommée en kW.h est donnée alors par la relation:

$$W \text{ (kW.h)} = \frac{P \times \Delta t}{3600} \times 10^{-3} \quad (\text{VI-3})$$

Les tableaux VI-1 et VI-2 résument la quantité d'énergie électrique consommée pour le traitement de 1 m³ d'une solution d'AO 7 de concentration initiale de 1,5 10⁻⁴ mol L⁻¹ avec les trois procédés étudiés à différents temps de traitement : 60, 240 et 420 min et une estimation du coût énergétique et du coût total de chaque procédé. Le prix de l'électricité dépend fortement du pays. Le prix unitaire de l'électricité pour usage industriel est de l'ordre de 0,10 € par kW.h en France et de l'ordre de 0,134 dinar par kW.h en Tunisie.

Tableau VI-1 : Estimation du coût des réactifs utilisés dans chaque procédé.

Réactifs ajoutés	EF-Pt			EF-BDD			OA-BDD		Photo-Fenton		
	<i>Fe(III)</i>	<i>Na₂SO₄</i>	<i>H₂SO₄</i>	<i>Fe(III)</i>	<i>Na₂SO₄</i>	<i>H₂SO₄</i>	<i>Na₂SO₄</i>	<i>H₂SO₄</i>	<i>Fe(III)</i>	<i>H₂O₂</i>	<i>H₂SO₄</i>
Quantité ajoutée (kg/m ³ solution)	0,0245	7,100	0,184	0,0245	7,100	0,184	7,100	0,184	0,245	5,110	0,184
Coût (euro)	0,407	39,260	0,517	0,407	39,260	0,517	39,260	0,517	4,070	67,100	0,517
Coût total des réactifs ajoutés (euro)	40,184			40,184			39,777		71,687		
Coût total des réactifs ajoutés (dinar)	73,13			73,13			72,39		130,47		

Tableau VI-2 : Quantité d'énergie consommée, estimation du coût énergétique et du coût total de chaque procédé.

Tension U (V)	EF-Pt			EF-BDD			OA-BDD			Photo-Fenton		
	P = 40 W											
Intensité du courant imposée I (A)	0,30			0,30			0,30					
	à 60 min	à 240 min	à 420 min	à 60 min	à 240 min	à 420 min	à 60 min	à 240 min	à 420 min	à 60 min	à 240 min	à 420 min
Energie consommée (kW.h)	3,30	13,20	23,10	6,40	25,60	44,80	6,40	25,60	44,80	28,60	114,00	200,00
Coût énergétique (euro)	0,33	1,32	2,31	0,64	2,56	4,48	0,64	2,56	4,48	2,86	11,40	20,00
Coût énergétique (dinar)	0,44	1,77	3,09	0,86	3,43	6,00	0,86	3,43	6,00	3,83	15,27	26,80
Coût total (euros)	40,51	41,50	42,49	40,82	42,74	44,66	40,42	42,33	44,25	74,63	78,5	91,77
Coût total (dinar)	73,57	74,90	76,22	73,99	76,56	79,13	73,25	75,82	78,39	134,30	145,74	157,27

Le tableau VI-2 résume les coûts totaux (coût énergétique et des réactifs ajoutés) des POA utilisés dans cette étude calculés à différents temps de traitement : 60, 240 et 420 min. Le procédé photo-Fenton permet d'atteindre un maximum de minéralisation (94%) après seulement 60 min d'irradiation, alors que les deux autres procédés (OA et EF) n'atteignent un maximum de minéralisation qu'après 7 h de traitement. En revanche, le tableau VI-2 montre que le procédé photo-Fenton, malgré qu'il permette de minéraliser la presque totalité de la matière organique en un temps court, il engendre le coût le plus élevé. La minéralisation de 1 m³ d'AO 7 dans les conditions optimales de traitement ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) coût environ 74,63 € (134,3 dinar), comparée à 42,49 € (76,22 dinar); 44,46 € (79,13 dinar) et 44,25 € (78,39 dinar), respectivement pour les procédés EF-Pt, EF-BDD et OA-BDD. Toutefois, les procédés EF-BDD et OA-BDD s'avèrent aussi plus coûteux que leur efficacité nécessite l'emploi d'une électrode de BDD qui est à la fois chère et fragile. Par conséquent, le procédé électro-Fenton utilisant une anode en platine s'avère le plus efficace pour une meilleure minéralisation avec le coût le plus faible possible.

VI-8. TRAITEMENT D'UN EFFLUENT RÉEL PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

L'efficacité du procédé électro-Fenton a été vérifiée dans ce travail par la minéralisation presque totale des différents colorants étudiés (OD 61, AO 7, IC). Par ailleurs, l'étude de la comparaison des procédés d'oxydation avancée et l'estimation du coût montrent que le procédé électro-Fenton utilisant une anode en platine permet la minéralisation presque totale des colorants étudiés avec le coût le plus faible. Par conséquent, nous avons appliqué ce procédé au traitement d'un rejet industriel issu de l'industrie de textile en Tunisie. L'électrolyse a été effectuée dans deux conditions opératoires différentes : celles obtenues dans le chapitre IV et celles appliquées dans ce chapitre. Les résultats de minéralisation sont résumés dans la figure VI-9.

Cette figure montre que l'utilisation de l'une ou l'autre condition opératoire permet une minéralisation efficace du rejet industriel. En effet, après 11 h d'électrolyse par le procédé électro-Fenton, de l'ordre de 94% du COT initial (125 mg C L^{-1}) ont été minéralisés dans les deux conditions opératoires appliquées. Toutefois, l'utilisation d'une surface de cathode ainsi qu'une intensité plus importante dans un volume plus petit, permet

d'accélérer et d'améliorer l'efficacité du procédé électro-Fenton au début d'électrolyse. Ce résultat est confirmé par Pimentel *et al.* [252] lors de l'étude de la dégradation du phénol par procédé électro-Fenton en utilisant le feutre de carbone à deux dimensions différentes.

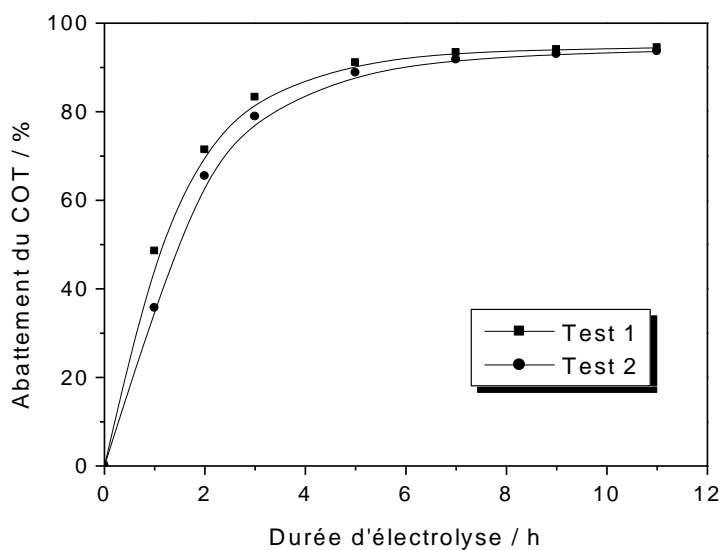


Figure VI-9 : Abattement du COT au cours de l'électrolyse d'un rejet réel de textile :

$$\text{pH} = 3.0, [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1};$$

Test 1: $V = 0,3 \text{ L}$, $I = 300 \text{ mA}$, surface de la cathode = 135 cm^2 ;

Test 2: $V = 0,5 \text{ L}$, $I = 250 \text{ mA}$, surface de la cathode = 60 cm^2 .

Les résultats ainsi obtenus illustrent bien l'efficacité du procédé électro-Fenton pour le traitement des rejets industriels chargés de polluants organiques. Toutefois, plusieurs autres facteurs peuvent intervenir pour améliorer ou non l'efficacité du procédé tels que : la surface des électrodes, le volume de la solution traitée, etc.

VI-9. CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que les solutions aqueuses d'AO 7 peuvent être dégradées de façon efficace par les trois procédés d'oxydation avancée appliqués dans cette partie (photo-Fenton, oxydation anodique avec BDD et électro-Fenton avec anode Pt et BDD). Dans le cas du procédé photo-Fenton, une optimisation du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ ainsi que la concentration d'ions ferriques et du peroxyde d'hydrogène a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré qu'un rapport de 50 à une concentration fixe de Fer (III) égale à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ permet d'atteindre un abattement du COT de l'ordre de

94%, au bout de 60 min. Au-delà de ce rapport, l'efficacité de la dégradation diminue en raison de la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès (réaction I-25). Par conséquent, sur le plan pratique, il faut veiller à ce que ni la quantité de Fe^{3+} , ni celle de H_2O_2 ne soit un facteur limitant pendant le traitement. Des valeurs optimales doivent être requises pour obtenir un meilleur rendement de minéralisation et diminuer le coût des réactifs à utiliser.

