

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad DAHLAB BLIDA 1
Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

**Effet des modifications de la cathode sur
l'efficacité du procédé photo-électro-Fenton**

Présenté par :

Melle SADOUNI Imene

Melle SAIDI Manel

Encadré par :

Mr. AOUDJ Salaheddine

Mme. KERROUCHE Fadoua

Promotion 2025

ملخص:

هذا العمل يهتم بفعالية عملية فوتو-إلكترو-فينتون، وهي تقنية متقدمة لتنقية المياه المستعملة التي تزيل بفعالية الملوثات العضوية العنيدة. يتم التركيز على تحسين الكاثودات القائمة على الجرافيت من أجل تحسين إنتاج بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، وهو مكون رئيسي في تكوين الجذور الهيدروكسيلية. بعد مراجعة شاملة للأدبيات حول عمليات الأكسدة المتقدمة والعوامل المؤثرة (درجة الحموضة، درجة الحرارة، شدة التيار، نوع القطب الكهربائي)، تم تجربة تعديلات كيميائية وكهروكيميائية مختلفة على القطب السالب. تشير النتائج إلى أن بعض التعديلات تحسن بشكل كبير تحلل الميثيل البرتقالي، وهو صبغة نموذجية تستخدم كملوث. لهذا الغرض، فإن العينة التي تتوافق مع التعديل الكهروكيميائي تعطي أفضل نتيجة وهي 80.51% خلال 3 ساعات من المعالجة.

الكلمات المفتاحية: فوتو-إلكترو-فينتون، مواد الكاثود، لباد الجرافيت، عملية الأكسدة المتقدمة، التحلل، التعديل.

ABSTRACT:

This work focuses on the efficiency of the photo-electro-Fenton process, which is an advanced wastewater purification technique that effectively removes recalcitrant organic pollutants. An emphasis is placed on improving graphite-based cathodes to optimize the production of hydrogen peroxide (H_2O_2), a key component in the creation of hydroxyl radicals. Following a comprehensive review of the literature on advanced oxidation processes and influencing factors (pH, temperature, current intensity, electrode type), various chemical and electrochemical modifications of the cathodes are being experimented with. The results indicate that certain modifications significantly improve the degradation of methyl orange, a model dye used as a pollutant. To this end, the sample corresponding to the electrochemical modification gives very interesting result, which is 80.51% over 3 hours of treatment.

Keywords: Photo-electro-Fenton, cathode materials, graphite felt, advanced oxidation process, degradation, modification.

RESUME :

Ce travail s'intéresse à l'efficacité du procédé photo-électro-Fenton, qui est une technique avancée de purification des eaux usées qui élimine efficacement les polluants organiques récalcitrants. L'accent est mis sur l'amélioration des cathodes à base de graphite afin d'optimiser la production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), un composant clé dans la création de radicaux hydroxyles. Suite à une revue exhaustive de la littérature sur les procédés d'oxydation avancée et les facteurs influençants (pH, température, densité de courant, type d'électrode), diverses modifications chimiques et électrochimiques des cathodes sont expérimentées. Les résultats indiquent que certaines modifications améliorent de manière significative la dégradation du méthyle orange, un colorant utilisé comme polluant modèle. A cet effet, l'échantillon correspondant à la modification électrochimique donne un résultat très intéressant qui est 80.51 % pendant 3 heures de traitement.

Les mots clés : Photo-électro-Fenton, matériaux de cathode, feutre de graphite, procédé d'oxydation avancé, dégradation, modification.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions Allah Tout Puissant Qui a préservé les causes d'être, de savoir et de réussir.

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de recherche d'électrochimie 311 (b) au département de génie des procédés de l'université Saad Dahleb Blida 1. Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Mr Aoudj Salaheddine pour nous avoir initié à la recherche et qui a dirigé ce mémoire avec rigueur et nous avoir encouragé et soutenu tout au long de ce travail. Ses conseils nous ont été d'un précieux secours. La pleine confiance qu'il nous a accordée nous a permis d'élaborer ce mémoire.

Nous adressons toute notre gratitude aux membres du jury pour avoir accepté de consacrer un peu de leur précieux temps afin de juger ce travail. Enfin, nous n'oublions jamais de remercier tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

À monsieur Bouaicha.

Aux doctorantes Mmes Kerrouche, Rahim, Lazla et M. Bellahcene qui n'ont pas cessé de nous conseiller, encourager et soutenir tout au long de ce projet. Que Dieu les protège et leur offre la chance et le bonheur.
Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

Nous remercions notre famille et nos amis.

DEDICACE

Avec une profonde gratitude, je dédie ce travail à ceux qui occupent une place inestimable dans ma vie.

À ma mère, Hadda Bezari, dont l'amour inconditionnel et le soutien sans faille m'ont permis de grandir et de m'épanouir. Ta force et ta détermination sont une source d'inspiration pour moi chaque jour.

À mon père, Tayeb, dont les conseils sages et l'engagement m'ont guidé sur le chemin de la réussite. Je te suis profondément reconnaissante pour tout ce que tu as fait pour moi.

À ma seule chère sœur Asma, et à mes petits chers frères Ahmed Yacine et Haroune.

À ma tante Sabira, et ma tante Yamina

À mes amies : Ikram, Nada et Djazia, Aicha

Je tiens à remercier sincèrement ma binôme Manel pour son soutien continu et sa patience tout au long de ce projet

À celle qui m'a toujours encouragé, Hadjer

Et à tous ceux qui me sont chers.

Que Dieu vous bénisse tous.

DEDICACE

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à exprimer mon amour sincère.

À l'homme, mon précieux don du Dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Lakhdar.

À la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : ma mère Fella.

*À ma chère sœur Djihane et mes frères Redha et Abd el Fatah,
À toutes mes amies : Chams, Israa Lilia, Aya, Ihcène, Khadidja, Lina, Meroua
Sans oublier ma binôme Sadouni Imene pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

TABLE DES MATIERS

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
LISTE DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE 1 : LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE ET PROCEDE PHOTO-ELECTRO-FENTON	
1.1 Introduction	04
1.2 Méthodes de traitement des polluants organiques	04
1.1.1 Méthode biologique	04
1.1.2 Adsorption	04
1.1.3 Méthodes électrochimiques	05
1.3 Procédés d'oxydation avancée	06
1.3.1 Définition et principe de base de procédés d'oxydation avancée	06
1.3.2 Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée	08
1.4 Radicaux hydroxyles	10
1.4.1 Description et caractérisation	10
1.4.2 Réactivité des radicaux hydroxyles	11
1.4.3 Mécanisme de dégradation	12
1.5 Procédé de Fenton	13
1.5.1 Procédé de Fenton chimique	14
1.5.2 Photo Fenton	14
1.5.3 Procédé électro-Fenton	15
1.5.4 Procédé photo-électro-Fenton	16
1.5.5 Procédé photo-électro-Fenton solaire	17
1.6 Les paramètres influents sur le procédé photo-électro-Fenton	18
1.6.1 Effet de pH	18
1.6.2 Effet de l'intensité de courant	20
1.6.3 Effet de la température	21
1.6.4 Effet de concentration en Fe ²⁺	21
1.7 Nature des électrodes	22
1.7.1 Les anodes	22

1.7.2 Les cathodes	23
1.7.3 Application des cathodes	24
1.8 Impact de la modification sur la cathode	25
1.8.1 Les modifications chimiques	25
1.8.2 Les modifications électrochimiques	26
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES	
2.1 Introduction	29
2.2 Les produits utilisés	29
2.2.1 Le feutre de graphite	29
2.2.1.1 Définition	29
2.2.1.2 La structure	30
2.2.1.3 Les propriétés	31
2.2.2 Colorant étudié : méthyle orange	31
2.2.2.1 Définition	31
2.2.3 Produits chimiques	32
2.3 Matériels	32
2.3.1 Les dispositifs expérimentaux	32
2.3.2 Matériels pour les modifications des cathodes en graphite	34
2.3.2.1 Four à moufle	35
2.3.2.2 L'autoclave	35
2.3.2.3 Sonicateur	35
2.4 Mode opératoire	36
2.4.1 Les électrodes utilisées	36
2.4.2 Préparation de la solution synthétique	38
2.4.3 Les protocoles de la modification de la cathode	39
2.4.4 Démarche expérimentale	39
2.5 Méthodes d'analyse	40
2.5.1 Spectroscopie UV/Visible	39
2.5.2 Détermination de la concentration de méthyle orange	40
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION	
3.1 Introduction	42
3.2 Modification hydro-thermique	42
3.3 Modification chimique	43

3.4 Modification électrochimique	46
3.5 Effet des paramètres opératoires	47
3.5.1 Effet de pH	47
3.5.2 Effet de l'intensité du courant	48
3.5.3 Effet de la concentration de fer ferreux [Fe ²⁺]	50
CONCLUSION GENERALE	52

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Liste des Figures

Figure 1.1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation	05
Figure 1.2 : Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide	13
Figure 1.3 : Schéma réactionnel du procédé photo Fenton	14
Figure 1.4 : Le schéma du dispositif expérimental électro-Fenton	15
Figure 1.5 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton	16
Figure 1.6 : Le schéma du dispositif expérimental photo-électro-Fenton	17
Figure 1.7 : La description des schémas de plusieurs systèmes pour le traitement par photo-électro-Fenton solaire des polluants organiques	18
Figure 2.1 : Le feutre de graphite	30
Figure 2.2 : La structure de feutre de graphite	30
Figure 2.3 : Dispositif expérimental du procédé photo-électro-Fenton	33
Figure 2.4 : Four à moufle	34
Figure 2.5 : Autoclave	35
Figure 2.6 : Sonicateur	35
Figure 2.7 : Montage de l'électrodéposition d'électrode de travail en GF par le cobalt.	38
Figure 2.8 : Des prélèvements de la modification 5 pour chaque 30 minute	39
Figure 2.9 : Spectrophotomètre Ultraviolet-visible	40
Figure 2.10 : courbe d'étalonnage de méthyle orange à 465 nm	40
Figure 3.1 : Comparaison entre le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton sur le GF modifié 1 et non modifié	42
Figure 3.2 : Comparaison entre le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton sur le GF modifié 2 et non modifié	43
Figure 3.3 : Comparaison entre le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton sur le GF modifié 3 et non modifié	44
Figure 3.4 : Comparaison entre le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton sur le GF modifié 4 et non modifié	45
Figure 3.5 : Comparaison entre le procédé photo-électro-Fenton et électro-Fenton sur le GF modifié 5 et non modifié	46

Figure 3.6 : Effet de pH entre le GF non modifié et modifié 5	47
Figure 3.7 : Effet de l'intensité de courant entre le GF non modifié et modifié 5	48
Figure 3.8 : Effet de la concentration de Fe^{2+} entre le GF non modifié et modifié 5	50

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 : Classification des procédés d'oxydations avancées	07
Tableau 1.2 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée	08
Tableau 1.3 : Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques	11
Tableau 1.4 : Les valeurs de pH du procédé électro-Fenton selon divers chercheurs	19
Tableau 1.5 : L'intensité de courant optimale par le procédé électro-Fenton selon divers travaux de recherche	20
Tableau 1.6 : Les différents traitements des polluants par le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton	22
Tableau 1.7 : La dégradation en utilisant des différentes cathodes	24
Tableau 2.1 : Les propriétés physico-chimiques du colorant azoïque méthyl orange	31
Tableau 2.2 : Les formules chimiques et les applications des réactifs chimiques utilisés	32
Tableau 2.3 : Les réactifs chimiques utilisés	36
Tableau 3.1 : Les énergies de consommation pour différentes intensités de courant	49

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

CA : charbon actif

CIP : Ciprofloxacine

COT : Le carbone organique total

DCO : Demande chimique en oxygène

E° : Le potentiel d'oxydoréduction, ou potentiel redox

ECS : L'électrode au calomel saturée

EF : Electro Fenton

GF : Graphite

h ν : l'énergie d'un photon nécessite un apport de lumière

HF : Fluorure d'hydrogène

k : Constante de vitesse

kWh/m³ : kilowattheure par mètre cube

M : La molarité

MO : Méthyle orange

Mod : Modification

NOR : norfloxacine

PEF : Photo électro Fenton

pKa : constante d'acidité

POA : Procédé d'oxydation avancée

ppm : partie par million

PEFS : photo électro Fenton solaire

R• : Le radical libre

ROO• : Le radical peroxyde

UV : Le rayonnement ultraviolet

*Introduction
générale*

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de nos sociétés a conduit à une production de plus en plus importante de polluants et de contaminants chimiques. La population humaine et l'environnement sont, donc, exposés au problème de la pollution. Malgré l'interdiction de la production de certains composés toxiques pour l'homme, leur persistance dans l'environnement (eau, sol, air) conduit à des effets dangereux et nocifs [1].

Il existe plusieurs types de procédés de traitement des eaux usées pour réduire les impacts indésirables des polluants. Il est possible de citer les techniques physicochimiques. Parmi ces techniques se trouvent l'adsorption sur charbon actif, le traitement chimique, des techniques basées sur les membranes et d'autres méthodes [2], mais ces procédés demandent fréquemment l'utilisation d'additifs chimiques qui peuvent également être des polluants. Les méthodes d'adsorption présentent le désavantage de déplacer la pollution d'une phase aqueuse vers une autre phase, produisant ainsi un problème de résidus secondaires ou une régénération des matériaux généralement très coûteuse [3]. Les méthodes de séparation par membrane sont coûteuses en matière de mise en place et de maintenance. En revanche, l'oxydation chimique nécessite le transport et la manipulation de substances souvent hautement toxiques [4]. Par ailleurs, ces méthodes nécessitent une technologie avancée, une main d'œuvre qualifiée et un coût très élevé [5].

Dans le but de proposer une solution alternative aux méthodes traditionnelles, de nombreuses études ont récemment été menées sur un nouveau type de techniques d'oxydation dénommées : Procédés d'Oxydation Avancée (POAs), comme les procédés Fenton. Ces derniers ont connu un grand succès dans l'élimination de divers polluants organiques. Les POAs, grâce à leur nature non polluante, représentent une solution efficace et écologique qui s'aligne sur les principes de la chimie verte et du développement durable. De plus, plusieurs auteurs ont obtenu une efficacité élevée en intégrant un réacteur électrochimique dans ces processus [6]. En effet, les procédés photo-électro-Fenton se sont avérés comme des alternatives prometteuses. Ces procédés combinent les avantages de la réaction de Fenton, de l'électrochimie et de la photolyse pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs, capables de dégrader efficacement des composés organiques récalcitrants. En plus, l'introduction de la lumière artificielle ou naturelle a donné naissance à des nouveaux procédés photo-électro-Fenton et photo-électro-Fenton solaire. Ces procédés montrent une efficacité relativement supérieure aux procédés électro-Fenton dans la décomposition des polluants organiques. Cet avantage peut être très bénéfique lors de l'application de ces procédés dans des pays riches en soleil comme l'Algérie. Par

ailleurs, la possibilité de fonctionnement du réacteur photo-électrochimique par une source d'énergie renouvelable telle que les panneaux photovoltaïques donne à ce procédé un caractère à la fois propre, économique et parfaitement adapté à la réalité énergétique de notre pays [7].

Diverses études ont montré que la nature des matériaux cathodiques joue un rôle crucial dans le procédé photo-électro-Fenton, car son efficacité dépend de la capacité de la cathode à générer du H_2O_2 , qui contrôle la production de radicaux hydroxyles, principal agent oxydant pour la destruction des polluants organiques. Dans cette direction, de nombreuses études récentes ont prouvé que ce procédé peut être amélioré en apportant des modifications sur une cathode à base de carbone telle que le feutre de graphite [8]. Des résultats très prometteurs en termes d'efficacité épuratoire ont été obtenus suite à ces modifications.

L'objectif de notre travail est l'étude de l'effet de la modification des cathodes à base de graphite afin de maximiser la production de H_2O_2 et d'accroître l'efficacité globale du traitement des eaux en utilisant le procédé photo-électro-Fenton. A cet effet, des échantillons en graphite ont subi des modifications au niveau de leurs surfaces par des techniques chimiques, hydrothermales et électrochimiques. L'effet de ces modifications sur la dégradation d'un polluant modèle qui est le méthyl orange a été étudié.

Cette étude est structurée en trois chapitres, le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique approfondie visant à recueillir des données pertinentes sur les différentes méthodes de traitement, les procédés d'oxydation avancée, la génération de radicaux hydroxyles ainsi que le procédé photo-électro-Fenton. Ce chapitre aborde également les paramètres influençant l'efficacité de ce procédé, le type d'électrodes utilisées, ainsi que les techniques de modification des cathodes.