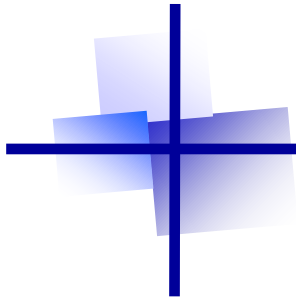
Par ailleurs, une étude de la dégradation de l'AO 7 a été réalisée par OA-BDD en faisant varier le pH initial du milieu. La minéralisation de ce colorant s'est avérée efficace à pH acide, neutre ou basique. Le taux d'abattement du COT obtenu après 7 h d'électrolyse est supérieur à 90%. Il est à noter que la cinétique de minéralisation est légèrement plus rapide au début du traitement à pH acide.

D'autre part, cette étude comparative des POA a été complétée par l'application du procédé électro-Fenton avec une anode de Pt et de BDD dans les mêmes conditions opératoires. L'application de l'électrode de BDD a légèrement amélioré l'efficacité du procédé électro-Fenton en accélérant la cinétique de minéralisation au début d'électrolyse. En fin de traitement, les procédés EF-Pt et EF-BDD permettent de dégrader plus de 95% du COT initial.

Cette étude nous a permis de calculer le coût de fonctionnement relatif à chaque procédé. Bien que le procédé photo-Fenton permette d'atteindre des taux d'abattement de la matière organique relativement élevés en un temps assez rapide, l'utilisation de la lumière artificielle UV et l'ajout des réactifs (surtout le peroxyde d'hydrogène) rend le coût du traitement assez élevé.

Par comparaison au procédé photo-Fenton, les procédés d'OA-BDD, EF-Pt et EF-BDD ne consomment ni une grande quantité d'énergie, ni de réactifs ajoutés. En revanche, l'utilisation de l'électrode de BDD avec une surface assez importante (35 cm^2) rend les procédés d'OA-BDD et EF-BDD plus coûteux. Par conséquent, on peut déduire de l'ensemble de ces résultats que le procédé électro-Fenton utilisant une anode de platine est le plus efficace pour aboutir à une minéralisation totale de l'AO 7 avec le coût le plus faible. Par ailleurs, le traitement d'un effluent réel issu de l'industrie de textile par le procédé électro-Fenton avec une anode de platine a permis d'obtenir la minéralisation presque totale du rejet initial (94% du COT initial ont été éliminés).

Le procédé électro-Fenton peut être ainsi appliqué à l'échelle industrielle pour le traitement de polluants organiques persistants et toxiques issus des rejets industriels.



CONCLUSION GÉNÉRALE

ET PERSPECTIVES

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée électrochimique et photochimique sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textile. Cette dégradation des colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

L'étude des propriétés du plasma d'air humide a permis de mettre en évidence son pouvoir acide dû à la présence des espèces acides telles que NO_2^- , NO_3^- , H_3O^+ , HNO_3 et HNO_2 et oxydant résultant de la présence d'espèces réactives fortement oxydantes telles que : $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 , O_3 , O . Ces propriétés ont été exploitées pour le traitement d'un colorant de textile, l'OD 61.

La combinaison du système Glidarc avec le procédé Fenton et la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 a amélioré l'efficacité de la dégradation de l'OD 61 et a permis d'atteindre un taux de disparition de l'ordre de 91% après 3 h d'exposition à l'effluage électrique de l'arc glissant. Par ailleurs, la minéralisation de l'OD 61 par le système Glidarc a été suivie par analyse du COT. Les résultats obtenus ont montré que ce procédé ne permet d'atteindre qu'un taux de minéralisation de l'ordre de 52%, après 10 h de traitement.

L'application de la méthodologie de recherche expérimentale, moyennant les plans factoriels et les matrices de Doehlert, a permis de déterminer les facteurs les plus influents (intensité du courant, concentration initiale du colorant et temps d'électrolyse) sur la réaction d'oxydation de l'OD 61 par procédé électro-Fenton et de définir les conditions optimales pour sa minéralisation totale : $[\text{DO61}] = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 250 \text{ mA}$ et temps d'électrolyse = 6 h. Dans ces conditions, le procédé électro-Fenton est capable de dégrader efficacement les trois colorants étudiés : l'OD 61, l'AO 7 et l'IC. Les taux d'abattement du COT sont de l'ordre de 98, 98 et 88% respectivement. Par ailleurs, l'étude cinétique de la réaction des radicaux hydroxyles sur les colorants étudiés a permis de déterminer les constantes de vitesse apparentes dans un premier temps et les constantes de vitesse absolues dans un second temps par la technique de la "cinétique compétitive" à l'aide d'un composé de référence (dans notre cas la benzophénone). Les constantes de vitesse absolues sont respectivement de $(2,06 \pm 0,14) \times 10^{10}$, $(1,10 \pm 0,04) \times 10^{10}$ et $(4,35 \pm 0,65) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ l'OD 61, l'AO 7 et l'IC.

L'identification des intermédiaires réactionnels dans le cas de l'AO 7 (intermédiaires réactionnels aromatiques, acides carboxyliques et ions minéraux) a permis

l'élaboration d'un schéma de minéralisation avec les radicaux hydroxyles générés par électro-Fenton.

Les résultats de l'étude de la minéralisation des trois colorants pris individuellement ou en mélange ont montré que le COT diminue exponentiellement au cours du traitement par procédé électro-Fenton, ce qui prouve la capacité de cette technique à dépolluer les effluents chargés de matière organique et entre autres, les colorants de textile.

En effet, les taux de minéralisation obtenus après électrolyse par procédé électro-Fenton des trois colorants étaient de 98 % après 6 h et 9 h d'électrolyse, respectivement pour l'OD 61 et l'AO 7 et de l'ordre de 88 % pour l'IC après 9 h de traitement alors que dans le cas de leur mélange, il était de l'ordre de 94% après 9 h de traitement.

Le suivi de la toxicité au cours du traitement électro-Fenton des trois colorants montre que la dégradation aboutit à la formation de produits intermédiaires plus toxiques que la molécule mère mais qui se dégradent à leur tour jusqu'à minéralisation totale.

En vue d'évaluer le coût des différents procédés d'oxydation avancée appliqués dans ce travail, une étude de la minéralisation de l'AO 7 a été menée par : électro-Fenton avec une anode de Pt et BDD, oxydation anodique avec BDD et photo-Fenton dans les conditions opératoires optimales de chaque procédés. Dans le cas du procédé photo-Fenton, une optimisation du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ ainsi que la concentration des ions ferriques et celle du peroxyde d'hydrogène a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré qu'un rapport de $R = 50$ avec une concentration fixe de Fe^{3+} de 10^{-3} mol L⁻¹ permet d'atteindre un abattement du COT de l'ordre de 94% au bout de 60 min. Par ailleurs, l'utilisation de l'électrode de BDD comme anode dans le procédé électro-Fenton améliore l'efficacité de dégradation de l'AO 7, essentiellement au début d'électrolyse. Cette amélioration est due en effet à la production supplémentaire des radicaux hydroxyles à la surface de l'anode de haute surtension d'oxygène.

Le calcul du coût de fonctionnement de différents procédés étudiés (électro-Fenton avec anode de Pt et BDD, oxydation anodique avec BDD et photo-Fenton) a montré que le procédé photo-Fenton, bien qu'il permette de minéraliser la matière organique en un temps assez rapide, est le plus coûteux. Ceci est attribué à la forte consommation d'énergie due à l'utilisation de la lumière UV artificielle d'une part, et à l'ajout de quantités importantes de réactifs chimiques, d'autre part.

Toutefois, le procédé électro-Fenton s'est avéré efficace avec le coût le plus faible. Par conséquent, le traitement d'un effluent réel issu de l'industrie de textile par le procédé

électro-Fenton avec une anode de platine a été étudié par ce procédé qui a permis la minéralisation quasi totale du rejet initial : 94% du COT initial ont été éliminés.

En perspectives, en vue d'améliorer l'efficacité du procédé de plasma d'air humide, notre laboratoire de chimie analytique et électrochimie s'est investi pour la mise en place d'un nouveau système Glidarc formé d'un réacteur fermé et à circulation en continu de l'échantillon injecté directement dans le plasma.



RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Welham A., The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116 (2000) 140-143.
- [2] Zollinger H., Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991.
- [3] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- [4] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- [5] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [6] Servais P. La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre 1999, p. 49.
- [7] Greene J.C., Baughman G.L., Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28 (1996) 23-30.
- [8] Little L.W., Chillingworth M.A., in Reports on selected dyes and their effect, Editor :, American Dye Manufacturers Institute, 1974, New York,.
- [9] Clarke A.E., Anliker R., Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin.
- [10] Specht K., Platzek T., Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch. 91 (1995) 352-359.
- [11] Brown M.A., DeVito S.C., Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 23 (1993) 249-324.
- [12] Chung K.T., Fluk G.E., Andrews A.E., Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Appl. Environ. Microbio. 42 (1981) 641-648.
- [13] Reid T.M., Morton K.C., Wang C.Y., King C.M., Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems, Environ. Mutagenicity 6 (1984) 705-717.
- [14] Rosenkranz H.S., Klopman G., Structural basis of the mutagenicity of phenylazoaniline dyes, Mutat. Res. 221 (1989) 217-234.

- [15] Rosenkranz H.S., Klopman G., Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (1990) (2) 137-146.
- [16] Cartwright R.A., Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, *Environ. Health Persp.* (1983) 4913-4919.
- [17] Chung K.T., Cerniglia C.E., Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutat. Res.* 277 (1992) 201-220.
- [18] Jung R., Steinle D., Anliker R., A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30 (1992) 635-660.
- [19] Easton J.R., The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.
- [20] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 173-180.
- [21] Lin S.H., Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 57 (1993) 387-391.
- [22] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 189-196.
- [23] McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 (1987) 375-377.
- [24] Taylor J.S., Jacobs E.P. *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
- [25] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [26] Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3733-3738.
- [27] Anselme C., Jacobs E.P., *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996, pp. 401-1087.
- [28] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358.

- [29] Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52 (2003) 967–973.
- [30] López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by *ex situ* ^1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335 (2004) 135–149.
- [31] Loehr R.C., *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press, 1977, New York, NY, p. 382.
- [32] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *Catal Today* 53 (1999) 51-59.
- [33] *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)*, 85th edition, 2003, Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.
- [34] Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^{\bullet-}$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-886.
- [35] Haag W.R., Yao C.C.D., Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005-1013.
- [36] Staehelin J., Hoigné J., Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 16(1982) 676-681.
- [37] Imamura A., Hirao K., A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and $^\bullet\text{OH}$ radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 52 (1979) 287-292.
- [38] Dorfman L.M., Adams G.E., Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat Bur. Stand.* 46 (1973) (USA).
- [39] Land E.J., Ebert M., Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1181-1190.
- [40] Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan Jr. L.P., Strawb M., Worner M., Braun A.M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 5542-5550.

- [41] Vollhardt K.P.C., Schore N., *Traité de chimie organique*, 2nd Ed, Bruxelles : DeBoeck Université, 1995.
- [42] Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., Pinson J., Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method, *Pestic. Sci.* 55 (1999) 558-562.
- [43] Peleg M., The chemistry of ozone in the treatment of water, *Water Res.* 10 (1976) 361-365.
- [44] Wei W. K., Use of ozone in the treatment of water for potable purposes, *Wat. Sci. Technol.* 18 (1986) 95-108.
- [45] Benson S. W., Axworthy A. E. Jr., Implications of data on the gas phase decomposition of ozone, *Advances in Chemistry Series* 21 (1959) 398-404.
- [46] Glaze W.H., Drinking-water treatment with ozone, *Envir. Sci. Technol.* 21 (1987) 224-230.
- [47] Hoigné J., Bader H., Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Prog. Wat. Tech.* 10 (1978) 657-671.
- [48] Hoigné J., Bader H., Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, *Ozone Sci. Engng.* 1 (1979) 73-85.
- [49] Hoigné J., Bader H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, *Water Res.* 17 (1983) 173-183.
- [50] Yediler A., Lienert D., Koch M., Kettrup A., Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters – textile industry, a case study (AZ: II/72 146). Final report, Submitted to Volkswagen-Foundation, Germany, 2000.
- [51] Zhang F., Yediler A., Liang X., Kettrup A., Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydroxylzed C.I. Reactive Red 120, *Dyes pigments* 60 (2004) 1-7.
- [52] Neamtu M., Yediler A., Siminicanu I., Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study, *Dyes Pigments* 60 (2004) 61- 68.
- [53] Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons S.A., Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review, *Env. Techn.* 22 (2001) 409-427.

- [54] Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N., A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent, *Water Res.* 35 (2001) 2129-2136.
- [55] Lide D.R., *Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water*, 79th Ed., Cleveland (OH): Chemical Rubber Co., 1999, pp. 8-86.
- [56] Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mat.* 92 (2002) 33-50.
- [57] Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899.
- [58] Haber F., Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. R. Soc.* 147 (1934) 332-351.
- [59] Gallard H., De Laat J., Legube B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation, *New J. Chem.* 22 (1998) 263-268.
- [60] 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* 55 (2004) 715-723.
- [61] Lopez-Cueto G., Ostra M., Ubide C., Zuriarrain J., Fenton's reagent for kinetic determinations, *Anal. Chim. Acta* 515 (2004) 109–116
- [62] Bray W.G., Gorin M., Ferryl ion, a compound of tetravalent iron, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 2134.
- [63] Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J., Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, *Actual. Chimique* 277-278 (2004) 57-63.
- [64] Sun J.H., Sun S.P., Fan M.H., Guo H.Q., Qiao L.P., Sun R.X., A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 172-177.
- [65] 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.

- [66] Scott M.A., Hickey W.J., Harris R.F., Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product qualification, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2083-2089.
- [67] Behnajady M.A., Modirshahla N., Ghanbary F., A kinetic model for the decolorization of C.I Acid Yellow by Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 98-102.
- [68] Krutzler T., Bauer K., Optimization of a photo-Fenton prototype reactor, *Chemosphere* 38 (1999) 2517-2532.
- [69] Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Simon E., Garcia-Ochoa F., Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 595-601.
- [70] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 128-134.
- [71] Rupert G., Bauer R., Heisler G., The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process, *J. Photochem. Photobio. A* 73 (1993) 75-78.
- [72] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater, *J. Hazard. Mater. B.* 136 (2006) 763-769.
- [73] Rodriguez M., Abderrazik N., Contreras S., Chamarro E., Jiménez J., Esplugas S., Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 131-137.
- [74] Pignatello J.J., Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 944-951.
- [75] Tang W.Z., Huang C.P., 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1996) 1371-1378.
- [76] Safarzadeh-Amiri A., Bolton J., Cater S., Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water, *Solar Energy* 56 (1996) 439-443.
- [77] Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Arias C., Cabot P-L., Comninellis C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4487-4496.

- [78] Diagne M., Oturan N., Oturan M.A., Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Chemosphere* 66 (2007) 841-848.
- [79] Edelahi M.C., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne la Vallée, 2004.
- [80] Mallakin A., Dixon D.G., Greenberg B.M., Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere* 40 (2000) 1435-1441.
- [81] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
- [82] Venkatadri R., Peters R.W., Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10 (1993) 107-131.
- [83] Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., Photodestruction of Acid Orange 7 (AO 7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere* 55 (2004) 129-134.
- [84] Sauleda R., Brillas E., Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe²⁺ and UVA light, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 135-145.
- [85] Trapido M., Veressinina Y., Kallas J., Degradation of aqueous nitrophenols by ozone combined with UV-radiation and hydrogen peroxide, *Ozone Sci. & Eng.* 23 (2001) 333-342.
- [86] Kinght R.J., Sylva R.N., Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C, *I. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 779-783.
- [87] Faust B.C., Hoigne J., Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmospheric Environ.* 24 (1990) 79-89.
- [88] Zhao X.K., Yang G-P., Wang Y-J., Gao X-C., Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent, *J. Photochem. Photobiol.* 161 (2004) 215-220.
- [89] Mazellier P., Jirkovsky J., Bolte M., Degradation of diuron photoinduced by iron (III) in aqueous solution, *Pestic. Sci.* 49 (1997) 259-267.