Le deuxième chapitre décrit en détail le matériel, les réactifs chimiques employés, ainsi que le protocole expérimental adopté, en mettant un accent particulier sur les méthodes de modification des cathodes en graphite.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux. Finalement, cette étude est achevée par une conclusion générale synthétisant les principaux apports de ce travail.

*Chapitre 1 : Procédés
d'oxydation avancée et
procédé photo-électro-
Fenton*

1.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de fournir une revue des diverses techniques de traitement des polluants organiques comme les procédés d'oxydation avancés en se concentrant spécifiquement sur le procédé photo-électro-Fenton. L'étude explore aussi les paramètres qui affectent leur rendement, le type d'électrodes employées et les méthodes de modification des cathodes pour améliorer la production de H₂O₂.

1.2 Méthodes de traitement des polluants organiques

Il existe des méthodes de traitement des polluants comme les méthodes physiques, chimiques et biologiques. Les méthodes physiques (le dégrillage, le tamisage, la décantation, la filtration et la flottation) peuvent s'avérer efficaces, cependant elles ne permettent pas l'élimination du polluant. Généralement, le processus biologique suit la phase de traitement physico-chimique de l'eau. Dans cette catégorie, on identifie des méthodes telles que la coagulation-floculation, l'adsorption, l'oxydation et l'électrolyse [9]

1.1.1 Méthode biologique

La dégradation par des polluants organiques représente la méthode biologique que la nature a adoptée pour nettoyer les environnements naturels tels que l'air, l'eau et le sol. Ces procédés biologiques sont divisés en deux méthodes : les traitements aérobies, réalisés en présence d'oxygène et les traitements anaérobies : sans oxygène, les microorganismes dégradent la matière organique [10].

1.1.2 Adsorption

L'un des procédés les plus fréquemment utilisés pour l'élimination des polluants est l'adsorption, en raison de sa capacité remarquable à purifier les eaux polluées. L'adsorbant le plus couramment employé est le charbon actif, cependant, il demeure assez coûteux et demande également une régénération, ce qui représente une difficulté. Cela a donc stimulé des recherches en les dirigeant vers des méthodes de traitement utilisant des matériaux naturels abordables et abondamment disponibles. Donc, l'efficacité et la performance de cette méthode d'adsorption sont largement conditionnées par le type de support utilisé comme adsorbant, son coût, sa disponibilité et sa capacité de régénération [9].

1.1.3 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques reposent généralement sur la création de radicaux hydroxyles dans une solution ou à la surface d'une anode à haute surtension pour l'évolution de l'O₂. L'un des bénéfices importants de l'électrochimie se trouve dans sa capacité à générer localement et de manière contrôlée des radicaux hydroxyles sans l'ajout d'oxydants ni d'importantes quantités de catalyseur dans le milieu, permettant ainsi un rejet direct de l'effluent traité dans l'environnement. Il existe deux types de procédés électrochimiques [11].

- Les méthodes électrochimiques d'oxydation directe (oxydation anodique) qui impliquent une réaction de transfert d'électrons se produisant à la surface d'une électrode active.
- Les méthodes électrochimiques d'oxydation indirecte où un agent redox dissous est présent ou produit à partir de l'électrolyte ou de la surface de l'électrode afin de contribuer au processus de dégradation. Ces techniques comprennent l'électrocoagulation (figure 1.1), l'électroflottation, l'électro floculation et la méthode électro-Fenton, etc [12].

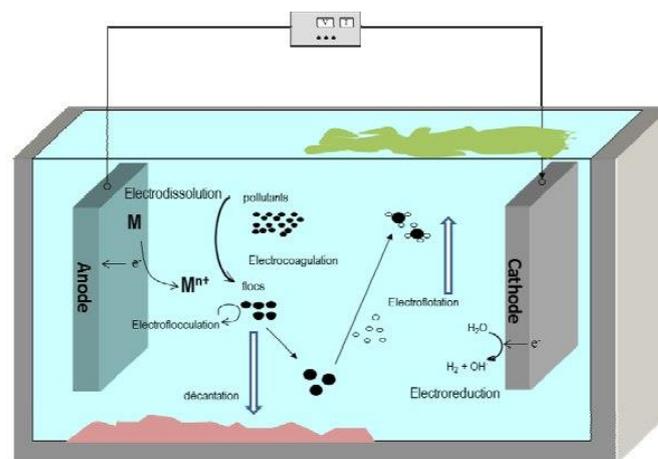


Figure 1.1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation [13].

Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à l'étude de la dégradation des polluants par voie électrochimique. Feng et al (2003) [14], ont développé un système de traitement électrochimique à l'échelle pilote pour le traitement d'eau usée résiduaire. Le réacteur de traitement était composé d'une cellule d'électro-oxydation incluant une anode catalytique en Ti/RuO₂-TiO₂ et une cathode en acier inoxydable. Les conditions optimales sont (densité de courant=3 mA/cm² ; temps de séjour=15 min ; débit d'alimentation=0.3m³/h). Ce procédé a atteint 86.3% d'élimination de polluant en termes de DCO [14].

1.3 Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) ont la capacité d'éliminer intégralement les polluants grâce à une minéralisation totale. Il existe de nombreux POA qui utilisent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques [15].

Ces méthodes sont en pleine croissance dans le domaine des technologies vertes, visant à perfectionner les systèmes actuels de traitement des eaux résiduaires municipales et industrielles, ou à substituer les technologies conventionnelles peu performantes pour l'élimination des polluants organiques indésirables [16].

1.3.1 Définition et principe de base de POA

Il a été suggéré des approches chimiques, et de façon plus récente électrochimiques, afin de soit convertir les polluants organiques en substances moins nocives susceptibles d'être ensuite traitées biologiquement, soit d'éliminer complètement ces polluants par minéralisation. Dans la majorité des cas, on parle de procédés d'oxydation avancée POA [17]. Le terme POA désigne une série de procédés d'oxydation, caractérisées par l'emploi régulier de radicaux HO[•] pour dégrader les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finaux à leur état ultime [18]. Etant donné qu'il a suivi plusieurs normes comme l'absence de sélectivité, le radical hydroxyle offre de nombreux bénéfices comparativement à d'autres éléments oxydants puissants qui pourraient être employés pour limiter la pollution de l'eau. En fait, tous les POA se concentrent sur la mise en place et l'utilisation *in situ* d'un oxydant puissant, le radical hydroxyle (HO[•]), qui peut être produit par quatre méthodes distinctes [19] :

- ✓ POA basés sur la photolyse (UV, UV/H₂O₂),
- ✓ POA basés sur l'ozonation (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV),
- ✓ POA basés sur la réaction de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV, Fe³⁺/H₂O₂/UV, électro Fenton),
- ✓ POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO₂/UV) [19].

Tableau 1.1: Classification des procédés d'oxydation avancée [19].

H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺)	Fenton
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺)/UV	Photo-Fenton(phoyocatalyse homogène)
TiO ₂ /UV/O ₂	Photocatalyse hétérogène
O ₃ /UV	Oxydation UV
H ₂ O ₂ /UV	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sonochimie

On peut classer ces POA en fonction de la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon les procédés utilisés pour générer des radicaux OH[•] (chimique, électrochimique, sono-chimique ou photochimique) [20], comme indiqué dans le tableau précédent. Les POA reposent sur le même principe de base : produire des radicaux très oxydants pour détruire les contaminants organiques [21]. Ils se distinguent par la méthode de génération de radicaux HO[•].

Les POA sont utilisés :

- Pour l'oxydation de composés minéraux nocifs (par exemple, l'oxydation des cyanures issus des rejets de traitement de surface).
- Pour oxyder des composés qui sont toxiques ou inhibiteurs pour les micro-organismes.
- Prétraitement avant une procédure biologique pour améliorer la biodégradabilité.
- Ou pour la minéralisation de polluants organiques en présence d'effluents à haute concentration en DCO (plusieurs centaines de g/L) [20].

1.3.2 Comparaison entre les procédés (POA)

Pour choisir la méthode de traitement la plus adéquate, il est crucial de comparer les diverses techniques d'oxydation avancée POA existantes. Ces méthodes se caractérisent par leur efficacité, leurs conditions d'opération, leurs coûts et leur influence sur l'environnement. Le tableau ci-dessous présente une comparaison des principaux POA, permettant ainsi une évaluation objective des avantages et des inconvénients de chaque technique.

Tableau 1.2: Comparaison des procédés d'oxydation avancée [22-25].

Technique	Avantages	Inconvénient
Ozonation (O ₃)	Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants.	-Courte durée de vie. - Produit relativement cher.
H ₂ O ₂	-Coût très abordable.	-Stabilité à l'état pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur.
Fenton	- Efficace pour l'élimination des colorants. -Résistant à la biodégradation.	-Nécessité d'un apport constant en H ₂ O ₂ . -Régénération du catalyseur.

Electrochimie	-Élimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants.	-Coût énergétique élevé.
Photochimie	-Élimination des colorants ; sans production de boue.	-Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits.
O ₃ /UV	-Oxydant puissant. -Production relativement simple. -Formation de H ₂ O ₂ .	-Dégradation plus lente que radicaux OH [·] -Efficacité et durée de vie de lampe limitée.
H ₂ O ₂ /UV	-Source directe de radicaux hydroxyles. -Activation par UV et/ou sel de fer (II, III).	-Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ . -Ajout de réactif chimique. -Efficacité et durée de vie de lampe limitée
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	-Rendement quantique de la photolyse ~ 1.	-Coefficient d'absorption H ₂ O ₂ faible. -Eaux usées troubles posent des problèmes.
Photocatalyse hétérogène (UV/TiO ₂)	-Installation simple. -TiO ₂ synthétisé à partir d'éléments disponibles industriellement sans nuisance écologique.	-Limitation par le transfert de masse. -Récupération nécessaire de la photo catalyseur après réaction. -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
Electro-Fenton	-Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ par exemple). -Simple utilisation. -Minéralisation efficace des organiques aromatiques.	-Efficacité de courant diminue au court du traitement. -Précipitation de Fe ³⁺ pour des pH trop élevés.

1.4 Radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont des agents oxydants peu sélectifs, capables de décomposer divers types de polluants organiques ou organométalliques. [26].

1.4.1 Description et caractérisation

Le radical hydroxyle (OH^\bullet) est une molécule formée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène, possesseur d'un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbite la plus externe. À l'opposé des ions, les radicaux hydroxyles sont générés suite à une rupture homolytique d'une liaison covalente. Cela signifie que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette propriété lui attribue une polarité marquée qui, en conséquence, le rend hautement réactif avec divers composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactéries. Ce sont des espèces fortement réactives dont la demi-vie est de l'ordre du 10^{-9} secondes. Son potentiel d'oxydoréduction standard est de +2,81 V par rapport l'électrode normale à hydrogène (ENH). C'est sans doute l'un des oxydants les plus puissants que l'on puisse employer dans le traitement des eaux [27]. Le tableau suivant illustre les potentiels standards de réduction en milieu aqueux des principales espèces oxydantes utilisées dans les POA, permettant ainsi d'évaluer leur puissance oxydante relative :

Tableau 1.3: Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques [28].

Oxydant	Réaction de réduction	E° (V/ESH)
Fluor	$F_{2(g)} + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow 2 HF$	3,05
	$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2 F^-$	2,87
Radical hydroxyle	$OH^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Radical anion sulfate	$SO_4^\bullet + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Ion ferrate	$FeO_4^{2-} + 8 H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20
Ozone	$O_{3(g)} + 4 H^+ + 4e^- \rightarrow 1/2O_2 + 2H_2O$	2,07
Ion peroxodisulfate	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76

Le radical OH^\bullet , grâce à sa force d'oxydation remarquable, son caractère non sélectif et sa réaction rapide avec une grande variété de composés organiques, tels que les alcènes et les composés aromatiques [29]. La grande réactivité de ce radical conduit à une durée de vie et à des concentrations instantanées très faibles dans l'environnement. Leur constante cinétique de second ordre est habituellement située entre 10^7 et 10^{10} L.mol.s⁻¹ en milieu aqueux [30].

1.4.2 Réactivité des radicaux OH^\bullet

Les radicaux hydroxyles réagissent principalement par des réactions d'addition électrophile et d'abstraction d'hydrogène lorsqu'ils interagissent avec des substrats organiques en milieu

aqueux. Les équations (1) et (2) ont été proposées pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

✚ Addition du radical OH[•] sur le composé organique R :



✚ Elimination d'un atome d'hydrogène :



Dans les deux cas, des radicaux organiques sont produits, qui peuvent ensuite interagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore entrer en réaction avec un autre oxydant moléculaire dissous (réaction de propagation). La première activation de l'agent oxydant moléculaire entraîne la production de radicaux hydroxyles (réaction initiale). En effet, la création de ces espèces radicalaires s'accompagne fréquemment de réactions en chaîne comprenant les phases d'initiation, de propagation et de terminaison. Dans le processus qui inclut les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison, la réaction de propagation est capable de produire des espèces radicalaires comme (HO₂[•], O₂²⁻, O[•], etc.) qui contribuent également à l'oxydation des substances polluantes. Néanmoins, ces intermédiaires sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles [31].

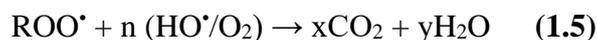
1.4.3 Mécanisme de dégradation

Le mécanisme de dégradation des radicaux hydroxyles est classé en trois types de réactions sur les substances [32].

Arrachement d'un atome d'hydrogène, tel que :



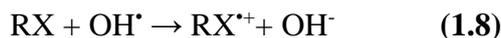
Le radical libre R[•] interagit alors en interaction avec l'oxygène moléculaire pour produire le radical peroxyde ROO[•], initiant ainsi une série de réactions de décomposition oxydative qui mènent à la minéralisation totale du polluant [32] :



Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique :



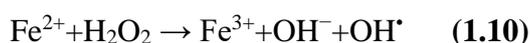
Et transfert d'électron.



Ces réactions sont très rapides à cause de constantes de vitesse qui sont très élevées [33].

1.5 Procédé de Fenton

Dans la réaction de Fenton, la décomposition du H_2O_2 , catalysée par des sels ferreux ou ferriques, produit des radicaux hydroxyles. La réaction de Fenton (Eq 1.10) en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (agent oxydant ($E^\circ = 1,77 \text{ V}$ [34])) en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle. Ce dernier constituant l'espèce oxydante prédominante. Le potentiel standard de OH^{\bullet} est $E^\circ (\text{OH}^{\bullet} / \text{H}_2\text{O}) = 2,81 \text{ V/ESH}$ à 25°C et en milieu acide, alors que pour $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1,76 \text{ V}$, pour H_2O_2 , $E^\circ = 1,44 \text{ V/ESH}$ et pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $E^\circ = 0,77 \text{ V/ESH}$, dans les mêmes conditions. (Figure 1.1).



Avec une constante de vitesse $k=51-76 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ ([35, 36])

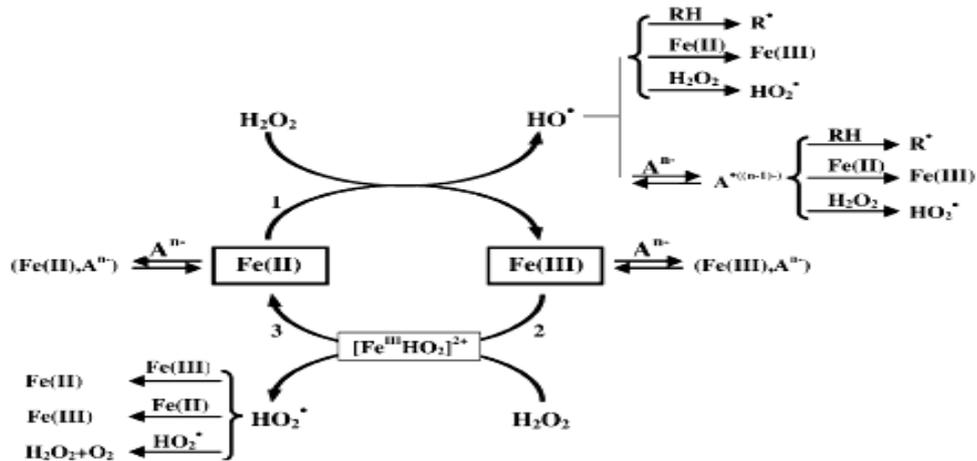


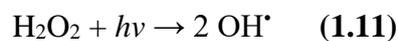
Figure 1.2 : Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide [36].