- [90] Fdil F., Aaron J-J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A., Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux, *Rev. Sci. Eau* 16 (2003) 123-142.
- [91] Huaili Z., Yunxia P., Xinyi X., Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 457–464.
- [92] Gernak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R., Fernandez-Alba A. R., Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere* 50 (1) (2003) 71-78.
- [93] Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradation of 2-Nitrophenols in water treatment, *Appl. Catal. B: Environ.* 3 (1994) 335-350.
- [94] Bandara J., Morrison C., Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II – Kinetics and quantum yield for sunlight-induced reactions via Fenton type reagents, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 99 (1996) 57-66.
- [95] Aparna R., Hament K. R., Rakesh K. S., Photodegradation of Direct Yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺, *J. Hazard. Mater. B* 102 (2003) 231–241.
- [96] Maitha M.A., Rauf M.A., Ashraf S.S., A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 332-337.
- [97] Pouloupoulos S.G., Nikolaki M., Karampetsos D., Philippopoulos C.J., Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 582–587.
- [98] Herrmann J.M., Guillard C., Arguello M., Aguera A., Tejedor A., Piedra L., Fernandez-Alba A., Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catal. Today* 54 (1999) 353-367.
- [99] Konstantinou K.I., Albanis A.T., Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways, *Appl Catal B : Environ.* 42 (2003) 319-335.
- [100] Tanaka K., Abe K., Sheng C. Y., Hisanaga T., Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment, *Envir. Sci. Technol.* 26 (1992) 2534-2536.

- [101] Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O., Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1559-1565.
- [102] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Envir. Sci. Technol.* 25 (1991) 1522-1529.
- [103] Trillas M., Peral J., Donèch X., Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67 (1996) 237-242.
- [104] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi X., Bahnemann W.D., Environmental application of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-75.
- [105] Prairie R.M., Evans R.L., Stange M.B., Martinez S.L., An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1776-1782.
- [106] Ameta S.C., Ameta R., Vardia J., Ali Z., Photocatalysis: a frontier of photochemistry, *J. India Chem. Soc.* 76 (1999) 281-287.
- [107] Vinodgopal K., Stafford U., Gray K.A., Kamat P.V., Electrochemically assisted photocatalysis, II: The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-Chlorophenol on immobilized TiO₂ particulate films, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6797-6803.
- [108] Torimoto T., Ito S., Kuwabata S., Yoneyama H., Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1275-1281.
- [109] De Lima Leite R.H., Cognet P., Wilhelm A.M., Delmas H., Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 767-778.
- [110] Ragaini V., Selli E., Bianchi C.L., Pirola C., Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 251-258.
- [111] Francony A., Petrier C., Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) 77-82.

- [112] Maezawa A., Nakadoi H., Suzuki K., Furusawa T., Suzuki Y., Uchida S., Treatment of dye wastewater by using photo-catalytic oxidation with sonication. *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 615-620.
- [113] Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 31-42.
- [114] 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.
- [115] Boye B., Dieng M.M., Brillas E., Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3030-3035.
- [116] Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan N., Oturan M.A., Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process, *J. Soc. Chim.Tun.* 8 (2006) 223-228.
- [117] Comninellis C., Pulgarin C., Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 108-112.
- [118] Tahar N.B., Savall A., Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 277-283.
- [119] Li X.Y., Cui Y.H., Feng Y.J., Xie Z.M., Gu J.D., Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water Res.* 39 (2005) 1972-1981.
- [120] Feng J., Houk L.L., Johnson D.C., Lowery S.N., Carey J.J., Electrochemical of anodic oxygen transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3626-3631.
- [121] Comninellis C., Pulgarin C., Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 703-708.
- [122] Brillas E., Banos M.A., 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* 68 (2007) 199-209.

- [123] Sires I., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Arias C., Brillas E., Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation. Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 75–85.
- [124] Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodríguez R.M., Garrido J.A., Brillas E., Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5493-5503.
- [125] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trévin S., Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 96-102.
- [126] Oturan M.A., Peiroten J.L., Chartrin P., Acher A.J., Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3474-3479.
- [127] Oturan M.A., Pinson J., Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO• radicals, *New J. Chem.* 16 (1992) 705-710.
- [128] Oturan M.A., Pinson J., Hydroxylation by electrochemically generated •OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13948-13954.
- [129] Do J.S., Chen P., In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on modified graphite, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 936–942.
- [130] Brillas E., Boye B., Dieng M.M., Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 148-154.
- [131] Polcaro A.M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M., On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 147-151.
- [132] Oturan M.A., Brillas E., Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications, *Portugaliae Electrochemica Acta* 25 (2007) 1-18.
- [133] De Francesco M., Costamagna P., On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water, *J. Cleaner Production* 12 (2004) 159-163.

- [134] Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R., Electro-assisted methods for water purification, *Desalination* 115 (1998) 285-294.
- [135] Wang A., Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., Comparison of the degradation of 4-hydroxybenzoic acid in aqueous solutions by several oxidation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2001) 351-359.
- [136] Brillas E., Casado J., Aniline degradation by electro-Fenton and peroxy-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment, *Chemosphere* 47 (2002) 241-248.
- [137] Chen J., Liu M., Zhang J., Xian Y., Jin L., Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions, *Chemosphere* 53 (2003) 1131-1136.
- [138] Gallard H., De Laat J., Legube B., Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂, *Rev. Sci. Eau* 12 (2000) 713-728.
- [139] Özcan A., Sahin Y., Koparal A.S., Oturan M.A., Degradation of picloram by the electro-Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 718-727.
- [140] Hammami S., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan M.A., Oxidative degradation of Direct Orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology, *J. Electroanal. Chem.* 660 (2007) 75-84.
- [141] Abdelmalek F., Gharbia S., Benstaali B., Addou A., Brisset J.L., Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste, *Water Res.* 38 (2004) 2339-2347.
- [142] Burlica R., Kirkpatrick M.J., Finney W.C., Clark R.J., Locke B.R., Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges, *J. Electrostat.* 62 (4) (2004) 309-321.
- [143] Abdelmalek F., Ghezzar M. R., Belhadj M., Addou A., Brisset J. L., Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 23-29.
- [144] Tsgou-Sobze E.B., Moussa D., Doubla A., Hnatiuc E., Brisset J. L., Gliding discharge-induced oxidation of a toxic alkaloid, *J. Hazard. Mat.* 152 (2008) 446-449.

- [145] Du C.M., Shi T. H., Sun Y.W., Zhuang X. F., Decolorization of Acid Orange 7 solution by gas–liquid gliding arc discharge plasma, *J. Hazard. Mat.* 154 (2008) 1192-1197
- [146] Wang L., Jiang X., Liu Y., Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions, *J. Hazard. Mat.* 154 (2008) 1106–1114.
- [147] Hao X.L., Z.M. Hua, L.L. Cheng, Non-thermal plasma induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water, *J. Hazard. Mat.* 141 (2007) 475–482.
- [148] Bellakhal N., Moras F., Boulay S., Desanaux C., Brisset J.L., The use of gliding arc discharge for pollution abatement of industrial waste waters. *Water Waste Environ. Res.* 2 (2001) 59-68.
- [149] Bellakhal N., Dachraoui M., Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma. *Mater. Chem Phys.* 85 (2004), 366-369.
- [150] Czernichowski A., Gliding arc applications to engineering and environment control, *Pure & Appl. Chem.* 66 (6) (1994) 1301–1310.
- [151] Czernichowski A., Glidarc-I assisted partial oxidation of gaseous hydrocarbons. *Proceedings of the 14th international symposium on plasma chemistry, Prague Czech. Republic.* 5 (1999) 2625-2629.
- [152] Clements J.S., Sato M., Davis R.H., Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water, *IEEE Trans. Ind. Appl. IA* 23 (1985) 1372–1379.
- [153] Peyrous R., Pignolet P., Held B., Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22 (1989) 1658–1667.
- [154] Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C., Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electron by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 41 (1995) 3–30.
- [155] Mutaf-Yardimci O., Saveliev A.V., Fridman A.A., Kennedy L.A., Thermal and non thermal regimes of gliding arc discharge in air flow, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1632.
- [156] Benstaali B., Boubert P., Chéron B.G., Addou A., Brisset J.L., Density and rotational temperature measurements of NO[•] and [•]OH radicals produced by a gliding arc in humid air and their interaction with aqueous solutions, *Plasma Chem. Plasma Proc.* 22 (4) (2002) 553–571.