1.5.1 Procédé de Fenton chimique

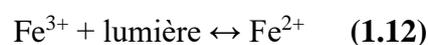
Le réactif de Fenton est souvent utilisé pour le traitement des eaux usées de divers secteurs industriels (comme les colorants). Son utilisation en tant que méthode d'oxydation pour éliminer des substances toxiques n'a pas été testée avant la fin des années 1960. La version traditionnelle du processus de Fenton repose sur une simple combinaison de réactifs, à savoir le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. Au cours des dernières années, d'autres systèmes Fenton ont été mis au point pour améliorer les performances de ce procédé. On parle ici des procédés photo-Fenton et électro-Fenton.

1.5.2 Photo Fenton

Le procédé photo-Fenton, qui associe le processus Fenton à l'irradiation UV ou visible, entraîne systématiquement une amélioration de l'efficacité de dégradation. La réaction (Eq 1.11) du H₂O₂ par photolyse se réalise en utilisant une lumière UV (< 285 nm), car l'H₂O₂ présente un pic d'absorption à 210-230 nm [37].



La photo réduction des ions ferriques en phase aqueuse (Eq.12) se produit également pour les longueurs d'onde inférieures à 365 nm, générant du Fe²⁺ et augmentant ainsi la production de HO^{*} issue de la réaction [38], comme indiqué dans la figure ci-dessous.



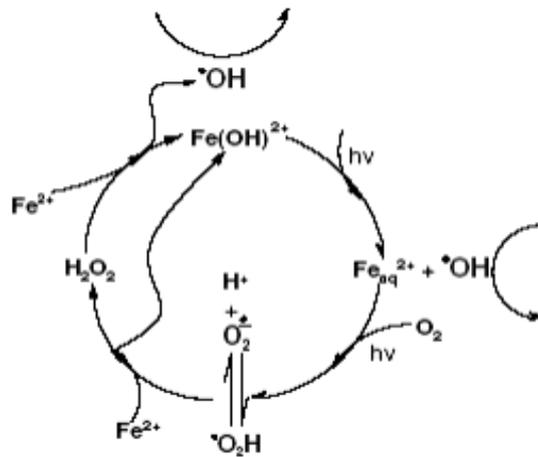


Figure 1.3 : Schéma réactionnel du procédé photo Fenton [39].

1.5.3 Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-fenton est un procédé d'oxydation avancée POA qui conduit à la génération de radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Ces intermédiaires radicalaires hautement réactifs facilitent l'oxydation et en éliminent efficacement les polluants organiques. La figure (1.3) illustre ce procédé :

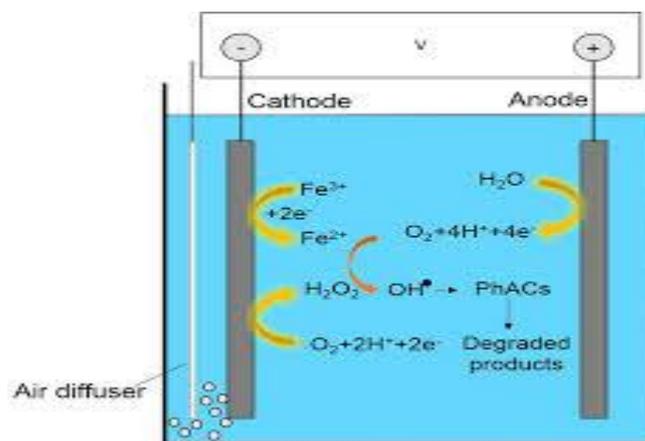
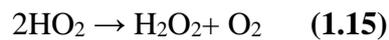
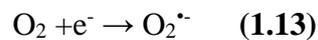


Figure 1.4 : Le schéma de principe de fonctionnement du procédé électro-Fenton [40].

Le procédé électro-Fenton se démarque des autres POA par la production *in situ* du réactif de Fenton, ce qui entraîne la formation de radicaux hydroxyles. C'est une réaction de Fenton assistée par électrochimie comme elle est présentée dans la (figure 1.4). L'attrait majeur de ce

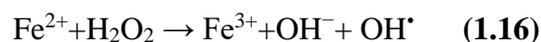
processus est la production catalytique de radicaux hydroxyles, faisant intervenir uniquement l'oxygène (sous forme d'air comprimé) pour produire du peroxyde d'hydrogène. Le fer (catalyseur) est enfermé dans le cycle d'oxydoréduction, il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique à cause de sa faible concentration. Sur la surface de la cathode, les ions ferreux sont produits par la réduction des ions ferriques, initialement introduits en une quantité catalytique dans la solution à traiter. Le dioxygène dissous est transformé en ion superoxyde (Eq 1.13), qui interagit rapidement avec les ions H⁺ dans un environnement acide pour produire des radicaux hydroperoxydes (Eq 1.14). Ces radicaux sont instables et entraînent la production de peroxyde d'hydrogène (Eq 1.15) [41]. Selon [42], le potentiel de travail auquel se produit la réduction conjointe de l'oxygène et du fer est de -0,5 V/ECS (= -0,255 ENH).



Le peroxyde d'hydrogène est facilement produit à la cathode par la réduction de l'oxygène [43].

Les radicaux hydroxyles générés par la réaction de Fenton (Eq 1.16), ainsi que les radicaux issus de l'oxydation du H₂O₂ à l'anode [44], sont responsables de la destruction des polluants organiques toxiques.

Ces méthodes peuvent apporter l'avantage de produire les réactifs nécessaires à la réaction de Fenton. Toutefois, elles sont très dépendantes des conditions de pH, de l'intensité du courant et de la concentration en électrolyte s'il y a une faible conductivité dans le système [45].



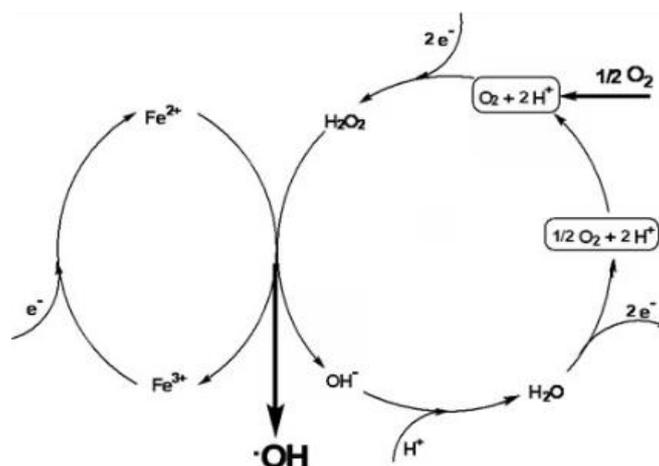
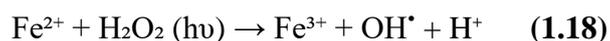
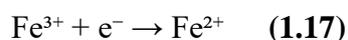


Figure 1.5 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton [46].

1.5.4 Procédé photo-électro-Fenton

C'est une méthode d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées, particulièrement efficace pour la dégradation de polluants organiques récalcitrants. Il s'agit d'une combinaison de plusieurs processus : procédé de Fenton, électro Fenton, photo Fenton. Le photo-électro-Fenton est un procédé qui combine plusieurs technologies pour produire des radicaux hydroxyles (OH^\cdot) très puissants pour dégrader les composés organiques.

Le courant électrique produit H_2O_2 et Fe^{2+} , tandis que la lumière accélère la régénération du Fe^{2+} en Fe^{3+} et améliore la dégradation des polluants organiques. La figure (1.5) illustre ce procédé :



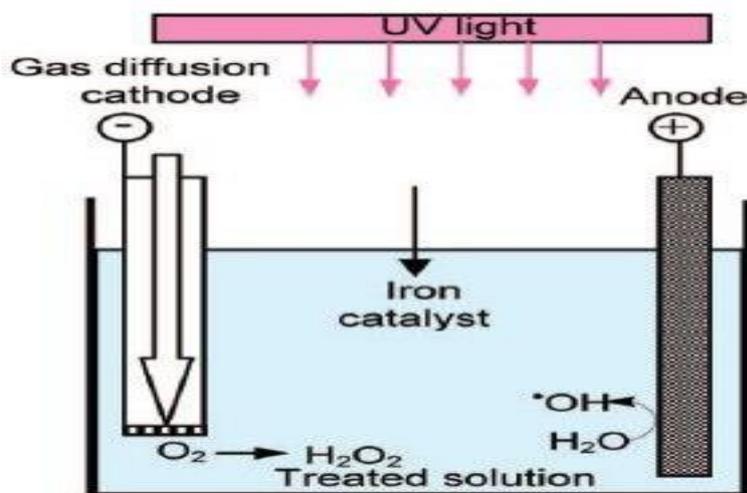


Figure 1.6 : Le schéma du dispositif expérimental photo-électro-Fenton [47].

1.5.5 Procédé photo-électro-Fenton solaire

Le photo-électro-Fenton solaire (PEFS) à une rentabilité et efficacité pour la destruction des polluants organiques courants. L'action simultanée des radicaux hydroxyles générés et de la photolyse par la lumière solaire explique le pouvoir oxydant élevé du PEFS par rapport aux autres POAS. Certaines études ont mis en exergue les avantages de l'irradiation solaire pour ses performances. Les PEFS ont été utilisés dans la dégradation et la minéralisation de plusieurs solutions synthétiques de produits chimiques industriels, d'herbicides, de produits pharmaceutiques et de colorants organiques synthétiques, ainsi que de certaines eaux usées réelles. La performance de la cellule photo-électrochimique dépend entre autre des électrodes, du pH de la solution, de la composition de l'électrolyte, de la concentration en Fe^{2+} et en polluants, ainsi que de l'intensité de courant [48]. La figure 1.6 illustre comment ce procédé peut finalement fonctionner aussi en utilisant de panneaux photovoltaïques pour produire de l'électricité représente une solution innovante et durable.

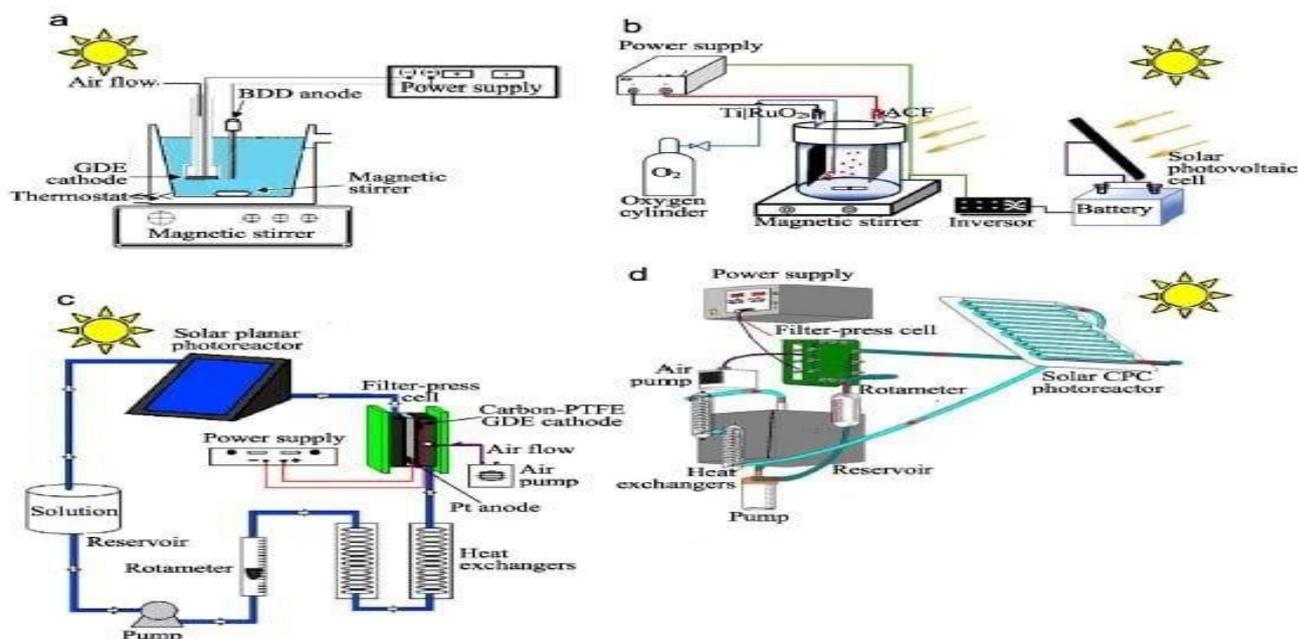


Figure 1.7 : La description des schémas de plusieurs systèmes pour le traitement par photo-électro-Fenton solaire (SPEF) des polluants organiques [48].

1.6 Les paramètres influant sur le procédé photo-électro-Fenton

1.6.1 Effet de pH

Le pH a eu une grande importance dans le processus EF et influence de manière significative ce dernier, car il régule les fluctuations du fer et la production de radicaux hydroxyles. Le procédé électro-Fenton est plus fréquent à un pH réduit que toutes les expériences effectuées dans la zone acide. La réaction est ralentie du fait de la présence d'espèces complexes de fer et réagit plus lentement avec le peroxyde en comparaison à $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_5)^{2+}]$. Avec un pH plus bas, le processus EF pourrait être plus performant et la solution aurait une diminution de pH, alors que sa conductivité augmente. On a constaté une élimination maximale des rejets dans la plage de pH de (3-4). Dans une solution avec un pH inférieur à 2, la décomposition des rejets est diminuée grâce à la création de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{H}_3\text{O}_2]^{2+}$, tandis que dans une solution dont le pH est supérieur à 4, il y a très peu de dégradation des déchets due à l'apparition de radicaux hydroxyles. L'élimination maximale se produit dans une plage de pH 3, et la valeur du pH tend à croître avec l'allongement du temps de réaction. À un pH de 3, le temps de réaction est inversement lié à la puissance électrique employée. Un pH faible favorise la génération de peroxyde d'hydrogène, donc la transformation de l'oxygène dissous en peroxyde d'hydrogène utilise des protons dans un milieu acide. À un pH élevé, le fer se précipite, diminuant ainsi la concentration de fer en solution. Quand le pH s'élève, les ions de fer se déposent. Si le pH est

inférieur à 2, H₂O₂ ne peut pas être dissocié en OH par Fe²⁺. D'après beaucoup d'études, il est prouvé que le pH idéal pour la méthode Fenton se situe autour de 3. Des résultats plus constants sont obtenus lorsque le pH est en dessous de 3,5, lors de l'utilisation du système redox et de la décoloration. Les ions ferriques se forment aisément grâce aux ions ferreux et à leur tendance à produire un complexe hydroxo ferrique. L'H₂O₂ est instable et se décompose facilement dans les solutions basiques [49]. Pour prouver cet effet, les valeurs optimales du potentiel d'hydrogène sont données dans ce tableau :

Tableau 1.4: Les valeurs de pH du procédé électro-Fenton chez divers chercheurs [50-53].

Polluants	Electrodes	pH Optimal	Efficacité (%)	Temps (min)
Teinture des eaux usées réelles	Cathode : tige de graphite Anode : Pt/Ti	3	70,6	150
Papier pour eaux usées	Cathode : Réacteur électrochimique cylindrique en fer Anode : turbine à 8 pales plates	2	80	-
Colorant pour eaux usées (rouge alizari)	Cathode : feutre de graphite (pièces 60cm ² d'épaisseur 0.5cm) Anode : Grille cylindrique	3	95	210
Lixiviation de décharge	Cathode : Titane 10cm × 15cm Anode : Ti/IrO ₂ -TiO ₂ -10cm × 15cm	3	67,7	240

1.6.2 Effet de l'intensité de courant

Dans le procédé EF, l'intensité de courant revêt une grande importance. L'accroissement de l'intensité de courant entraîne une augmentation de la consommation énergétique. Il amplifie l'efficacité d'élimination en entraînant une hausse du taux de production de peroxyde d'hydrogène sur la cathode. Comme indiqué dans le tableau 1.5, le coût de la méthode EF est directement associé au courant appliqué. Dans la méthode électro-Fenton, le courant est toujours de faible intensité [49].

Tableau 1.5: L'intensité de courant optimale par le procédé électro-Fenton dans divers travaux de recherche.

	Polluants	Electrodes	Condition Expérimentale	intensité de courant	Efficacité (%)	Référence
1	Colorant des eaux usées (rouge d'alizarine)	Cathode : pièce de feutre de graphite de 60cm ² d'épaisseur 0.5cm Anode : Grille cylindrique	pH =3 [Fe ²⁺]=0.2 mM t =210 min T =25°C Vitesse de rotation : 700 tr/min	300 mA	95	52
2		Cathode : tige de graphite Anode : pt/Ti	pH =3 [Fe ²⁺] =15 mM t =150 min Taux d'économie d'oxygène : 0.3dm ³ /min	68 A/m ²	70,6	50
3	Diclofénac	Cathode : feutre de graphite	pH = 3 diclofénac 50 mg·L ⁻¹	24 mA·cm ⁻²	80,71	54

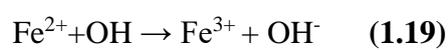
1.6.3 Effet de température

Dans le procédé électro-Fenton, la température occupe une place importante. L'efficacité d'élimination est négativement influencée par la température. Lorsque la température s'élève, l'efficacité d'élimination se réduit. La concentration de H₂O₂ diminue, tandis que la température s'élève, suite à la diminution de la concentration en OD (oxygène dissous). L'augmentation de la température favorise l'auto-décomposition de H₂O₂ en eau et oxygène. Le taux de décomposition se multiplie par deux quand la température atteint 10 °C. L'efficacité du procédé

est affectée négativement par une température trop basse ou trop élevée. L'efficacité de traitement est relativement supérieure lorsque la température se situe entre 20 et 30°C [49].

1.6.4 Effet de concentration en Fe²⁺

La concentration de Fe²⁺ joue un rôle crucial dans le mécanisme EF. Si la teneur en Fe²⁺ s'accroît, la réaction de Fenton produit davantage de radicaux hydroxyles, ce qui réduit le taux d'élimination. Quand la concentration de Fe²⁺ dépasse 0,2 mM, le taux de radicaux hydroxyles dérivés des ions Fe²⁺ s'accroît. Les processus EF peuvent opérer dans des conditions optimales en présence d'une faible concentration initiale de Fe²⁺ catalytique. Plus la teneur en Fe²⁺ se renforce, plus la capacité d'élimination du polluant s'accroît. L'augmentation de la concentration en Fe²⁺ réduit le taux de dégradation. La vitesse cinétique est aussi influencée par la concentration en Fe²⁺. La concentration initiale en Fe²⁺ est bénéfique pour les complexes Fe³⁺ H₂O. Si la concentration en Fe²⁺ est supérieure à 500 mg/l [49], les radicaux OH[•] sont piégés par la réaction suivant :



Le tableau ci-dessous montre l'efficacité de procédé électro-Fenton et le procédé photo-électro-Fenton et leurs résultats :

Tableau 1.6 : les différents traitements des polluants par le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton [55- 58].

Polluants	Procédés	Condition	Résultats	Référence
Acétaminophène	Fenton		Dégradation=79%	55
5-fluorouracile	Electro-Fenton		L'élimination la plus rapide a été réalisée sous : 0,1 < [Fe ²⁺] < 0,2 Mm	56

Ibuprofène	Electro Fenton et photo électro Fenton	pH= 3 T= 25°C pKa = 4,4 C = 45mg/dm ³	Dégradation =92%	57
L'antibiotique sulfamonométho -xune sodique	Photo Fenton	pH=4 T= 25°C	COD= 99% Après 120min	58

1.7 Nature des électrodes

La sélection des matériaux pour l'électrode est une phase cruciale dans l'application du procédé électro-Fenton.

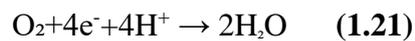
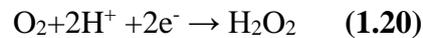
1.7.1 Les anodes

Des matériaux anodiques adéquats peuvent prévenir la dégradation éventuelle des électrodes, et une anode à surtension d'oxygène élevée peut produire efficacement un plus grand nombre de radicaux hydroxyles afin d'optimiser l'efficacité du procédé. Le platine (Pt) est particulièrement efficace en tant que matériau d'anode dans les processus électrochimiques grâce à sa grande stabilité et sa conductivité remarquable. Toutefois, son emploi est limité à cause de son coût élevé. Afin de pallier cette difficulté, des anodes à platine, élaborées en déposant une quantité spécifique de platine sur des substrats métalliques adéquats, ont été employées dans divers procédés électro-Fenton et pourraient donner des performances comparables à celles des anodes en platine. Par exemple, les électrodes en titane platine (Ti/Pt). Parmi les autres anodes employées dans les méthodes électro-Fenton figurent le titane recouvert de RuO₂/IrO₂, les feutres en carbone, le graphite et les nanotubes de carbone [59].

1.7.2 Les cathodes

Choisir les matériaux appropriés pour la cathode peut augmenter directement l'efficacité du procédé d'électro-Fenton en stimulant la production de H₂O₂. L'oxygène dissous se transforme en H₂O₂ par une réaction de réduction de l'oxygène impliquant 2 électrons (Eq 1.20), avec une

réaction concurrente qui est la réaction de réduction de l'oxygène utilisant 4 électrons (Eq 1.21). Ainsi, les activités liées à la réaction de réduction de l'oxygène reposent sur des matériaux cathodiques [59].



Le choix adéquat de la cathode peut retarder la réaction de réduction de l'oxygène à 4 électrons dans le but d'optimiser la production de H_2O_2 et l'efficacité du procédé électro-Fenton [59].

La surface de la cathode, qui possède une structure poreuse, peut influencer le taux de transfert de masse d'oxygène ainsi que les zones où se produit le H_2O_2 . Les matériaux carbonés sont couramment employés en tant que cathodes dans le processus électro-Fenton grâce à leur activité catalytique réduite pour la décomposition du H_2O_2 , leurs caractéristiques électrochimiques adéquates pour la diminution de la DCO et leur haute surtension de l'hydrogène [59]. Jusqu'à présent, les matériaux de cathode à base de carbone utilisés pour la production de H_2O_2 incluent des feutres en carbone, du carbone vitreux réticulé, des nanotubes en carbone, des fibres de carbone activées, des feutres et des plaques en graphite [59].

Il y a des études qui ont montré l'emploi conjoint du graphite en tant que cathode et anode dans le procédé électro-Fenton. Quand deux matériaux distincts sont employés en tant qu'électrodes, une formation de particules anodiques sur la cathode a lieu, ce qui peut influencer l'efficacité du procédé électro-Fenton. Toutefois, pour le système électro-Fenton graphite-graphite, l'application d'une nouvelle couche de graphite sur la cathode optimise l'efficacité du système tout en préservant son homogénéité. Une grande partie de ces études ont indiqué que le procédé électro-Fenton graphite-graphite est une méthode efficace pour le traitement de diverses eaux usées [59].

1.7.3 Application des cathodes

Le tableau ci-dessous présente certaines efficacités de dégradations en utilisant différentes

cathodes qui montrent l'importance de la nature de ces dernières :

Tableau 1.7 : Dégradation des différentes cathodes.

Cathode	Dégradation	Référence
Feutre de graphite modifiée avec du noir de carbone et du polytétrafluoroéthylène	-Dégradation de sulfaméthazine -Rendement (>83,5%) -Courant 50Ma	9
Feutre de carbone modifié par un double hydroxyle lamellaire à base de fer 2 et aluminium 3	-Dégradation de BrO_3^- -Rendement (100%) -Courant de 10 mA en 75min	10
Carbone feutre suivi d'un traitement à l'argon	-une efficacité augmentée de 7,10% par rapport à la cathode non modifiée	11
Carbone feutre modifié par un double hydroxyle lamellaire à base de ferreux/ ferrique	-Dégradation de Ciprofloxacine - Rendement (88.11%)	12
Charbon actif	-Dégradation des polluants, et des micro-organismes -Rendement (100%)	15
Carbone feutre	-Dégradation de COT -Rendement (98%)	16

À partir du tableau précédent, nous pouvons conclure que la nature de la cathode exhibe une influence significative sur la production de H_2O_2 ainsi que sur l'efficacité des traitements.

1.8 Impact de la modification sur la cathode

C'est la modification de la surface pour obtenir des effets catalytiques appréciables et pour la conversion de l'oxygène en eau oxygénée. Dans le but d'améliorer l'efficacité du procédé électro-Fenton, plusieurs recherches ont été menées sur la modification des électrodes ; on a mis en évidence les cathodes en feutre de graphite. Les approches utilisées incluent des modifications chimiques, électrochimiques, ou hydro thermiques, chacune ayant ses propres avantages en termes d'activité électro-catalytique, de surface active et de durabilité des

électrodes. Les études suivantes illustrent l'influence de ces différentes stratégies de modification sur l'efficacité globale du procédé.

1.8.1 Les modifications chimiques

Lei Zhou et al (2015) [60], ont modifié des électrodes en feutre de graphite chimiquement par des quantités appropriées de noir de carbone (0,3 g) et de polytétrafluoroéthylène (PTFE) (0,3 à 2,1 g), d'eau distillée (30 ml) et de n-butanol (3 %) ont été mélangées dans un bain à ultrasons pendant 10 min pour créer un mélange hautement dispersé. Grâce à cette modification, on a amélioré la production de H₂O₂, en augmentant cette production d'environ 10,7 fois. Les auteurs ont trouvé un rapport optimal de noir de carbone sur PTFE de 1 :5. Après modification, la cathode a montré une production de H₂O₂ de 22 mg/h/cm² sur une large plage de pH sans aération externe et a maintenu sa performance sur 10 cycles de réutilisation. La décoloration complète du bleu de méthylène (MO) a été atteinte en 15 minutes sur la cathode modifiée, contre 35 minutes pour le non modifié, avec une constante de vitesse de dégradation augmentée de 0,092 s⁻¹ à 0,258 s⁻¹. La consommation d'énergie pour l'élimination complète du MO a diminué de 2,25 kWh/m³ à 0,75 kWh/m³ après modification, tout en atteignant un TOC de 95,7 % après 2 heures, soulignant ainsi l'efficacité et le coût avantageux de la cathode modifiée dans les procédés d'électro-Fenton [60].

Dans l'étude de Yi Wang et al (2015) [61], le feutre de graphite (GF) activé par KOH à haute température a été utilisé comme cathode électro-Fenton pour la dégradation des polluants organiques contenus dans les eaux usées. Les résultats montrent que l'activation par KOH permet d'obtenir une surface spécifique plus importante pour la cathode modifiée notée AGF-900, davantage de groupes fonctionnels oxygénés et une hydrophilie accrue. Par ailleurs, la comparaison avec d'autres matériaux couramment utilisés confirme l'efficacité de l'AGF-900 comme cathode électro-Fenton. Ceci favorise la génération de H₂O₂ par réaction de réduction de l'oxygène, accélérant ainsi la dégradation du DMP avec le feutre de graphite activé comme cathode EF. Grâce au procédé d'activation KOH optimisé, c'est-à-dire à 900 °C pendant 1 h, l'AGF-900 a affiché les meilleures performances de dégradation du DMP à -0,7 V à la concentration optimisée en Fe²⁺ de 0,5 mmol·L⁻¹, avec une constante de vitesse apparente de 0,198 min⁻¹, soit environ 10 fois celle du feutre de graphite brut (0,020 min⁻¹). De plus, l'AGF-900 a également pu dégrader efficacement les autres contaminants organiques. Enfin, l'AGF-900 peut être utilisé universellement pour éliminer divers contaminants, ce qui en fait une

alternative intéressante pour les systèmes EF destinés au traitement des eaux usées [61].

1.8.2 Modification électrochimique

Guo et al [62] ont démontré que la modification par anodisation du feutre de graphite (GF) améliore ses propriétés électro-catalytiques, tout en soulignant les défis liés à l'oxydation excessive ou insuffisante. En utilisant un graphite reconstitué en surface, traité par anodisation et ultrasons avec HNO_3 , ils ont étudié son efficacité dans la dégradation de la norfloxacine (NOR). Le GF brut a été prétraité, puis soumis à un traitement par ultrasons dans une solution d' HNO_3 , suivi d'une anodisation dans une solution de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. La modification synergique a permis d'atteindre un taux d'élimination de la NOR de 93 % et un taux d'élimination du carbone organique total (COT) de 63 % en 120 minutes. De plus, la cathode modifiée a montré une stabilité remarquable, avec une diminution d'à peine 0,5 % du taux d'élimination après cinq cycles, indiquant ainsi une excellente réutilisabilité [62].

Cette modification est explorée par Zhou et al (2020) [63], c'est une stratégie synergique pour améliorer l'activité catalytique des cathodes en feutre de graphite pour l'électro-génération de H_2O_2 , montrant que la structure des feutres dépend fortement des méthodes de traitement. L'oxydation par HNO_3 a introduit des sites de défauts et des groupes contenant de l'oxygène, augmentant ainsi l'activité électro-catalytique. Les feutres de graphite commerciaux ont été découpés, nettoyés par ultrasons, puis oxydés chimiquement en utilisant une solution de HNO_3 dans un autoclave à 120 °C. Un traitement électrochimique a ensuite été effectué pour obtenir des échantillons marqués GF- HNO_3 -EC. Un traitement thermique a été appliqué pour moduler davantage la structure, et les échantillons ont été désignés selon la température de traitement. La génération de H_2O_2 a été réalisée dans une solution de Na_2SO_4 à pH 3, avec une cathode en feutre de graphite et une anode en platine, tandis que l'oxygène était pompé dans l'électrolyte. La concentration de H_2O_2 a été mesurée par spectrophotométrie UV-Vis, assurant la répétabilité des résultats par des expériences répétées [63].

CHAPITRE 2 :
MATERIELS ET
METHODES

2.1 Introduction

Ce chapitre présente les matériels et réactifs utilisés dans ce travail. Il expose également les protocoles et méthodes expérimentales utilisés dans la modification de la cathode (feutre de GF), et de la dégradation du colorant (méthyle orange).

2.2 Produits utilisés

2.2.1 Feutre de graphite

2.2.1.1 Définition

Le graphite et le diamant sont deux minéraux naturels qui sont seulement composés de carbone (C). Bien que les deux possèdent une composition chimique similaire, l'arrangement de leurs atomes de carbone diffère. Le graphite est composé d'anneaux hexagonaux qui forment des couches minces étroitement superposées et faiblement associées entre elles, donnant lieu à une structure peu résistante.

Le graphite est un minéral naturel qui conduit très bien tant l'électricité que la chaleur. Il a une grande conductivité tant électrique que thermique, une texture graisseuse et une solidité structurale importante sur l'axe horizontal, mais moins sur l'axe vertical. Ce matériau est principalement employé dans le domaine de la métallurgie et la production de creusets, moules et fonderie, du fait de son point de fusion très élevé qui atteint 3 927 °C. Ainsi, on ajoute ce dernier à l'acier en fusion afin d'accroître sa concentration en carbone et de respecter les critères de qualité liés à la dureté.

Le graphite, en raison de son excellente conductivité électrique, est largement utilisé dans divers secteurs industriels tels que [64] : la production de câbles pour moteurs électriques, de piles, d'éléments informatiques, d'électrodes et plus récemment, l'élaboration de batteries lithium-ion pour les voitures électriques. En ce qui concerne l'oxydation du graphite, l'oxyde de graphite est une substance contenant principalement du carbone et aussi de l'oxygène et, dans une mesure moindre, de l'hydrogène. Il se présente généralement sous la forme d'une structure multicouche typique du graphite dotée d'une teinte noire mate [64]. L'oxygène se trouve en quantités variables et est associé à la structure carbonée qui engendre divers groupes fonctionnels. L'hydrogène sature les valences du carbone sur le bord de la lamelle graphitique ou s'intègre dans certains groupes fonctionnels. Dans le milieu naturel, l'oxygène se trouve dans l'impureté du graphite [65] ainsi que dans une multitude d'autres composés chimiques, notamment dans le graphite généré par combustion.

L'oxydation du graphite commence à 450 °C dans des conditions atmosphériques et fluctue en fonction de sa densité et pureté [66]. Jusqu'à environ 500 à 600°C, une réaction chimique entre le graphite et l'oxygène vise à contrôler l'oxydation du graphite. L'oxydation progresse lentement depuis la phase précédente jusqu'à atteindre 1000 °C. Au-delà de cette température, l'oxydation du graphite est plus rapide que les autres phases.



Figure 2.1 : Le feutre de graphite.

2.2.1.2 La structure

Le GF présente une structure microscopique filamentaire, composée de fibres d'environ 20µm de diamètre, présentant une surface élevée, une grande fraction d'espace vide (>90%) et une bonne conductivité électrique [67].