- [157] Burlica R., Kirkpatrick M.J., Locke B.R., Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water, *J. Electros.* 64 (2006) 35–43.
- [158] Diop A., Pastore P., Magno F., Détermination des ions nitrites et ammonium dans les eaux de puits de Pikine (Dakar) par la chromatographie ionique, *Can. Orstom. Sér. Pédol.* 26 (1991) 3.
- [159] Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C., Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulse corona discharge in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 41 (1995) 3-30.
- [160] Perrin J., Schmit J., Réactivité dans les plasmas (diagnostic des plasmas réactifs), Ed. de Physique, 1983, p 93-101.
- [161] Samaranayake W. J. M., Miyahara Y., Namihira T., Katsuki S., Sakugawa T., Hacham R., Akiyama H., Pulsed streamer discharge characteristics of ozone production in dry air, *IEEE T. Dielect. El. In.* 7 (2000) 254–260.
- [162] Lowke J.J., Morrow R., Theoretical analysis of removal of oxides, sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators, *IEEE T. Plasma Sci.* 23 (1995) 661–671.
- [163] Mok Y.S., Ham S.W., Nam I.S., Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogen oxides, *IEEE T. Plasma Sci.* 26 (1998) 1566–1574.
- [164] Khelifa M. K., Abdelmalek F., Khelifa A., Belhadj M., Addou A., Brisset J. L., Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 373–379.
- [165] Anthelman M.S., Harris F.J. Jr., *The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials*, Plenum Press, New-York, 1982, pp. 151, 152.
- [166] Bard A.J., Parsons R., Jordan J., *Standard Potentials in Aqueous Solution*, IUPAC and M. Dekker, New-York, 1984.
- [167] Czernichowski A., Fouillac C., Czernichowski I., Lesueur H., Chapelle J., Procédé de traitement électrochimique d'un gaz contenant de l'hydrogène sulfuré. Fr. Patent 8905356; 1989.
- [168] Doubla A., Abdelmalek F., Khelifa K., Addou A., Brisset J. L., Post-discharge plasma-chemical oxidation of iron(II) complexes, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 73-77.

- [169] Benstaali B., Moussa D., Addou A., Brisset J. L., Plasma treatment of aqueous solutes: some chemical properties of a gliding arc humid air, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 4 (1998) 171-179.
- [170] Doubla A., Bouba Bello L., Fotso M., Brisset J. L., Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 118-124.
- [171] Moussa D., Brisset J.L., Spent solvent by gliding arc, *Pro, ISPC N°14*, 1999, p. 2539.
- [172] Hammami S., Bellakhal N., Kallel M., Dachraoui M., Mise au point d'un nouveau procédé de dépollution des effluents tunisiens de tannerie: le plasma d'air humide, *Brevet d'invention N° 18609*, Tunisie 2007.
- [173] Moussa D., Abdelmalek F., Benstaali B., Addou A., Hnatiuc E., Brisset J.L., Acidity control of the gliding arc treatments of aqueous solutions: application to pollutant abatement and biodecontamination, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 29 (2005) 189–200.
- [174] Buxton G.V., Radiation chemistry of the liquid state (1) water and homogeneous aqueous solutions, in: A. Farhataziz, M.A.J. Rodgers (Eds.), *Radiation Chemistry, Principles and Applications*, VCH, Weinheim, Germany, 1987, pp. 321–376.
- [175] Hickling A., Electrochemical processes in glow discharge at the gas–solution interface, in: J.O.M. Bockris, B.E. Conway (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1971, pp. 329–373.
- [176] Dolan T.J., Electron and ion collisions with water-vapor, *J. Phys. D.* 26 (1) (1993) 4–8.
- [177] Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Spohr E., Ulstrup J., Kinetics of proton transport in water, *J. Phys. Chem. B* 107 (15) (2003) 3351–3366.
- [178] Li J., Sato M., Ohshima T., Degradation of phenol in water using a gas–liquid phase pulsed discharge plasma reactor, *Thin Solid Films* 515 (2007) 4283–4288.
- [179] Grymonpré David R., Sharma Amit K., Finney Wright C., Locke Bruce R., The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 189–207.
- [180] Khelifa M.K., Abdelmalek F., Khelifa A., Addou A., TiO₂-assisted degradation of a perfluorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Chemosphere* 70 (2008) 1995–2001.

- [181] Li J., Zhou Z., Wang H., Li G., Wu Y., Research on decoloration of dye wastewater by combination of pulsed discharge plasma and TiO₂ nanoparticles, *Desalination* 212 (2007) 123–128.
- [182] Hao X., Zhou M., Xin Q., Lei L., Pulsed discharge plasma induced Fenton-like reactions for the enhancement of the degradation of 4-chlorophenol in water, *Chemosphere* 66 (2007) 2185–2192.
- [183] Angela-Guiovana R., Cesar P., Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 222–231.
- [184] Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C* 1 (2000) 1–21.
- [185] Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M., Toyoda M., The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H₂O₂ on TiO₂, Fe–TiO₂ and Fe–C–TiO₂ photocatalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 215–221.
- [186] Pérez M., Torrades F., Domènech X., Peral J., Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Res.* 36 (2002) 2703–2710.
- [187] Neyens E., Baeyens J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33–50.
- [188] Goupy J., *Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation, Volume 4, PE 230, pp1-10.*
- [189] Goupy J., *La méthode des plans d'expériences, DUNOD, Paris, 1996, pp 9 – 27.*
- [190] Mathieu D., Luu R.P.T., *Software NEMROD, Université d'Aix-Marseille III, France, 1980.*
- [191] Haaland D. P., *Experimental Design in Biotechnology, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1989.*
- [192] Karkmaz M., Puzenat E., Guillard C., Herrmann J.M., Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth. Mineralization of the azo group to nitrogen, *Appl. Catal., B: Environ.* 51 (2004) 183–194.
- [193] Brillas E., Sires I., Arias C., Cabot P.L., Contellas F., Rodriguez R.M., Garrido J.A., Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Chemosphere* 58 (2005) 399.

- [194] Panizza M., Michaud P.A., Cerisola G., Comminellis C., Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 206-214.
- [195] Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.A., Rodriguo M.A., Comminellis C., Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) D79-D83.
- [196] Martinez-Huitle C.A., Ferro S., De Battisti A., Electrochemical incineration of oxalic acid: Role of electrode material, *Electrochem. Acta* 49 (2004) 4027-4034.
- [197] Jacob R., The integrated antioxidant system, *Nutr. Res.* 15 (1995) 755-766.
- [198] Lopez A., Kiwi J., Modeling the performance of an innovative membrane-based reactor. Abatement of azo dye (Orange II) up to biocompatibility, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1852–1858.
- [199]- Styliidi M., Kondarides D.I., Verykios X.E., Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal., B: Environ.* 40 (2003) 271-286.
- [200] Styliidi M., Kondarides D.I., Verykios X.E., Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 189-201.
- [201] Galindo C., Jacques P., Kalt A., Photodegradation of the aminoazobenzene Acid Orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ H₂O₂, UV/TiO₂ and vis/TiO₂ comparative mechanistic and kinetic investigations, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 130 (2000) 35-47.
- [202] Özen A.S., Aviyente V., Klein R.A., Modeling the oxidative degradation of azo dyes: A density functional theory study, *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 4898-4907.
- [203] Joseph J.M., Destailats H., Hung H., Hoffman M.R., The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: Rate enhancements via Fenton's reactions, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 8930-8935.
- [204] Doehlert D.H., Uniform Shell Designs, *Appl. Stat.* 19 (1970) 231-239.
- [205] Ferreira S.L.C., Dos Santos W.N.L., Quintella C.M., Neto B.B., Bosque-Sendra J.M., Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review, *Talanta* 63 (2004) 1061–1067.