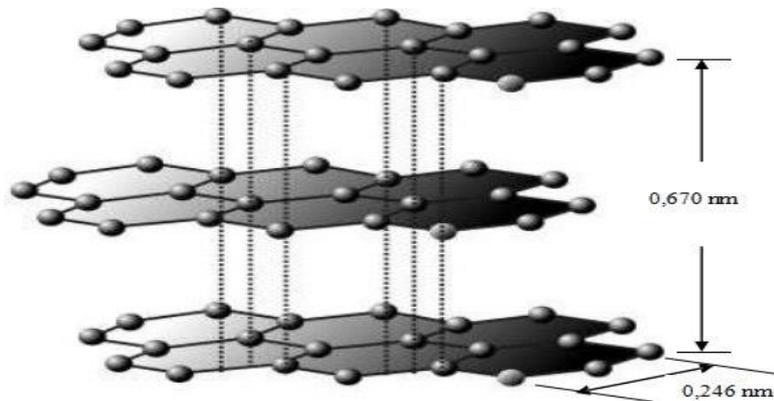


Figure 2.2 : la structure de feutre de graphite [68].

2.2.1.3 Les propriétés

Le feutre de graphite présente également de nombreux sites de réaction [69]. Le graphite est un élément relativement bon conducteur d'électricité [70]. Certains articles considèrent que le GF est avantageux en tant qu'électrode en raison de sa perméabilité élevée [71, 72].

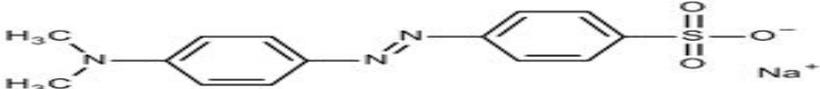
2.2.2 Le colorant étudié : le méthyle orange

2.2.2.1 Définition

Le colorant étudié, le méthyl orange (MO), aussi appelé Hélianthine, est un composé anionique ou acide avec la formule chimique $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. Ce colorant apparaît sous forme de poudre cristalline d'une teinte jaune orangée. L'absorption se produit suite à la protonation de la double liaison, qui modifie le système conjugué. Lorsqu'il est présent sous forme de sel, sa composition chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3S^- Na^+$. Le couple acido-basique correspondant est NH_2 -Phen-N=N-Phen-SO₃⁻ / NH⁺₂-Phen-N-NH-Phen-SO₃. Ce couple présente un pKa de 3,39 [73].

La structure chimique ainsi que quelques caractéristiques de ce colorant sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthyl orange [74].

Nom	Sodium;4-[[4-(diméthylamino) diazenly] benzenesulfonate
Structure	
Nom chimique	L'orange de méthyle ; 547-58-0 ; Orange III ; Gold Orange ; Eniamethyl Orange ; Helianthine

Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire	327,334g/mol
pKa	3,39

2.2.3 Réactifs chimiques utilisés

Le tableau ci-dessous répertorie les divers réactifs employés dans les essais photo-électro-Fenton ainsi que dans les méthodes analytiques.

Tableau 2.2 : Les formules chimiques et les applications des réactifs chimiques utilisés.

Produits	Formule chimique	Application
Méthyle orange	$C_{14}H_{18}N_3NaO_3S$	Polluant
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	Electrolyte
Sulfate de ferreux	$FeSO_4$	Catalyseur
Acide sulfurique	H_2SO_4	Ajustement de pH
Hydroxyde de sodium	Na OH	Ajustement de pH

2.3 Matériels

2.3.1 Le dispositif expérimental

Les dispositifs expérimentaux des procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton se compose des éléments suivants :

1. Un réacteur en verre de 500 ml
2. Une cathode en GF
3. Une anode en $TiRuO_2$ (3)

4. Un générateur de courant continu
5. Une lampe UV-A
6. Une pompe à air (de 3 L/min)
7. Un support (7)
8. Un agitateur d'une vitesse constante (8)

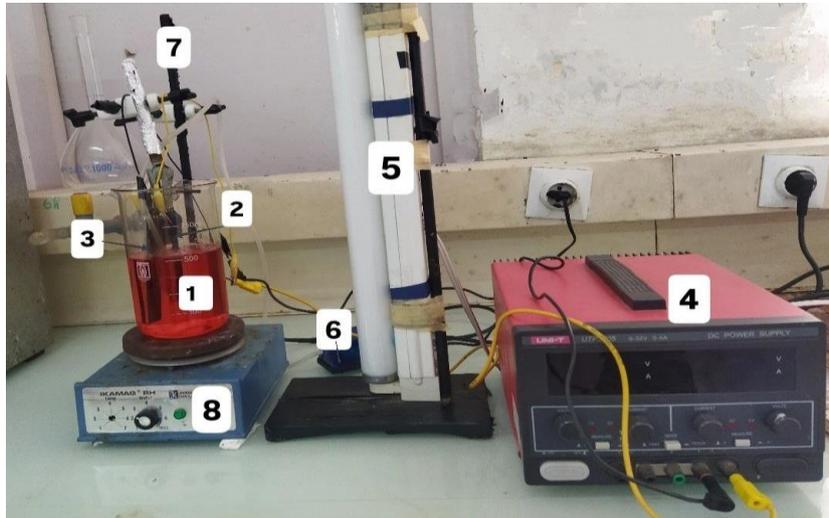


Figure 2.3 : Dispositif expérimental du procédé photo-électro-Fenton.

2.3.2 Matériels utilisés pour les modifications des cathodes en graphite

Dans le cadre de nos travaux sur les modifications de la cathode en graphite de certains types, divers matériaux ont été utilisés. Parmi ces éléments, les équipements essentiels pour améliorer les caractéristiques de la cathode sont les suivants :

2.3.2.1 Four à moufle

Un four à moufle est un appareil de laboratoire utilisé pour chauffer des substances à des températures extrêmement hautes tout en les séparant du combustible et des résidus de combustion de la source thermique. Les fours à moufle offrent la possibilité d'isoler un matériau afin de minimiser les dangers de contamination croisée et de déterminer des caractéristiques spécifiques.



Figure 2.4 : Four à moufle.

2.3.2.2 L'autoclave

Un autoclave est un appareil à parois robustes et à fermeture étanche, destiné à effectuer des opérations sous pression (de quelques bars) [75], il est utilisé pour faire une préparation d'une modification de feutre de graphite.

Type cuiseur à pression :

L'autoclave est d'une capacité de 5-25 L est le type autocuiseur. Il est chauffé, par un dispositif de chauffage électrique intégré, mais il arrive parfois qu'il soit proposé sans celui-ci. L'autoclave à autocuiseur est équipé d'une soupape de sécurité, d'une soupape de décharge, d'un manomètre et d'un thermomètre [76].



Figure 2.5 : Autoclave.

2.3.2.3 Sonicateur

Les ultrasons sont des ondes élastiques, à l'image des sons audibles ; leur distinction réside uniquement dans leur domaine de fréquence. Si ces ondes ultrasonores sont dirigées perpendiculairement à la surface d'un élément ayant des faces parallèles, elles se renverront sur la paroi en face et reviendront vers le cristal qui transmettra le signal [77].



Figure 2.6 : Ultrason.

2.4 Mode opératoire

2.4.1 Les électrodes utilisées

L'anode utilisée est en titane de ruthénium $TiRuO_4$, et une cathode en feutre de graphite. Nous avons donc opté pour ce dernier en raison de sa stabilité électrochimique sur une large

gamme de potentiels, face à une grande diversité de réactifs. Le nettoyage se fait avec de l'acétone pour retirer les résidus susceptibles de créer une couche résistante sur la surface.

2.4.2 Préparation de la solution synthétique

- Dans un bécher de 500 ml verser d'eau distillée.
- Ajouter successivement le Na_2SO_4 , le FeSO_4 puis le méthyle orange dans le bécher.
- Mélanger soigneusement jusqu'à dissolution complète (utiliser un agitateur magnétique).
- Le pH initial est ajusté avec par des solutions 1N de H_2SO_4 et 1N de NaOH jusqu'à ce que le pH atteigne 3.

Et nous mettons dans le tableau suivant les quantités nécessaires pour chaque essai dans une solution de 500ml :

Tableau 2.3 : Réactifs chimiques utilisés.

Produits	Les concentrations
Méthyle orange	10 ppm
FeSO_4	0.2 mM
Na_2SO_4	0.05 M

2.4.3 Les protocoles de modification de la cathode en graphite

Il existe plusieurs types de modifications de la cathode. Nous avons travaillé sur trois types distincts, et pour chacun d'eux, les méthodes de préparation de la cathode sont suivantes :

Modification hydro-thermique :

➤ Préparation d'électrode GF-Mod1 :

La modification du feutre de graphite (GF) a été effectuée en suivant une procédure adaptée des travaux de Qi et al. (2022) [78]. Tout d'abord, le GF brut a été nettoyé successivement avec de l'acétone, puis avec de l'eau distillée. Le GF ainsi nettoyé a ensuite été séché à 60°C pendant 24 heures. Par la suite, le GF propre a été imprégné par immersion dans une solution aqueuse de persulfate d'ammonium (0,25 M) pendant 20 minutes. Le matériau imprégné a été transféré dans un autoclave revêtu de Téflon et chauffé à 180°C pour un traitement hydrothermique. Enfin, après ce traitement, le GF a été séché de nouveau pendant 24 heures dans une étuve [78], permettant ainsi d'obtenir le feutre de graphite modifié hydro-thermiquement (GF-Mod1).

Les modifications chimiques :

➤ Préparation d'électrode GF-Mod2 :

La modification du feutre de graphite (GF) a été effectuée en suivant une procédure adaptée des travaux de Zhou et al. (2014) [79]. Le feutre de graphite commercial a été dégraissé dans un bain à ultrasons avec de l'acétone et de l'eau distillée, puis séché à 80 °C pendant 24 h, puis chauffé à 150 °C pendant 2 h. Le feutre de graphite prétraité a été immergé séparément dans de solution réactive d'éthanol. Après un reflux à 60 °C pendant 6 h au bain-marie, les feutres de graphite ont été chauffés dans la coupelle en verre fournie à 150 °C pendant 2 h respectivement [79], permettant ainsi d'obtenir le feutre de graphite modifié chimiquement (GF-Mod2).

➤ Préparation d'électrode GF-Mod3 :

La modification du feutre de graphite (GF) a été effectuée en suivant une procédure adaptée des travaux de Lai et al (2020) [80]. Le prétraitement du GF a été effectué par ultrason avec de l'alcool éthylique absolu pendant 1,5 h puis rincé à l'eau distillée, finalement séché à 50 °C pendant 18 h. puis placé dans un bain à ultrasons avec une solution de NaOH 0,5 M pendant 1 h, suivi d'une évaporation de l'eau jusqu'à ce que le GF soit sec. Le GF recouvert de poudre de NaOH a ensuite été placé dans un four à moufle à 400°C pendant 30 min. Enfin, les GF modifiés ont été nettoyés avec de l'eau déminéralisée et placés dans une étuve à 50 °C pendant 18 h [80], pour d'obtenir le feutre de graphite modifié chimiquement (GF-Mod3).

➤ Préparation d'électrode GF-Mod4 :

La modification du feutre de graphite (GF) a été effectuée en suivant un procédé adapté des travaux Bin Ou et al (2019) [81]. Le graphite a été lavé dans un bain à ultrason avec de l'alcool éthylique et de l'eau ultra pure, puis séché dans une étuve sous vide à 60 °C pendant 24 h. Le feutre de graphite prétraité a été placé dans une solution concentrée de H₂SO₄, NaNO₃, KMnO₄, et H₂O. Le mélange bleu foncé a été refroidi à 25 °C pendant 4h. 400 ml d'H₂O ont été ajoutés au mélange et chauffés à 95 °C pendant 30 min [81]. Le mélange a été soigneusement dilué et lavé à l'eau ultra pure jusqu'à ce que le pH de l'eau de rinçage soit neutre. Les produits ont été séchés à l'étuve à 45 °C pendant 24 h. Enfin, on obtient le feutre de graphite modifié chimiquement (GF-Mod4).

Modification électrochimique :

➤ Préparation d'électrode GF-Mod5 :

La modification du feutre de graphite (GF) a été effectuée en suivant un procédé adapté des travaux Qian et al (2023) [82]. Le graphite ($d=0.7\text{cm}$ et $h=9.7\text{cm}$) a été lavé dans un ultrason avec acétone et l'eau distillée et puis utilisé comme matériau d'électrode et électro-déposé dans une 250ml d'une solution de sulfate de cobalt 10mM à une intensité du courant de 4 mA/cm^2 pendant 4 min. Ensuite le GF a été lavé avec l'eau distillée et l'éthanol et séché dans l'étuve 24h [82]. Permettant d'obtenir le feutre de graphite modifié électro-chimiquement (GF-Mod5).

Le GF modifié a été désigné par GF-mod5.



Figure 2.7 : Montage de l'électrodéposition d'électrode de travail en GF par le cobalt.

2.4.1 Démarches expérimentales

Le dispositif expérimental utilisé pour le procédé PEF est constitué d'un bécher de 500 mL, dans lequel sont immergées deux électrodes :

- Une cathode en graphite feutre (GF), matériau couramment utilisé pour sa conductivité et sa surface spécifique élevée.
- Une anode en Ti/RuO_2 , choisie pour sa stabilité électrochimique et sa bonne activité catalytique.
- La distance inter-électrodes est fixée à 1,6 mm, afin de minimiser la résistance ohmique et favoriser l'efficacité du transfert d'électrons.
- Un générateur alimente les électrodes, tandis qu'un multimètre permet de surveiller la tension et l'intensité appliquées.

- Le système est complété par une lampe UV-A, positionnée de manière à éclairer directement le réacteur, ce qui permet l'activation des espèces réactives générées pendant le traitement.
- Une pompe à air fournissant un débit de 3 L/min assure une aération continue du milieu réactionnel, favorisant la dissolution de l'oxygène, indispensable à la formation des radicaux hydroxyles dans le mécanisme Fenton.
- Le réacteur est maintenu en place par un support, et l'homogénéité du mélange est assurée par un agitateur magnétique fonctionnant à une vitesse constante.
- Un chronomètre est utilisé pour contrôler le temps de traitement.
- Les échantillons préparés ont ensuite été destinés à une analyse à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

Puis le pourcentage de décoloration a été calculé selon la formule ci-dessous :

Avec :
$$R(\%) = [(C_0 - C) / C_0] \times 100$$

C_i : concentration initiale (mg/L)

C_f : Concentration finale (mg/L)

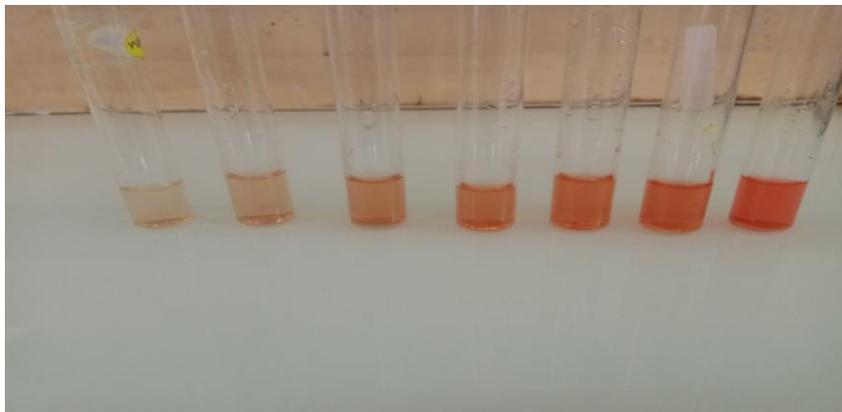


Figure 2.8 : Evolution de la couleur des échantillons prélevés

2.5 Méthode d'analyse

2.5.1 Spectroscopie UV-Visible

L'absorbance ou la densité optique d'un composé chimique en solution est quantifiée par la spectrophotométrie UV-vis, une technique analytique. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière en respectant les limites de la proportionnalité.



Figure 2.9 : Spectrophotomètre Ultraviolet-visible.

2.5.2 Détermination de la concentration de méthyle orange

La concentration de méthyle orange est déterminée par la méthode UV-vis. Une série des solutions files sont préparées en pipetant des volumes de 2.5, 5, 7.5, et 10 ml d'une solution mère de méthyle orange (100ppm) dans des fioles de 50ml et compléter jusqu'à le traie de jauge.