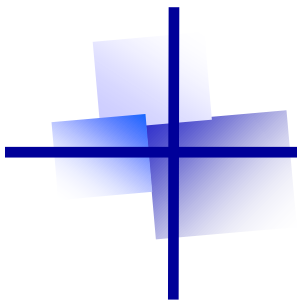
- [206] Brillas E., Banos M.A., Garrido J.A., Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1697-1705.
- [207] Brillas E., Calpe J.C., Casado J., Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes, *Water Res.* 34 (2000) 2253-2262.
- [208] Sirés I., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Brillas E., Oturan N., Oturan M.A., Catalytic behavior of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 382-394.
- [209] Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A., Degradation of azo dyes in water by electron-Fenton process, *Environ. Chem. Lett.* 1 (2003) 38-44.
- [210] Flox C., Garrido J.A., Rodriguez R. M., Centelles F., Cabot P-L., Arias C., Brillas E., Degradation of 4-6-*o*-cresol from water by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3685-3692.
- [211] Waterston K., Bejan D., Bunce N.J., Electrochemical oxidation of sulphide ion at a boron-doped diamond anode, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 367-376.
- [212] Rodrigo M.A., Michaud P.A., Duo I., Panizza M., Cerisola G., Comninellis C., Oxidation of 4-chlorophenol at bored-doped diamond electrode for wastewater treatment, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 60-64.
- [213] Hanna K., Chiron S., Oturan M.A., Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation, *Water Res.* 39 (2005) 2763-2773.
- [214] Vautier M., Guillard C., Herrmann J. M., Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of Indigo and of Indigo Carmine, *J. Catal.* 201 (2001) 46-59.
- [215] Tanaka K., Padermole K., Hisanaga T., Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Water Res.* 34(2000)327-333.
- [216] Chun H., Yizhong W., Hongxiao T., Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2001) 95-105.
- [217] Flox C., Ammar S., Arias C., Brillas E., Vargas-Zavala A.V., Abdelhedi R., Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of Indigo Carmine in acidic aqueous medium, *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 93-104.

- [218] Prevot A.B., Basso A., Baiocchi C., Pazzi M., Marcí G., Augugliaro V., Palmisano L., Pramauro E., Analytical control of photocatalytic treatments: degradation of a sulfonated azo dye, *Anal. Bioanal. Chem.* (2004) 378 : 214-220.
- [219] Vinodgopal K., Peller J., Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: a comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye Acid Orange 7, *Res. Chem. Intermed.* 29 (2003) 307–316.
- [220] Zhang S.J., Yu H.Q., Li Q.R., Radiolytic degradation of Acid Orange 7: A mechanistic study, *Chemosphere* 61 (2005) 1003–1011.
- [221] Lee Y., Lee C., Yoon J., High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system, *Chemosphere* 2004 (51) 612-616.
- [222] 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.
- [223] Sun Y., Pignatello J.J., Photochemical-reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 304–310.
- [224] Kaichouh G., Oturan N., Oturan M.A., El Kacemi K., El Hourch A., Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions, *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004) 31-33.
- [225] Peternel I.T., Koprivanac N., Loncaric Bozic A.M., Kusic H.M., Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 477–484.
- [226] Kusic H., Koprivanac N., Loncaric Bozic A., Selanec I., Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 632–644.
- [227] Kusic H., Koprivanac N., Loncaric Bozic A., Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies, *Chem. Eng. J.* 123 (2006) 127–137.
- [228] Kotz R., Stucki S., Carcer B., Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.* 21(1991) 14-20.

- [229] Gandini D., Michaud P.A., Duo I., Mahé E., Haenni W., Perret A., Comninellis C., Electrochemical behavior of synthetic boron-doped diamond thin film anodes, *New diamond and Frontier Carbon Technology* 9 (1999) 303 - 316.
- [230] Ciecwiwa A., Wüthrich R., Comninellis C., Electrochemical characterization of mechanically implanted boron doped diamond electrodes MI-BDD, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 375-382.
- [231] Panizza M., Cerisola G., Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 191-199.
- [232] Duo I., Lévy-Clément C., Fujishima A., Comninellis C., Electron transfer kinetics on boron-doped diamond Part I: Influence of anodic treatment, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 935 – 943.
- [233] Katsuki N., Takahashi E., Toyoda M., Kurosu T., Iida M., Nishiki Y., Shimamune T., Water Electrolysis Using Diamond Thin-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 11-41.
- [234] Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 11 -41.
- [235] Brillas E., Boye B., Baños M.A., Calpe J.C., Garrido J.A., Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method, *Chemosphere* 51 (2003) 227-235.
- [236] Sirés I., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J.A., Rodríguez R. M., Brillas E., Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Chemosphere* 66 (2007) 1660-1669.
- [237] Kesraoui-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.* 78 (2007) 334–341.
- [238] Ghaly M.Y., Hartel G., Mayer R., Haseneder R., Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study, *Waste Management* 21 (2001) 41-47.
- [239] EEC list of Council Directives, 1992, 76/4647, Brussels (Belgium), European Economic Community.
- [240] Tuhkanen T.A., UV/H₂O₂ processes, in: S. Parsons (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, 2004, pp. 86–110.

- [241] Crittenden J.C., Hu S., Hand D.W., Green S.A., A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor, *Water Res.* 33 (1998) 2315–2328.
- [242] Walling C., Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125-31.
- [243] Fernandez J., Bandara J., Lopez A., Buffar P., Kiwi J., Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo dye (Orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes, *Langmuir* 15(1999) 185-192.
- [244] Herrera F., Pulgarin C., Nadtochenko V., Kiwi J., Accelerated photo-oxidation of concentrated *p*-coumaric acid in homogeneous solution. Mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark, *Appl. Catal. B: Environ.* 17(1998) 141-156.
- [245] Iniesta I., Michaud P.A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Comninellis C., Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3573–3578.
- [246] Canizares P., Diaz M., Dominguez J.A., Garcia-Gomez J., Rodrigo M.A., Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thin-film electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4187–4194.
- [247] Canizares P., Garcia-Gomez J., Saez C., Rodrigo M.A., Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes. Part I. Reaction mechanism, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 917–927.
- [248] Boye B., Brillas E., Marselli B., Michaud P.A., Comninellis C., Farnia G., Sandona G., Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2872–2880.
- [249] Polcaro A.M., Mascia M., Palmas S., Vacca A., Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 649–656.
- [250] Panizza M., Michaud P.A., Cerisola G., Comninellis C., Electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes. Prediction of specific energy consumption and required electrode area, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 336.
- [251] Meijuan X., Qishan W., Yueli H., Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process, *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 103–109.

- [252] 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.* 83 (2008) 140-149.



ANNEXES

ANNEXE 1:**CLASSIFICATION DES COLORANTS SELON LE DOMAINE D'APPLICATION**

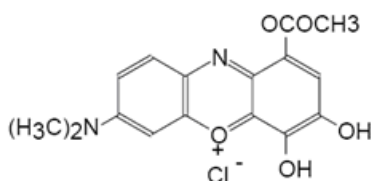
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisser (le teinturier) préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes.

I-1. Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé, mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co). Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre.

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 triphénylméthanés.

Exemple: C.I. Mordant Violet 54

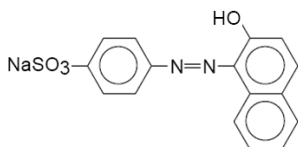
**I-2. Colorants acides ou anioniques**

La plus grande classe des colorants répertoriés dans le Colour Index est connue sous le nom des colorants acides (~2300 de colorants acides cités dont ~40% sont de production courante).

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 sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

Cette classe de colorant est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes. La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanes (bleu et vert).

Exemple: C.I. Acide Orange 7.



I-3. Colorants basiques ou cationiques

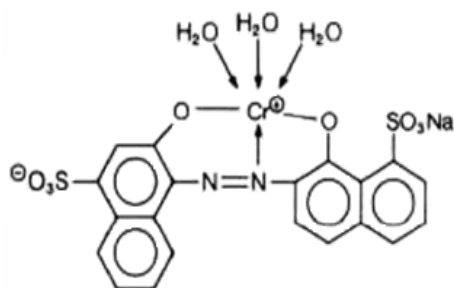
Alors que les colorants acides, à mordant et directs, sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière ; de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. La plupart de ces colorants sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques. Ils représentent ~5% des colorants listés dans le Colour Index.

Exemple: C.I. Basic Green 4

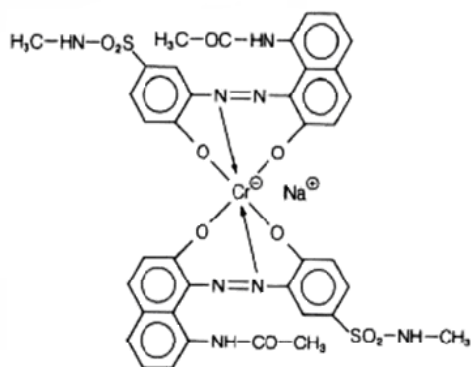
I-4. Colorants métallifères

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.

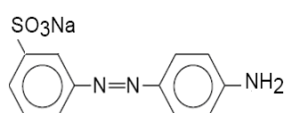
I-5. Colorants directs

Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre *directement* le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution.

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.

Les colorants directs sont essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Dans le Colour Index, ils représentent la deuxième grande classe de colorants (~1600 de colorants directs mais 30% seulement sont de production courante).

Exemple: C.I. Orange Directe 61

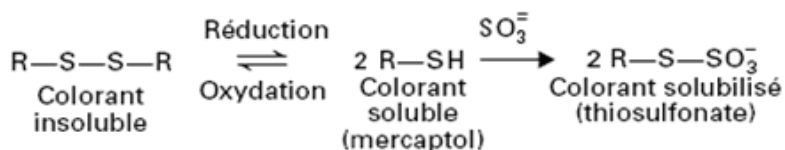


I-6. Colorants au soufre

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 peuvent être transformés en une forme soluble dans l'eau en traitant le leuco-dérivé avec du sulfite de sodium de façon à obtenir le dérivé thiosulfonique.



Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne.

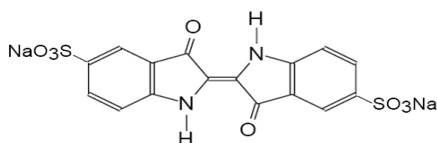
I-7. Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. 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.

En 1921, un dérivé stable et soluble de l'indigo a pu être préparé. Ce produit appelé **indigosol** a la propriété de teindre certaines fibres textiles puis de régénérer, par oxydation, la nuance indigo. Toute une série de colorants de cuve ont pu être transformés de la même manière en dérivés solubles. Ces colorants de cuve solubilisés sont des sels de sodium d'esters sulfuriques des leuco-dérivés. Après teinture, ces esters sulfuriques sont saponifiés en milieu acide pour former le leuco-dérivé qui est oxydé par le nitrite de sodium en colorant de cuve insoluble. Les nuances obtenues sont solides, mais le prix de ces colorants limite généralement leur utilisation à des coloris pastel.

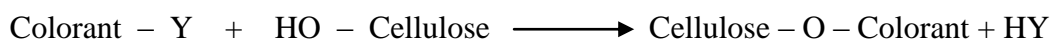
Exemple: C.I. Acid Blue 74 (Indigo Carmine)



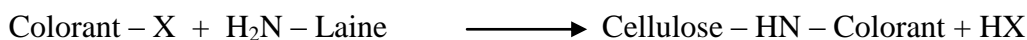
I-8. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par la réaction :

- soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :

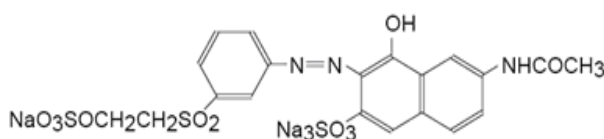


- soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide :



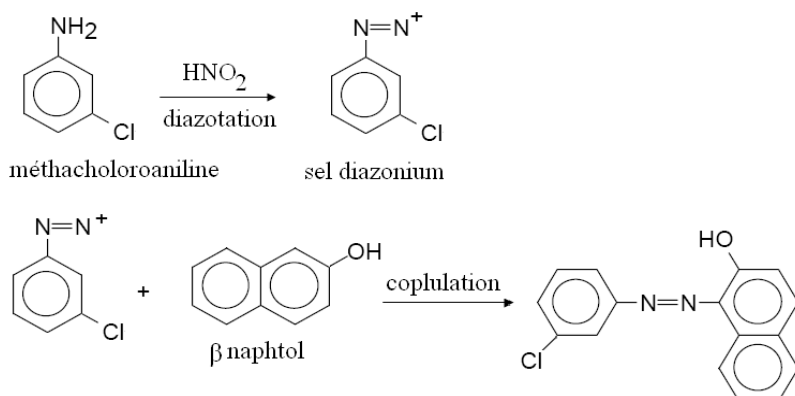
La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phthalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.

Exemple: C.I. Orange réactif 7



I-9. Colorants azoïques insolubles

Il est possible de traiter les matériaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptibles de former *in situ* un colorant azoïque insoluble, emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-coplulation. À l'origine, l'une des deux substances était un naphtol ou **copulant** dont on imprégnait la fibre dans une première étape. L'autre substance était une base aromatique aminée que l'on diazotait sous l'action de l'acide nitreux. La matière *naphtolée* était traitée avec la solution de sel de diazonium, ce qui entraînait la formation immédiate du colorant azoïque :

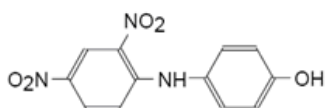


Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

I-10. 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. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température (>120 °C). Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs). Ils représentent la troisième grande classe de colorants dans le Colour Index (~1400 de colorants dispersés dont 40% sont produits actuellement).

Exemple: C.I. Disperse Yellow 1

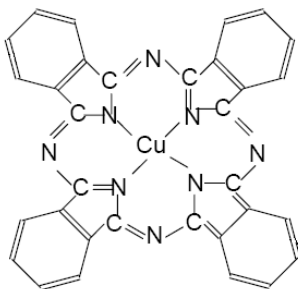


I-11. Pigments

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 phthalocyanine (bleu et vert).

Il y a lieu de noter que les niveaux de solidité des teintures ou impressions pigmentaires ne dépendent que peu du pigment lui-même, mais surtout du liant utilisé.

Exemple: C.I. Pigment Blue 15



ANNEXE II: MATRICES DE DOEHLERT

II-1. Introduction

Les matrices d'expériences proposées ici sont appelées "réseaux uniformes de Doehlert". Elles possèdent plusieurs propriétés :

1. Distribution uniforme des points expérimentaux.

Ces matrices d'expériences présentent une distribution uniforme des points expérimentaux dans l'espace des variables codées. Les points sont disposés suivant un réseau rhombique. Les réseaux uniformes sont particulièrement utiles lorsqu'on veut couvrir un domaine expérimental, de forme quelconque, d'un ensemble de points distribués uniformément, pour explorer la totalité du domaine (bornes et intérieur) sans proposer de modèle à priori représentant la réponse. Ces matrices d'expériences seront aussi utiles pour interpoler une réponse, cette interpolation étant toujours de « qualité » constante, puisque le réseau est uniforme. La densité de points sera déterminée par la taille de la maille initiale.

2. Extension du réseau dans le domaine expérimental.

A la lumière des résultats obtenus, on pourra en effet, chercher à explorer un domaine voisin, en réutilisant les points du réseau limitrophes de la nouvelle zone à explorer. De plus, dans une région particulière, le réseau pourra être resserré, par exemple en divisant la taille de la maille initiale par 2, afin de préciser la connaissance en cet endroit.

3. Extension des variables étudiées.

IL est toujours possible d'ajouter de nouvelles variables à étudier, sans que la matrice ne perde de sa qualité.

4. Nombre d'expériences peu élevé

Le nombre de points distincts N d'un réseau uniforme pour un nombre de facteurs k donné est : $N = k^2 + k + 1$.

5. Nombre de niveaux des variables différents.

Une qualité intéressante de ces matrices d'expériences est le nombre de niveaux distincts pris par chacune des variables. On démontre que la première variable est à 5 niveaux, la dernière est à 3 niveaux et toutes les autres (sauf pour $k = 2$) sont à 7 niveaux. En effet, les contraintes d'une expérimentation peuvent amener par exemple, à donner à une ou

plusieurs variables le moins de niveaux possibles. D'autres, au contraire, imposent que les variables aient autant de niveaux qu'il y a d'expériences. Pour résoudre ces deux problèmes, nous avons la possibilité de faire subir des rotations aux matrices d'expériences au moyen de matrices de rotation générées à partir des matrices d'Hadamard.

II-2. Construction

Les réseaux uniformes de DOEHLERT sont générés à partir d'un simplexe.

Obtention du réseau :

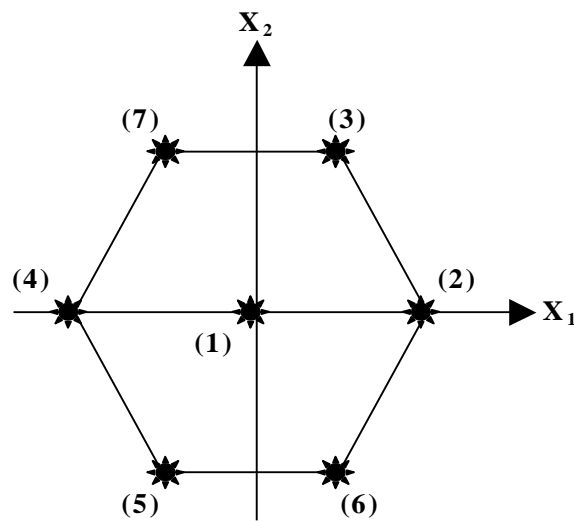
❖ $k = 2$

Les coordonnées du simplexe initial sont :

N°	X_1	X_2
(1)	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000
(3)	0,500	0,866

Pour construire la matrice d'expériences du réseau uniforme, il faut, pour chaque variable soustraire successivement les coordonnées de chaque point à tous les autres. Bien entendu, il est inutile de soustraire les coordonnées du point $(0, \dots, 0)$ aux autres, puisque les points restent inchangés.