La courbe d'étalonnage est représentée dans la figure suivante :

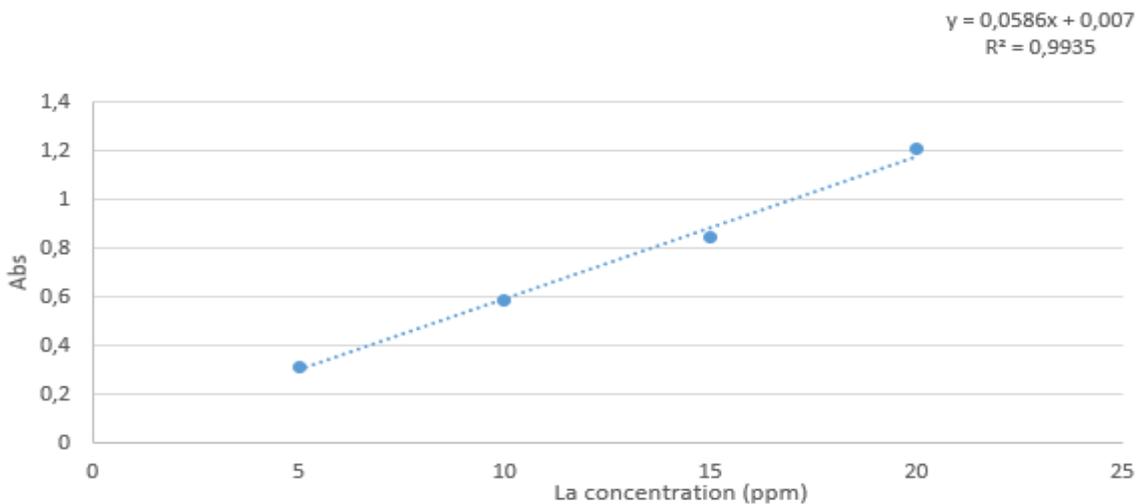


Figure 2.10 : courbe d'étalonnage de méthyle orange à 465 nm.

CHAPITRE 3 :
RESULTATS ET
DISCUSSION

3.1 Introduction

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'effet de modification de feutre de graphite sur l'efficacité épuratrice du procédé photo-électro-Fenton en utilisant une lampe UV-A. Dans cette optique, notre travail consiste à étudier la dégradation de méthyle orange.

L'étude est faite sur une solution synthétique afin d'étudier l'effet des paramètres les plus influents intervenant dans ce procédé à savoir : la nature des électrodes, le pH initial, l'intensité du courant et la concentration de catalyseur.

Ce chapitre exposera les principaux résultats obtenus au cours de l'étude expérimentale.

3.2 Modification hydro-thermique

Les courbes sur la (figure 3.1) montrent l'évolution du rapport C/C_0 (concentration relative du colorant) en fonction du temps pour deux procédés : photo-électro-Fenton et électro-Fenton, cela nous permettra de comparer deux types de cathodes : non modifiée et le graphite modifié hydro-thermiquement.

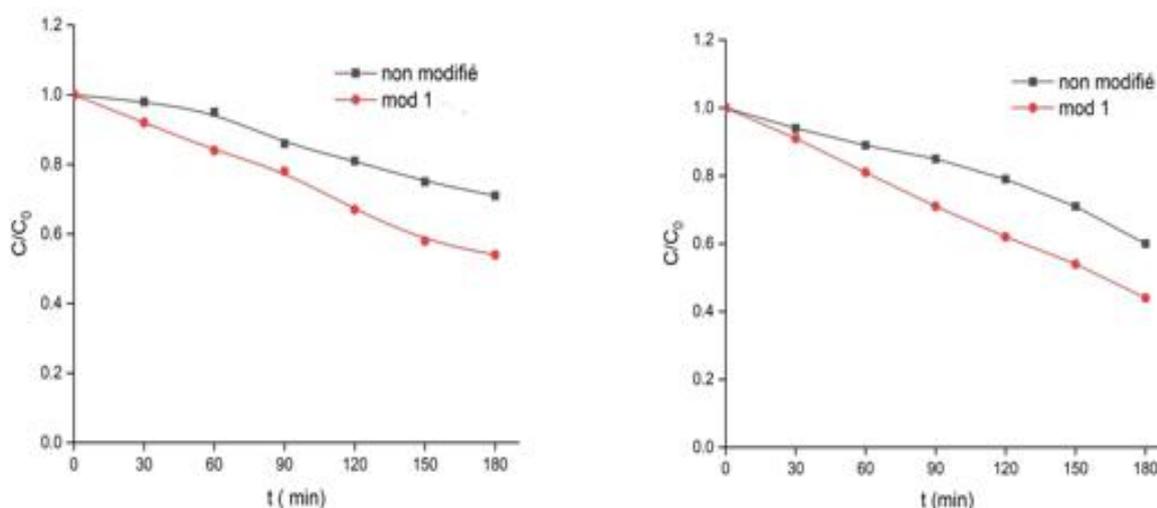


Figure 3.1 : Comparaison entre le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton sur le GF modifié (mod 1) et non modifié ; pH =3 ; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$; $[MO] = 10 \text{ ppm}$; $I = 50 \text{ mA}$.

Les résultats ont indiqué qu'une électrode en feutre de graphite brut était capable de décomposer jusqu'à 39 % de MO dans un procédé d'électro Fenton en 180 minutes, tandis que l'électrode traitée hydro thermiquement atteignait un rendement d'élimination de 46.2 %. On peut aussi observer dans le même graphe que le procédé PEF développé a montré une capacité

de dégradation supérieure à celle des autres procédés. Après 3 heures de traitement, le taux d'élimination du MO a atteint 39 % avec le procédé PEF, contre 56.28 % avec la cathode modifiée. La modification hydro-thermique du feutre de GF à l'aide du persulfate d'ammonium (agent oxydant) permet de produire des groupes fonctionnels oxygénés (comme $-OH$, $-COOH$) sur la surface de graphite. Cela améliore la mouillabilité, l'activité électro-catalytique et la génération de H_2O_2 , ce qui favorise la réaction de Fenton. En conséquence, le GF modifié (GF-mod1) permet une production plus efficace de radicaux et donc une bonne dégradation du MO.

3.3 Les modifications chimiques

Les deux graphes sur la figure 3.2 montrent l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps pour deux procédés : EF et PEF, en comparant une cathode de graphite non modifiée et une cathode modifiée (GF- mod 2) pour le cas de modification chimique.

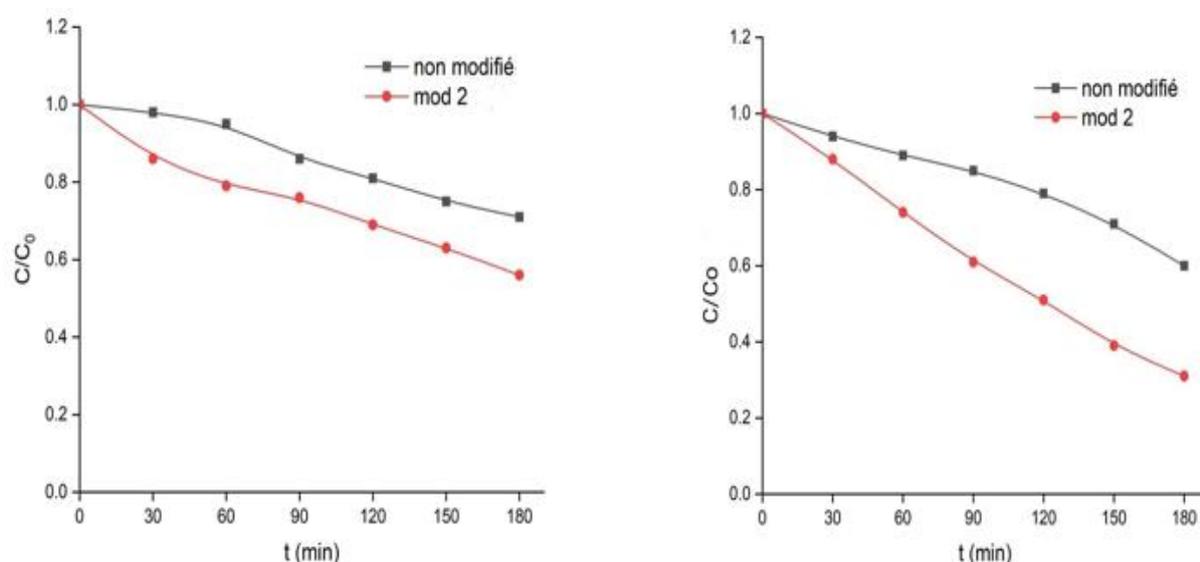


Figure 3.2 : Comparaison entre le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton sur le GF modifié (mod 2) et non modifié ; pH =3 ; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$; $[MO] = 10 \text{ ppm}$; $I = 50 \text{ mA}$.

Les taux d'élimination de cette modification par le procédé EF et le procédé PEF étaient de 44.36% et 68.65% respectivement après 3h, tandis que le graphite non modifié était de 29% et 39% à la même période. Cela confirme que la présence de la lumière dans le procédé PEF permet une activation photochimique supplémentaire, améliorant encore la production de radicaux OH^\bullet , alors la dégradation efficace de MO. Une méthode simple avec un réactif chimique peu coûteux, l'éthanol a été utilisé pour modifier le feutre de graphite en tant que cathode pour le procédé EF, l'électrode modifiée a entraîné une augmentation significative de

production de H_2O_2 et une amélioration de l'efficacité de la dégradation du MO. La modification chimique est un moyen efficace d'améliorer l'activité électrochimique des électrodes carbonées en modifiant leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques de surface de GF. Zhou et al (2014) [79] ont travaillé sur le procédé EF en utilisant des cathodes modifiées similaire à notre cathode GF-mod2. Le taux de dégradation de p-nitrophenol a atteint 51,4%, soit plus de 2 fois celui d'origine [79].

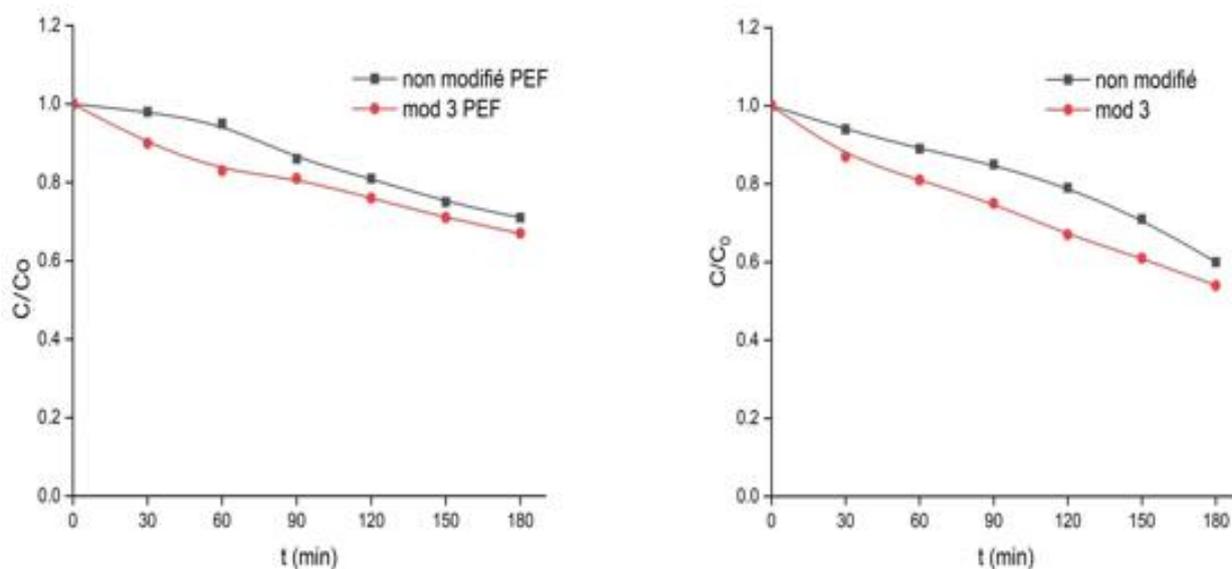


Figure 3.3 : Comparaison entre le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton sur le GF modifié (mod 3) et non modifié ; pH =3 ; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$; $[MO] = 10 \text{ ppm}$; $I = 50 \text{ mA}$.

La figure 3.3 présente les résultats de l'étude de l'efficacité de traitement de colorant par EF et PEF en utilisant une seconde modification chimique. L'efficacité de la dégradation du MO dans le système électro-Fenton avec la cathode GF pouvait augmenter à 33.42 % en 3h, tandis que celle de la cathode GF brute était de 29 %. Après la dégradation de MO par une modification chimique. Les performances des systèmes PEF ont été améliorées de manière significative, et les efficacités de dégradation ont atteint de 39 à 45 % dans les deux cas. Les résultats ont montré que la modification avec NaOH a amélioré l'efficacité de dégradation de colorant du feutre de graphite en augmentant la capacité de réduction de l'oxygène et le taux de production de radicaux hydroxyles.

Ces résultats sont identiques avec les résultats des travaux de Lai et al [80], pour qui le taux d'élimination de l'oxytétracycline (OTC) était de 83,18 % après 120 minutes de traitement par le procédé électro-Fenton. Les essais ont été réalisés à $5,17 \text{ mA cm}^2$ et une concentration initiale d'OTC était de 22, 44 et $66 \mu\text{M}$ et un pH initial de 3 [80].

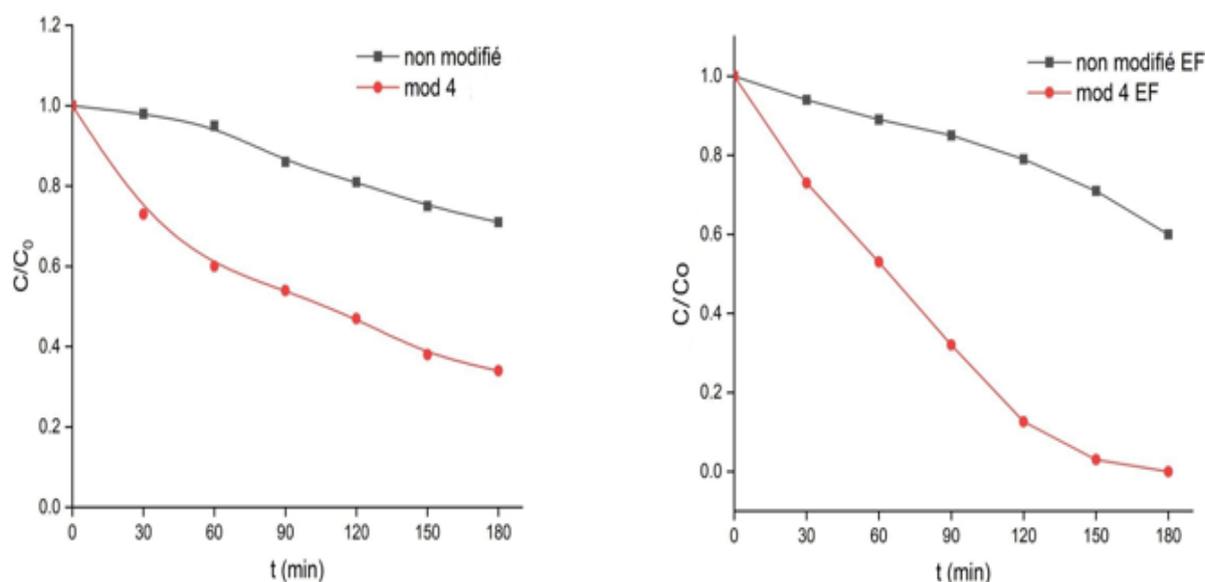


Figure 3.4 : Comparaison entre le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton sur le GF modifié (mod 4) et non modifié ; pH =3 ; $[Fe^{2+}] = 0.2$ mM ; $[Na_2SO_4] = 0.05$ M ; $[MO] = 10$ ppm ; $I = 50$ mA.

La figure 3.4 présente les résultats de la dégradation par EF et PEF en utilisant une troisième cathode modifiée chimiquement. De la figure 3.4, elle a été établi que le procédé PEF plus efficace que électro-fenton à des taux d'élimination 29 % et 39% sont atteints respectivement sans modification, et avec des rendements favorables par une modification chimique sur les deux procédés atteint 65% et 100 % de dégradation après presque 180 min de taux d'élimination. Les résultats ont révélé que la cathode GF modifiée avait amélioré l'électro-génération de peroxyde d'hydrogène dans l'EF et le PEF et avaient contribué à des efficacités de dégradation de MO. La cathode GF-mod4 a montré de performances élevées d'élimination pour une application potentielle dans le traitement des eaux usées industrielles contenant des polluants organiques récalcitrants par les deux procédés. Si on compare ces résultats avec les résultats obtenus par Bin Ou et al (2019) [81]. Ces derniers ont suivi la même méthode de préparation mais le polluant était différent. Dans leur travail, la minéralisation de l'aniline était presque totale (élimination de 97 % du COT) après 360 minutes de traitement dans le procédé EF [81].