N°	X_1	X_2	Obtenu par
(1)	0,000	0,000	
(2)	1,000	0,000	
(3)	0,500	0,866	
(4)	-1,000	0,000	(1) - (2)
(5)	0,500	-0,866	(1) - (3)
(6)	0,500	-0,866	(2) - (3)
(7)	-0,500	0,866	(3) - (2)



Cette matrice d'expériences permet le calcul des coefficients d'un modèle de surface de réponse de degré 2.

❖ $K = 3$

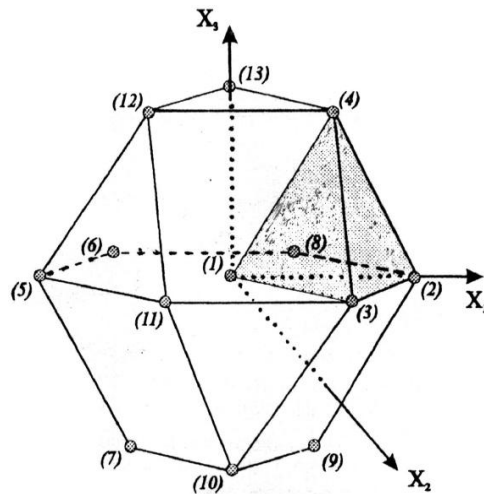
Les coordonnées du simplexe initial sont :

N°	X_1	X_2	X_3
(1)	0,000	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000	0,000
(3)	0,500	0,866	0,000
(4)	-1,000	0,000	0,000

La matrice d'expériences de réseau uniforme est :

N°	X_1	X_2	X_3	Obtenu par
(1)	0,000	0,000	0,000	
(2)	1,000	0,000	0,000	
(3)	0,500	0,866	0,000	
(4)	-1,000	0,000	0,000	
(5)	-0,500	-0,866	0,000	(1) - (2)
(6)	0,500	-0,866	0,000	(1) - (3)
(7)	-0,500	0,866	0,000	(1) - (4)
(8)	0,500	0,289	0,816	(2) - (3)
(9)	-0,500	-0,289	-0,816	(3) - (2)
(10)	0,500	-0,289	-0,816	(2) - (4)
(11)	0,000	0,577	-0,816	(3) - (4)
(12)	-0,500	0,289	0,816	(3) - (2)
(13)	0,000	-0,577	0,816	(4) - (2)

Comme on peut le remarquer, la figure géométrique engendrée par les 12 sommets (à l'exclusion du point (1)) est un cuboctaèdre qui peut être obtenu en joignant les milieux des arêtes d'un cube. On retrouve le simplexe de départ (1-2-3-4).



II-3. Propriétés

II-3-1. Extension du réseau

Comme nous l'avons écrit plus haut, une des caractéristiques importantes des réseaux uniformes de Doehlert, est de permettre une démarche séquentielle dans l'étude d'une surface de réponse du deuxième degré. En effet, contrairement à toutes les autres matrices connues, il est facile de construire, autour d'un des points du réseau, un nouvel hypercuboctaèdre, qui utilise une partie des points déjà effectués.

Nous illustrons cette intéressante propriété dans le cas : $k = 2$. Rappelons la matrice d'expériences initiale :

N°	X_1	X_2
(1)	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000
(3)	0,500	0,866
(4)	-1,000	0,000
(5)	0,500	-0,866
(6)	0,500	-0,866
(7)	-0,500	0,866

Supposons que nous voulons construire une nouvelle matrice autour du point (7), considéré maintenant comme origine.

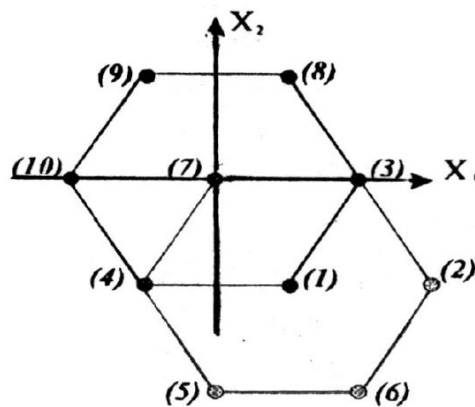
La matrice (exprimée dans le 1^{er} système d'axes) devient :

N°	X ₁	X ₂
(7)	-0,500	0,866
(3)	0,500	0,866
(8)	0,000	1,732
(9)	-1,500	0,866
(4)	-1,000	0,000
(1)	0,000	0,000
(10)	-1,000	1,732

Les points signalés d'un point (•) sont communs à l'ancienne et à la nouvelle matrice. Il n'est donc nécessaire d'ajouter que 3 nouveaux points, de coordonnées :

N°	X ₁	X ₂
(8)	0,000	1,732
(9)	-1,500	0,866
(10)	-1,000	1,732

Les points se répartissent alors dans le plan de la façon suivante (par rapport au nouveau centre : le point (7)).



II-3-2. Augmentation du nombre de facteurs en cours d'étude

Considérons la matrice d'expériences présentée pour $k = 2$. L'utilisation d'une telle matrice suppose que les autres facteurs qui peuvent exister sont gardés constants, à une valeur moyenne que nous pourrions considérer comme égale à zéro (pour la variable centrée réduite correspondante). Après l'étude des deux variables, nous pouvons désirer inclure l'étude de l'un des facteurs maintenus constants. Nous pouvons alors envisager deux démarches :

- construire une nouvelle matrice d'expériences comprenant 13 expériences,
- ajouter des expériences à la matrice d'expériences précédente de façon à utiliser au mieux les informations déjà obtenues.

Étudions la deuxième démarche: examinons le réseau uniforme pour $k = 3$ (après avoir réarrangé les lignes).

N°	X ₁	X ₂	X ₃
(1)	0,000	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000	0,000
(3)	0,500	0,866	0,000
(4)	-1,000	0,000	0,000
(5)	-0,500	-0,866	0,000
(6)	0,500	-0,866	0,000
(7)	-0,500	0,866	0,000
(8)	0,500	0,289	0,816
(9)	-0,500	-0,289	-0,816
(10)	0,500	-0,289	-0,816
(11)	0,000	0,577	-0,816
(12)	-0,500	0,289	0,816
(13)	0,000	-0,577	0,816

Nous remarquons que les 7 premiers points des 13 points sont ceux de la matrice pour $k = 2$. Il n'y a donc que 6 points à ajouter pour passer de $k = 2$ à $k = 3$. En effet, sur la figure représentant la répartition des points pour $k = 3$, il est clair que les 7 points de la matrice pour $k = 2$ sont les sommets et le centre de l'hexagone (1),(2),(3),(5),(6),(8),(11) qui se trouvent dans le plan (X_1, X_2) et il suffit d'ajouter 3 points (4), (12), (13), dans le plan $X_3 = 0,816$ et 3 points (7), (9), (10), dans le plan $X_3 = -0,816$. Pour pouvoir utiliser cette propriété, il est donc nécessaire de ne pas fixer les facteurs non étudiés à des valeurs extrêmes.

II-4. Matrices d'expériences

Le tableau ci-dessous donne les différentes matrices d'expériences jusqu'à $k = 3$. Pour toute valeur de k inférieure, il suffit d'isoler la sous matrice correspondante encadrée d'un double trait.

N°	X_1	X_2	X_3
1	0,000	0,000	0,000
2	1,000	0,000	0,000
3	0,500	0,866	0,000
4	-1,000	0,000	0,000
5	-0,500	-0,866	0,000
6	0,500	-0,866	0,000
7	-0,500	0,866	0,000
8	0,500	0,289	0,816
9	-0,500	-0,289	-0,816
10	0,500	-0,289	-0,816
11	0,000	0,577	-0,816
12	-0,500	0,289	0,816
13	0,000	-0,577	0,816