3.4 La modification électrochimique

Les deux graphes sur (la figure 3.5) comparent l'évolution de la concentration C_0/C du colorant MO en fonction du temps.

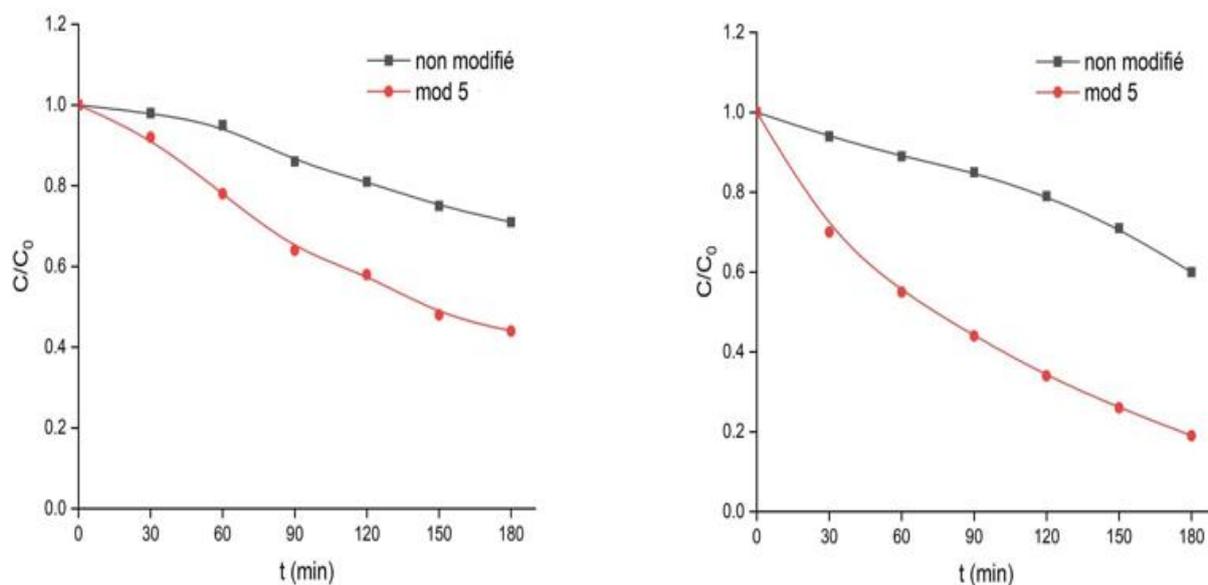


Figure 3.5 : Comparaison entre le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton sur le GF modifié (mod 5) et non modifié : pH =3 ; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$; $[MO] = 10 \text{ ppm}$; $I = 50 \text{ mA}$.

Les résultats montrant que la dégradation de MO par le procédé EF est 29% ,56.14% dans les cathodes non modifié et modifié respectivement. Et on observe que lorsque la source UV-A est appliquée à la EC+ H₂O₂ une amélioration sensible de la dégradation de MO à bonne rendement 39 à 80.5%, généré par la présence de lumière UV-A qui est être plus puissant.

Le traitement électrochimique via électrodéposition de cobalt améliore les propriétés catalytiques du feutre de graphite. La figure 3.5 présente l'effet de cette modification sur l'efficacité du traitement du MO. Le cobalt est reconnu pour sa grande facilité d'utilisation et il est considéré comme l'un des catalyseurs métalliques parmi les plus performants qui favorise la réduction de l'oxygène en H₂O₂, molécule clé du procédé Fenton. Il peut également accélérer la régénération du Fe²⁺ à partir du Fe³⁺, assurant une production continue de radicaux OH[•]. L'oxyde de cobalt a été chargé avec succès sur le feutre de graphite par électrodéposition-calcination. Le catalyseur Co/GF a montré une bonne activité à la surface de la cathode. Les principales espèces actives pour la dégradation de l'oxyde de cobalt étaient principalement OH[•].

Qin et al (2023) [82], ont utilisé la modification électrochimique de la surface du feutre de graphite. La cathode obtenue a été dénommée Co/CF. Les auteurs ont pu dégrader 71,1 % d'acide d'orange 7 (les conditions : pH neutre et l'intensité de courant égal 4mA/cm²) et le taux de

dégradation est revenu à 87,8 % après une nouvelle calcination avec la même méthode électrochimique de modification de cathode [82].

3.5 Effet des paramètres opératoires

L'étude des paramètres opératoires les plus influençant (pH initial, intensité de courant, concentration du catalyseur Fe^{2+}) a été faite sur la cathode modifiée électrochimiquement vu sa stabilité prouvée selon plusieurs études antérieures.

3.5.1 Effet de pH

Nous avons présenté sur (la Figure 3.7), l'histogramme qui montre le rendement (% R) en fonction du pH pour deux types de graphite : non modifié et modifié.

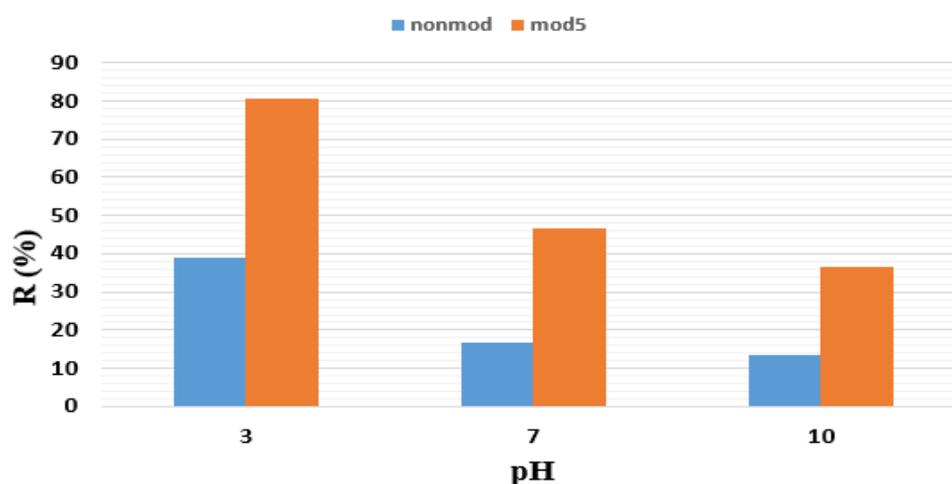


Figure 3.6 : Effet de pH entre le GF non modifié et modifié (mod 5) ; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$; $[\text{MO}] = 10 \text{ ppm}$; $I = 50 \text{ mA}$.

Le graphite modifié utilisé à pH 3 atteint un rendement d'environ 80,5 %, donc il est supérieur au graphite non modifié est 39%. Cela montre que la modification du graphite améliore son efficacité en milieu acide. Le rendement du graphite modifié à pH 7 est 46.67 %, contre 16.66 % pour le non modifié. L'amélioration due à la modification est toujours présente, mais marquée qu'à pH = 3. Le rendement diminue pour les deux types de graphite à pH 10, le graphite modifié reste plus performant (36.72 %) que le non modifié (13.45 %), bien que l'écart soit moins important qu'en conditions acides.

On observe que la meilleure efficacité d'élimination est enregistrée à pH acide, en particulier à un pH de 3 avec les deux types d'électrode modifiée et non modifiée, avec une efficacité d'élimination de 80,5 ; 39 % respectivement. Ceci est principalement dû à la disponibilité

maximale du catalyseur Fe^{2+} homogène nécessaire au procédé photo-électro-Fenton en milieu acide. De plus, à ce pH, H_2O_2 est plus stable qu'à d'autres pH. De plus, le radical hydroxyle présente un potentiel redox plus élevé à pH acide qu'à d'autres pH.

La figure précédant montre également qu'une augmentation du pH initial à 7 entraîne une dégradation de MO 16,66 % dans le feutre de graphite non modifiée et le modifiée d'environ 46,67%. Une augmentation supplémentaire du pH de la solution initiale à 10 entraîne une baisse de l'élimination de MO, l'efficacité correspondante n'étant que de 13,45 % et 36,72%.

3.5.2 Effet de l'intensité du courant

L'histogramme sur la figure 3.8 montre l'évolution du rendement (% R) en fonction de l'intensité de courant (I en mA) pour le graphite non modifié et le graphite modifié.

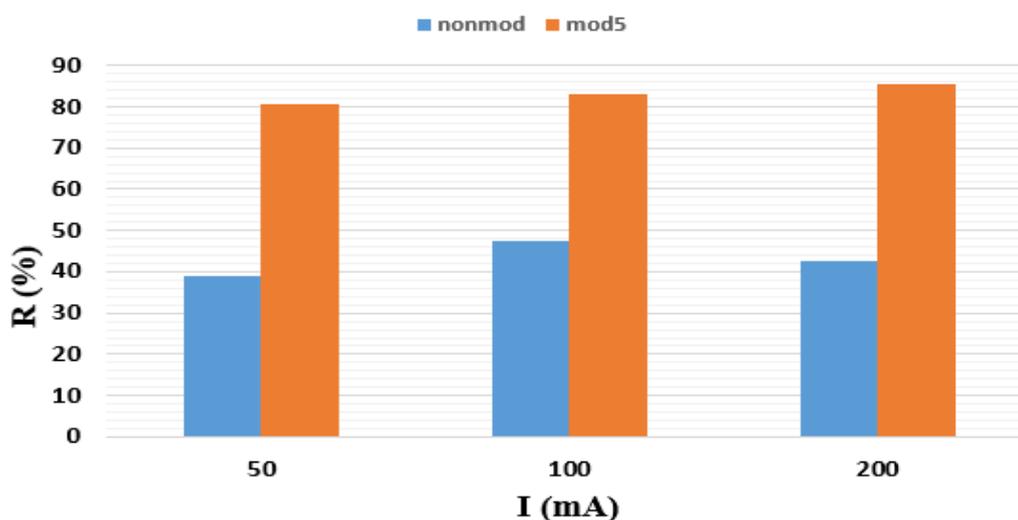


Figure 3.7 : Effet de l'intensité de courant entre le GF non modifié et modifié (mod 5) ; pH = 3 ; $[Fe^{2+}] = 0.2$ mM ; $[Na_2SO_4] = 0.05$ M ; $[MO] = 10$ ppm.

Afin d'examiner l'effet du courant sur la dégradation de Méthyle orange (MO) par le procédé photo-électro Fenton, des expériences ont été menées à différentes valeurs de courant (50 ; 100 et 200 mA). et différentes électrodes. Les résultats sont présentés à la figure 3.8. On observe que l'augmentation du courant de 50 à 200 mA entraîne une augmentation du rendement de dégradation de 39 à 47,41 %, dans le feutre de graphite non modifiée, et de 50 à 200 mA d'environ 80.5 à 85.64 % dans la cathode modifiée. Probablement due à l'augmentation de la production électrolytique de H_2O_2 , ce qui entraîne une augmentation de la quantité de radicaux hydroxyles. Cependant, une augmentation supplémentaire du courant à 100 mA entraîne une diminution de la dégradation de MO, avec une élimination de 42,72 %.

À 50 mA, le rendement d'élimination du colorant est d'environ 39 % pour le graphite non modifié, contre 80.51 % pour le graphite modifié. Le graphite modifié montre une efficacité nettement supérieure à faible intensité. À 100 mA, le rendement obtenu en utilisant du graphite non modifié augmente légèrement 42.72 %, Le rendement du graphite modifié est aussi en légère hausse 83.12 %. Cela indique que l'augmentation de l'intensité de courant améliore un peu les performances des deux matériaux, surtout du modifié. À 200 mA, le rendement du graphite non modifié atteint 47.41 %, tandis que le modifié atteint près de 85,64 %, le graphite modifié reste largement plus performant, même à forte intensité de courant.

Pour calculer l'énergie de consommation, nous utilisons la formule : $E = P \times t$

Sachant que : E : Energie en (watt heures)

P : Puissance (en watts)

t : temps (en heures)

Et la puissance est calculée par : $P = U \times I$

Tel que : U : Tension (en volts)

I : Intensité (en ampère)

Tableau 3.1 : Les énergies de consommation pour différents intensités de courants.

L'intensité du courant	50 mM	100 mM	200 Mm
L'énergie de consommation (graphite non modifié)	0.44 Wh	0.96 Wh	3.24 Wh
L'énergie de consommation (graphite modifié)	0.45 Wh	1.11 Wh	4.41 Wh

3.5.3 Effet de concentration de fer ferreux [Fe²⁺]

L'histogramme sur la figure 3.7 présente le rendement (% R) en fonction de la concentration de fer ferreux $[Fe^{2+}]$ pour le graphite non modifié et modifié.

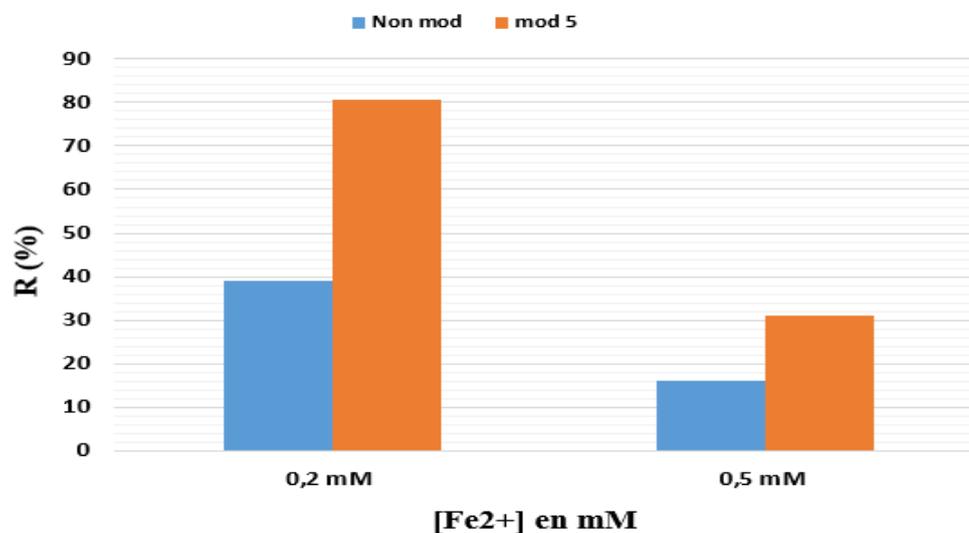


Figure 3.8 : Effet de la concentration de Fe^{2+} entre le GF non modifié et modifié (mod 5) ; pH =3 ; $[Na_2SO_4]=0.05$ M ; $[MO]=10$ ppm ; I=50 mA.

À une concentration de 0,2 mM, on remarque que le rendement du graphite modifié atteint environ 80 %, contre environ 40 % pour le graphite non modifié. Cela indique une grande amélioration de l'efficacité après modification à faible concentration de Fe^{2+} . À une concentration de 0,5 mM, on remarque que le rendement diminue pour les deux types de graphite. Le graphite modifié reste plus efficace 31.69 % que le non modifié 16 %, mais la différence est moins marquée qu'à 0,2 mM. On peut conclure que l'augmentation de la concentration en Fe^{2+} réduit le taux de dégradation. La concentration en Fe^{2+} est plus élevée, la quantité de radicaux OH^{\cdot} disponibles pour oxyder la matière organique diminue, probablement en raison de la saturation des sites actifs ou d'un effet d'inhibition.

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans le domaine du traitement des eaux usées, le procédé PEF s'avère efficace pour l'élimination d'un grand nombre de polluants organiques. Ils peuvent être mis en œuvre comme traitement unique (minéralisation totale, formation de produits moins ou non toxiques) ou comme un traitement associé (post po prétraitement).

L'étude a démontré que, pour toutes les modifications envisagées, le procédé photo-électro-Fenton offre une efficacité supérieure par rapport au procédé électro-Fenton. Cela indique que l'utilisation de la lumière UV-A a amélioré l'élimination du polluant organique (le méthyle orang).

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de différentes modifications de cathodes en feutre de graphite sur la performance globale de ce procédé.

Les résultats obtenus montrent que les modifications, chimiques, hydro thermiques et électrochimiques, améliorent significativement la production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), conduisant ainsi à la génération de radicaux hydroxyles et par conséquent, une meilleure efficacité de dégradation du méthyle orange.

L'efficacité d'élimination du MO par le procédé PEF dépend du type de modification apportée à la cathode. Les modifications chimiques apportent une nette amélioration par rapport à l'électrode brute. La modification hygrothermique, bien qu'utile, reste la moins performante dans ce contexte. Par la modification électrochimique, on atteint des taux d'élimination très appréciables. En effet, parmi les différentes modifications testées la modification électrochimique a donné des résultats très prometteurs, atteignant un taux de dégradation de 80,51 % en trois heures en milieu acide soit près de deux fois supérieur à celui du feutre de graphite brut.

Par ailleurs, des expériences ont été réalisées pour optimiser le procédé photo-électro-Fenton en étudiant l'effet du pH, intensité de courant et de la concentration du catalyseur. Ainsi, à un pH 3 l'efficacité atteint (81,51%) par rapport le pH 7 (46.67%) et suivi le pH 10 (36,72). L'amélioration de l'efficacité à 85.64% avec l'augmentation du l'intensité du courant (200mA) a été remarquée, par contre que l'efficacité et les quantités de radicaux diminue lorsque la concentration de Fe^{2+} est augmentée.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude confirme que l'optimisation des matériaux cathodique est une voie très intéressante pour améliorer la performance des procédés d'oxydation électrochimique avancée tel que le photo-électro-Fenton.

Les perspectives futures incluent l'utilisation de l'énergie à faible courant qui est l'énergie solaire pour des raisons économiques et de réduction des coûts aussi l'exploration de matériaux composites et l'étude de la stabilité et la reproductibilité à long terme des électrodes modifiées, ainsi que l'application du procédé à des eaux usées réelles et plus complexes.

Références bibliographiques

- [1] COMTET-MARRE, S., MOSONI, P., PEYRET, P, « Effets des polluants environnementaux et alimentaires sur le microbiote intestinal », Cahiers de nutrition et de diététique, Vol 55 - N° 5 - octobre 2020, P. 213-262
- [2] MEROUANI, « Conception d'un procédé photo-électro-Fenton pour le traitement des effluents riches en H₂O₂ », mémoire de master, usdb, blida, 2019.
- [3] AKNOUN, « Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé Electro/Fe³⁺/PDS en présence d'une anode en feutre de carbone et d'une cathode en acier : Faisabilité du couplage de l'Electro/Fe³⁺ /PDS au traitement biologique », mémoire de master, université de A. Mira-Bejaia, 2016.
- [4] AL ARBI, A., « Etude du traitement des rejets de l'industrie pharmaceutique par un procédé photo-électro-Fenton », mémoire de mater , usdb, 2019
- [5] YATOUI, S., « Elimination de la pollution organique généré par le Processus PV par un procédé photo-électro-Fenton », mémoire de master, usthb, 2016.
- [6] DJILALI, M., « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », Thèse de doctorat, l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2011.
- [7] BARA, M., BENNOURI, S., « Etude et conception d'un suiveur solaire pour application photovoltaïque », mémoire de master, Université Abdelhafid Boussouf, Mila, 2020.
- [8] SOPAJ., JINLONG L., JONJH K., DING L., « Effect of cathode material on electro-Fenton process efficiency for electrocatalytic mineralization of the antibiotic sulfamethazine », Chemical engineering journal , Vol 384, 15 March 2020, 123249.
- [9] FORGACS, E., CSERHATI, T., OROS, G., « Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review », Environment International, vol. 30, (2004), 953-971.
- [10] ZHENHU, H., HUI, C., FENG, J., SHOUJUN, Y., « Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root », Journal of Hazardous Materials, vol. 173, 2010, p. 292-3297.
- [11] IBOUKHOULEF - BEKDA, « Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancé basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu) », Thèses de doctorat, 2014.

[12] HAMMAMI, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse doctorat, Université de paris, 2008.

[13] MERRAH. Y., «Etude de l'élimination des fluorures des rejets de l'industrie de Silicium par électrocoagulation-électroflottation avec des électrodes en fer en mode discontinu », memoire de master , Université de Blida 2011.

[14] FENG, « developmet of high performance of different advanced electrochemical wastewater treatment system », J. Hazard. Mater, vol. B103, (2003), 65-78.

[15] AMINOT, Y., « Etude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV », pour obtenir le Grade de docteur : chimie analytique et environnement, l'université Bordeaux1 , 2013.

[16] DJAROUM, A., « Photo dégradation catalytique d'un produit pharmaceutique », Université Badis Ibn Abdelhamid Mostaganem, 2020.

[17] MERZOUG, N., « Application des tiges de darres dans l'adsorption de polluants organique », Mémoire de Magister, page 19. Université Souk Ahras 2014.

[18] SADOU, D., « Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries », Université de Grenoble, 2014.

[19] AMINOT, Y., « Etude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV », Thèse de doctorat, l'université Bordeaux1, 2013.

[20] MEROUANE, NIAF, « Conception d'un procédé photo-électro-Fenton pour le traitement des effluents riches en H₂O₂ », Université de Saad Dahleb Blida, 2019.

[21] DAHMANI, CHAABANE, « Conception d'un procédé Fenton électrochimique pour l'épuration des effluents industriels », Université de Saad Dahleb Blida, 2020.

[22] ZAWLOTZKI GUIVARCH, E., « traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique avancée électro- Fenton », Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de Marne-la-vallée, 24 septembre 2004.

[23] ZIDANI, L., « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d’autres procédés d’oxydation avancés (POA) », Thèse pour obtenir le grade de Magister de l’Université de Batna, 2009.

[24] OSNICK, J., « Etude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d’effluents pollués », Thèse pour obtenir le grade de docteur de l’institut national des sciences, Lyon, France, 2009.

[25] MAHMOODI, N.M., ARAMI, M., NARGESS, Y.L. ET NOOSHIN, S.T., « Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst », Chemical Engineering Journal, vol. 112, (2005), 191-196.

[26] ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOL, A. ET MAROTTA, R., « Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery », Catal. Today, vol. 53, (1999), 51-59.

[27] ZAVISKA, F., « Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électronique », Grade de philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de l’eau, Université du Québec, Canada.

[28] TRABELSI, S., « Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d’Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne “Jebel Chakir” », thèse de doctorat, université de Carthage, 2012.

[29] INERIS, « Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Diclofenac », thèse de doctorat, 2011. université de France.

[30] HAAG, W.R. ET YAO, C.C.D., « Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants », Environ. Sci. Technol., vol. 26, (1992), 1005.

[31] ZAVISKA, F., DROGUI, P., MERCIER, G. ET BLAIS, J.F., « Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires », Revue des sciences de l’eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 4, 2009.

[32] BOUKHALFA, « Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile : Elimination du diclofénac », Thèse de magistère, Université Ferhat Abbas-Setif, 2014.

- [33] DIHEM, « Etude de l'efficacité de l'oxydation fenton pour l'élimination de diclofénac en solution aqueuse », Université Mohamed Khider –Biskra, 2019.
- [34] VENKATADRI, R., PETERS, R.W., « Chemical oxidation technologies : Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis », *Hazard, Waste Hazard.Mater.*, vol. 10, (1993), 107-131.
- [35] 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.*, vol. 22, (1998), 263-268.
- [36] 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*, vol. 55, (2004), 715-723.
- [37] WANG, J.L. ET XU, L.J., « Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 42, 2012, 251–325.
- [38] JIANG, L., MAO, X., « Degradation of Phenol containing wastewater using an improved electro Fenton Process », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, (2012), 4078-4088.
- [39] CHU, W., KWAN, C.Y., CHAN, K.H., « A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation », *J. Hazrd. Mat.*, vol. 121, (2005), 119-126.
- [40] FAHEM, A.S., « Treatment of petroleum refinery wastewater by electro-Fenton process using porous graphite electrodes », *Egypt. J. Chem.*, vol. 63, n° 12, (2020), 4805-4819.
- [41] OYE, B., DIENG, M.M., BRILLAS, E., « Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectrofenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid », *J. electroanal. Chem.*, vol. 557, (2003), 135-146.
- [42] OTURAN, M.A., PINSON, J., « Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO• radicals », *New J. Chem.*, vol. 16, (1992), 705-710.
- [43] WANG, A., BELTRAN-HEREDIA, J., TORREGROSA, J., DOMINGUEZ, J.R. ET PERES, J.A., « Comparison of the degradation of 4-hydroxybenzoic acid in aqueous solutions by several oxidation processes », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, (2001), 351-359.

- [44] BRILLAS, E., BASTIDA, R.M., LOSA, E., CASADO, J., « Electrochemical destruction of aniline and 4-chloraniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-Fed cathode », J. Electrochem. Soc., vol. 142, n° 6, (1995), 1733-1741.
- [45] ALEKSANDROVA VELICHKOVA, F., « Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques », doctorat de l'université de Toulouse, 2014.
- [46] BOUAFIA CHERGUI, S., « Dégradation des colorants textiles par procédé d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse en cotutelle, Université Paris-Est (France) et Saad Dahlab (Algérie), (2010).
- [47] ODVORICA, F.I., « Electro-Fenton process. Influence of the electrode materials », University of Prishtina, page 21.
- [48] ENRIC BRILLAS DIRIH BRILLAS, E., « Solar photoelectro-Fenton: A very effective and cost-efficient electrochemical advanced oxidation process for the removal of organic pollutants from synthetic and real wastewaters », Université de Barcelone, 2023.
- [49] TOPAL, S., ODUNCU, E. ET OGUTVEREN, U.K., « Treatment of Tissue Paper Wastewater: Application of Electro-Fenton Method », International Journal of Environmental Science and Development, vol. 6, n° 6, (June 2015).
- [50] WANG, T.C., HU, L.J., CHOU, L.W., KUO, M.Y., « Removal of colour from real dyeing wastewater by Electro – Fenton technology using three – dimensional graphite cathode », Journal of Hazardous material, vol. 152, (2008), 601–606.
- [51] UN, T.U., TOPAL, S., ODUNCU, E., OGUTVEREN, U.K., « Treatment of Tissue Paper Wastewater: Application of Electro – Fenton Method », International Journal of Environmental Science and Development, vol. 6, n° 6, (june 2015).
- [52] ANIZZA, M., MEHMET, A., OTURAN, « Degradation of Alizarin Red by electro – Fenton process using graphite – felt cathode », Electrochimica Acta, vol. 56, (2011), 7084–7087.
- [53] ZHANG, H., WANG, Z., LIU, C., GUO, Y., SHAN, M., SUN, L., « Removal of COD from Landfill leachate by and electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process », chemical engineering journal, vol. 250, (2014), 76–82.

- [54] YU, SHENGJUN Y., ZHOUUOA C., HANG LI, « Ultrahigh yield of hydrogen peroxide and effective diclofenac degradation on graphite felt cathode loading with CNT and carbon black: electro-generation mechanism and degradation pathway », journal, (2018), 7-8.
- [55] DE LUNA, M.D.G., VECIANA, M.L., COLADES, J.I., SU, C.C., LU, M.C., « Factors that influence degradation of acetaminophen by Fenton processes », March 2013, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45(2):565–570.
- [56] GANZENKO, O., « Removal of cytostatic drug 5-fluorouracil from water by electro-Fenton process using boron-doped diamond anode », (2016).
- [57] SKOUMAL, M., RODRÍGUEZ, R.M., CABOT, P.L., CENTELLAS, F., GARRIDO, J.A., ARIAS, C., BRILLAS, E., « Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes », Journal of the Mexican Chemical Society 58(3), 2008, 239-255.
- [58] SUN, J., FENG, J., SHI, S.H., PI, Y.Q., SONG, M.K., SHI, Y., « Degradation of the antibiotic sulfamonomethoxine sodium in aqueous solution by photo-Fenton oxidation », article, vol.52,n°74, (2011).
- [59] FAHEM, A.S., ABBAR, A.H., « Treatment of petroleum refinery wastewater by electroFenton process using porous graphite electrodes », Egypt. J. Chem., vol. 63, n° 12, (2020), 4805-4819.
- [60] LEI ZHOU, MINGHUA ZHOUA,B., ZHONGXIN H., ZHAOHENG B., K. GROENEN SERRANOC « Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration », vol. 163, (21 February 2015), 182–189.
- [61] Wei WANG,Y., YANCHUN LI, YAWEI LI, MINGHUA ZHOU, OMOTAYO A. AROTIBA« Preparation and characterization of a novel KOH activated graphitefelt cathode for the electro-Fenton process », article, 2015.
- [62] HONGKAI GUO, JINLONG LIU C., CHUANKUN JIA, « Enhanced H₂O₂ formation and norfloxacin removal by electro-Fenton process using a surface-reconstructed graphite felt cathode: New insight into synergistic mechanism of defective active sites », vol. 220, (2023), 115221.

- [63] ZHOU JING, JIXIAO W., YING T., SONG Z., ZHI N, « New insights into the surface-dependent activity of graphitic felts for the electro-generation of H₂O₂ », vol. 509, (2020), 144875.
- [64] LEGENDE, A., Le matériau carbone, edition Eyrolles, 1992.paris, France.
- [65] BRODIE, B.C., « Sur le poids atomique du graphite », Philosophical Transactions de la Royal Society, Londres, vol. 149, (1859), 249-259.
- [66] ZHAN, Y., ZHANG, G., « Friction and wear behavior of copper matrix composites reinforced with SiC and graphite particles », Tribology Letters, vol. 17, (2004), 91-98.
- [67] GONZÁLEZ-GARCÍA, J., BONETE, P., EXPÓSITO, E., MONTIEL, V., ALDAZ, A. ET TORREGROSA-MACIÁ, R., « Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties », J. Mater. Chem., vol. 9, (1999), 419-426.
- [68] BENFOUGHAL, « étude comparative du comportement tribothermique des contacts électrodynamique secs cuivre-graphite et graphite-graphite », thèse de doctorat, 2020,6-12. Université Frères Mentouri - Constantine 1.
- [69] ZHANG, L., SHAO, Z.G., WANG, X., YU, H., LIU, S. ET YI, B., « The characterization of graphite felt electrode with surface modification for H₂/Br₂ fuel cell »,article, J. Power Sources, vol. 242, (2013), 15-22.
- [70] WALKER, P.L., THROWER, P.A., chemistry and physics of carbon, marcel dekker, new york, 1973.
- [71] OREN, Y., SOFFER, A., « Graphite felt as an efficient porous electrode for impurity removal and recovery of metals », Electrochim. Acta, vol. 28, (1983), 1649-1654.
- [72] AVERBUKH, M., POZIN, A., SUKORIANSKY, S., « Electrolyte pumping optimization in already manufactured vanadium redox battery based on experimentally determined electrical and hydrodynamic losses », J. Energ. Eng-ASCE, vol. 143, (2017), 1-12.
- [73] ELOUETTAR, L., « étude de décoloration du méthyle orange en milieu hétérogène », mémoire de Master, page 17.université de badji mokhtar annaba, juin 2019.
- [74] LAOUNIA, N., « Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré

par la méthode solgel », Université badji mokhtar-annaba, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de Génie des Procédés, Memoire de MAGISTER, 2009.

[75] GIBORY, V., « Etude de la reproductibilité des autoclaves », université Nantes, 2016.

[76] HANNOU, A., « étude et contrôle de température d'un Autoclave à l'aide d'un API », page 13.

[77] KHELFAOUI, A., KHELIFA, B. AZZEDDINE, « Utilisation des ultrasons pour détecter les défauts internes des produits », page 22. Mémoire de master, universite kasdi merbah ouargla

[78] QI, H., REN, W., SHI, X. SUN, Z., « Feutre de graphite modifié hydrothermiquement comme cathode électro-Fenton pour dégradation efficace du diuron : L'accélération de Fe^{2+} régénération et production de H_2O_2 », article, (15 Octobre 2022).

[79] HOU, L., ZHOU, M., HU, Z., BI, Z. GROENEN-SERRANO, K., « Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation », *Electrochimica Acta*, vol. 140, (26 April 2014), 376–383.

[80] LAI, W., XIE, G. DAI, R., « Kinetics and mechanisms of oxytetracycline degradation in an electro-Fenton system with a modified graphite felt cathode », *Environmental Research*, vol. 197, (2020) 111144.

[81] OU, B., JIXIAO W., YING U., SONG Z., ZHI WANG « A highly efficient cathode based on modified graphite felt for aniline dégradation by electro-Fenton », *Chemosphere*, vol. 235, (2019), 49e57.

[82] QIN, Q., ZHANG, J. ET DONG, Y., « Carbon felt supported cobalt oxide: An easily recyclable catalyst for efficient peroxymonosulfate activation », *Materials Letters*, vol. 335, (2023), 133833.